

Das Auftreten latenter Wärmemengen ist ein wichtiges Phänomen von Phasenübergängen. Im vorliegenden Versuch soll die spezifische Verdampfungswärme von Wasser bestimmt werden.

1. Theoretische Grundlagen

1.1 Bestimmung von Wärmemengen (Kalorimetrie)

1.1.1 Allgemeine Grundlagen

Einheiten der Energie sind nach internationaler Übereinkunft

$$1 \text{ J (Joule)} = 1 \text{ W} \cdot \text{s (Wattsekunde)} = 1 \text{ N} \cdot \text{m (Newtonmeter)}$$

Neben diesen wurde früher im Bereich der Wärmelehre die systemfremde Einheit „**Kalorie**“ benutzt, die der Energie entspricht, um 1 g Wasser um 1 K zu erwärmen. Sie ist jetzt durch die Umrechnungsbeziehung $1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$ gegeben.

Wärmemengen werden im Kalorimeter bestimmt. Das sind nach außen wärmeisolierte und mit einer gewissen Menge einer Flüssigkeit 1 (*meist Wasser*) bekannter spezifischer Wärmekapazität c gefüllte Gefäße. Die zu bestimmende Wärmemenge eines beliebig anderen Stoffes 2 ergibt sich aus einer Energiebilanz der im Inneren des Kalorimeters ausgetauschten Anteile. Gibt man einen Körper (*Stoff 2*) mit der Temperatur ϑ_2 in das mit Wasser gefüllte Kalorimeter der Temperatur ϑ_1 , so gibt der Körper bei $\vartheta_2 > \vartheta_1$ eine Wärmemenge ΔQ ab. Ist $\vartheta_2 < \vartheta_1$ so gibt das Wasser eine Wärmemenge ΔQ ab. Beim Aufstellen der Wärmeenergiebilanz wird die Tatsache genutzt, dass die ausgetauschte Wärmemenge ΔQ eine Änderung der Temperatur um $\Delta\vartheta$ des betreffenden Stoffes (*Masse m , spezifische Wärmekapazität c*) bewirkt:

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta\vartheta$$

$$[c] = \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(1)

Um das Kalorimeter näherungsweise als abgeschlossenes System behandeln zu können, wird durch die Konstruktion ein Energieaustausch mit der Umgebung weitgehend vermieden.

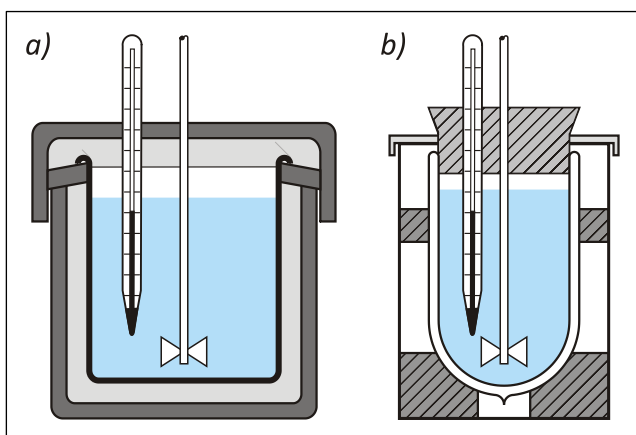


Bild 1: Kalorimeter mit Thermometer und Rührer

Das in diesem Experiment verwendete Kalorimeter (**Bild 1a**) besteht im Inneren aus einem Aluminiumgefäß. Um die Verluste infolge von Wärmeleitung und Konvektion so klein wie möglich zu halten, ist das Kalorimeter komplett mit Styropor isoliert. Die äußere Schicht besteht aus dickem PVC.

Dewargefäße (**Bild 1b**) sind gläserne Vakuumgefäße, deren Innenwänden verspiegelt sind. Sie verhalten sich hinsichtlich der Verluste günstiger als das Experimentalkalorimeter.

In die jeweilige Energiebilanz geht auch die mit dem Kalorimetergefäß und dem apparativen Zubehör (z. B. *Thermometer, Rührer*) ausgetauschte Wärmemenge ein.

Außerdem muss der nicht vollständig unterdrückbare Energieaustausch des Kalorimetersystems mit der weiteren Umgebung berücksichtigt werden.

1.1.2 Wärmekapazität eines Kalorimeters

Die Wärmekapazität K einer Kalorimeteranordnung ist die im Temperaturintervall $\Delta\vartheta$ ausgetauschte Wärmemenge ΔQ dividiert durch $\Delta\vartheta$. Nach Gleichung (1) ist daher

$$K = m \cdot c = \frac{\Delta Q}{\Delta\vartheta} \quad [K] = \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2)$$

Da die Anordnung aus verschiedenen Teilen besteht, ist eine Berechnung der Wärmekapazität schwierig und die experimentelle Bestimmung vorzuziehen. Das Kalorimeter wird mit einer bestimmten Menge warmen Wassers (*Masse m_w , Temperatur ϑ_w*) gefüllt und hierzu eine abgemessene Menge kalten Wassers (*Masse m_k , Temperatur ϑ_k*) gegossen. Nach erfolgtem Wärmeaustausch stellt sich eine Mischungstemperatur ϑ_m ein.

Sieht man zunächst von einer Beteiligung der Umgebung an dem Vorgang ab, so ergibt sich folgende Energiebilanz:

$$Q_{zu} = Q_{ab} + Q_{ab(K)}$$

Das kalte Wasser nimmt die Wärmemenge Q_{zu}

$$Q_{zu} = c_W \cdot m_k \cdot (\vartheta_m - \vartheta_k)$$

auf, während das warme Wasser die Wärmemenge Q_{ab}

$$Q_{ab} = c_W \cdot m_w \cdot (\vartheta_w - \vartheta_m)$$

und die Kalorimeteranordnung die Wärmemenge $Q_{ab(K)}$

$$Q_{ab(K)} = K \cdot (\vartheta_w - \vartheta_m)$$

abgeben. Die geringfügige Temperaturabhängigkeit der spezifische Wärmekapazität des Wassers c_W wird bei der Betrachtung hier vernachlässigt. Es gilt also:

$$(c_W \cdot m_w + K) \cdot (\vartheta_w - \vartheta_m) = c_W \cdot m_k \cdot (\vartheta_m - \vartheta_k)$$

und die Wärmekapazität der Kalorimeteranordnung wird

$$K = c_W \cdot \left(m_k \cdot \frac{\vartheta_m - \vartheta_k}{\vartheta_w - \vartheta_m} - m_w \right) \quad (3)$$

Bei den Messungen ist der Wärmeaustausch mit der Umgebung des Kalorimeters trotz aller Vorkehrungen unvermeidlich.

Da der Mischvorgang eine endliche Zeit beansprucht, entspricht die gemessene Mischungstemperatur nicht dem Wert, der sich für den Fall unendlich schnellen Temperatúrausgleiches einstellen würde. Er lässt sich jedoch aus einem **Temperatur-Zeit-Diagramm** durch Extrapolation gewinnen.

(Siehe dazu **Abschnitt 3.2** der Versuchsanleitung sowie „Einführung in das Physikalische Praktikum“ **Abschnitt 3.3**).

1.2 Latente Wärmen

Wärmemengen, welche von einem Stoff aufgenommen bzw. freigesetzt werden, heißen **latent**, wenn sie keine Temperaturänderung verursachen.

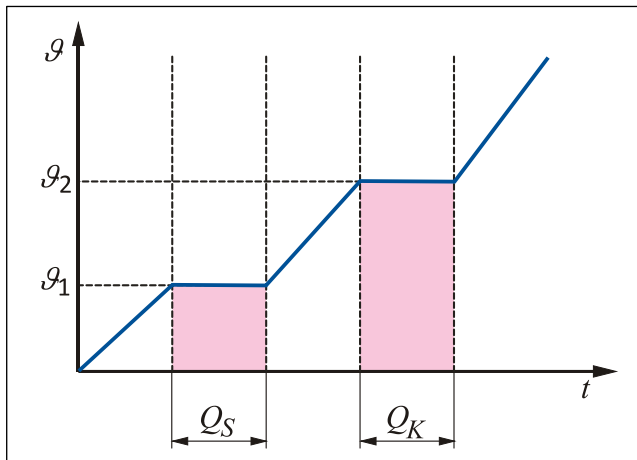


Bild 2: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufes bei kontinuierlicher Wärmezufuhr

Führt man einem zunächst festen Stoff kontinuierlich Wärme zu, so ändert sich seine Temperatur, wie es in **Bild 2** schematisch dargestellt ist.

Die Steigungen der nicht horizontalen Geradenstücke werden bestimmt durch die spezifischen Wärmekapazitäten des Stoffes im festen, flüssigen bzw. gasförmigen Zustand.

Die horizontalen Kurvenstücke treten beim Schmelzen und Verdampfen des Stoffes auf. Die bei diesen Phasenübergängen zugeführte Energie führt nicht zur Temperaturerhöhung, sondern wird bei ϑ_1 zum Schmelzen benötigt, d. h. zur Lösung von Molekülen aus dem Kristallgitter. Zum Verdampfen bei ϑ_2 ist die zugeführte Energie notwendig, um Moleküle gegen zwischenmolekulare Anziehungskräfte aus der Flüssigkeit zu entfernen.

Umgekehrt werden bei der Kondensation und beim Erstarren die gleichen Energiemengen wieder frei, ohne dass sich die Temperatur ändert.

Die für die Phasenübergänge notwendigen Energien heißen Schmelzwärme Q_S bzw. Verdampfungswärme Q_D . Die auf die Masseneinheit bezogenen Wärmemengen

$$q_S = \frac{Q_S}{m} \quad (4)$$

$$q_D = \frac{Q_D}{m} \quad (5)$$

werden als **spezifische Schmelz- bzw. Verdampfungswärme** bezeichnet.

Die beim Schmelzen oder Verdampfen eines Körpers aufgenommene Wärme wird bei den inversen Prozessen des Erstarrens und Kondensierens wieder abgegeben:

$$\begin{aligned} \text{Schmelzwärme} &= \text{Erstarrungswärme} \\ \text{Verdampfungswärme} &= \text{Kondensationswärme} \end{aligned}$$

1.3 Messung der spezifischen Verdampfungswärme

Zur Bestimmung der spezifischen Verdampfungswärme q_D wird Wasser der Masse m und der Anfangstemperatur ϑ_k auf einer Kochplatte, deren Wärmeabgabe pro Zeit konstant ist ($Q/t = \text{konst.}$), erwärmt.

Man bestimmt zunächst die Zeit t_1 , die zur Erwärmung des Wassers von einer Anfangstemperatur ϑ_k auf die Temperatur ϑ_w benötigt wird. Die zugeführte Wärmemenge beträgt

$$Q_1 = c_W \cdot m \cdot (\vartheta_w - \vartheta_k) \quad (6)$$

c_W : spezifische Wärmekapazität des Wassers

Nach dem Erreichen des Siedepunktes führt man ohne Unterbrechung weiter Wärme zu bis das Wasser nach der Gesamtzeit t_2 der Wärmezufuhr vollständig verdampft ist. Für die während des Verdampfungsvorganges zugeführte Wärmemenge

$$Q_2 = Q_D = q_D \cdot m$$

gilt wegen der Konstanz der Wärmeleistung Q/t :

$$\frac{Q_2}{t_2 - t_1} = \frac{Q_1}{t_1} \quad (7)$$

und unter Berücksichtigung der Gleichung (7):

$$Q_2 = c_W \cdot m \cdot (\vartheta_w - \vartheta_k) \cdot \frac{t_2 - t_1}{t_1} \quad (8)$$

Daraus folgt für die Masse (*pro 1 g*) aufzuwendende Wärmemenge

$$\frac{Q_2}{m} = q_D = c_W \cdot (\vartheta_w - \vartheta_k) \cdot \frac{t_2 - t_1}{t_1} \quad (9)$$

1.4 Messung der spezifischen Kondensationswärme

Zur Bestimmung der spezifischen Kondensationswärme von Wasser wird Wasserdampf der Masse m_D und der Temperatur $\vartheta_D=100^\circ\text{C}$ in eine Wassermasse m_W der Anfangstemperatur ϑ_a eingeleitet. Es stellt sich die Mischungstemperatur ϑ_m ein. Die dem kalten Wasser und dem Kalorimeter (*Wärmekapazität K*) zugeführte Wärmemenge ist

$$\Delta Q = (c_W \cdot m_W + K) \cdot (\vartheta_m - \vartheta_a) \quad (10)$$

Sie setzt sich zusammen aus der Kondensationswärme Q_K des Wasserdampfes und der von dem Kondenswasser abgegebenen Wärmemenge Q_{KW}

$$Q_{KW} = c_W \cdot m_D \cdot (\vartheta_D - \vartheta_m) \quad (11)$$

Aus der Gleichung

$$\Delta Q = Q_{KW} + Q_K \quad (12)$$

erhält man durch Einsetzen der Gleichungen (10) und (11):

$$Q_K = (c_W \cdot m_W + K) \cdot (\vartheta_m - \vartheta_a) - c_W \cdot m_D \cdot (\vartheta_D - \vartheta_m) \quad (13)$$

Da die Kondensationswärme Q_K das Produkt aus der spezifischen Kondensationswärme q_K und der Masse des Dampfes m_D ist, gilt:

$$Q_K = q_K \cdot m_D$$

Angewendet auf die Gleichung (13) ist:

$$\frac{Q_K}{m_D} = q_K = \frac{(c_W \cdot m_W + K)}{m_D} \cdot (\vartheta_m - \vartheta_a) - c_W \cdot (\vartheta_D - \vartheta_m) \quad (14)$$

2. Versuch

2.1 Vorbetrachtung

Aufgabe: Erläutern Sie kurz mit eigenen Worten, wie Sie die Wärmekapazität eines Kalorimeters bestimmen können. Wozu wird diese zu bestimmende Wärmekapazität benötigt?

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Verwendete Geräte

Kalorimeter mit Rührer, Digitalthermometer GTH175, Waage, Dampferzeuger (*Isopad*), Stoppuhr, Kunststoffbecher, Notebook mit Pocket-CASSY incl. Temperaturfühler und Drucker

2.2.2 Versuchshinweise

Die Aufnahme der Temperatur-Zeit-Verläufe der folgenden Aufgaben erfolgt ausschließlich mit Hilfe des computergestützten Messwerterfassungssystems (*CASSY-Lab*). Die Bedienungsanleitung des Programms finden Sie am Versuchsplatz.

- Machen Sie sich zuerst mit dem Messprogramm vertraut.

Aufgabe 1: Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters mit CASSY-Lab

- Bestimmen Sie für die Berechnung der benötigten Massen m_k und m_w durch Wägungen
 - die Masse m_{Kal} des leeren Kalorimeters (*immer mit Deckel wiegen*),
 - die Masse $m_{Kal} + m_w$ des Kalorimeters mit warmem Wasser und
 - die Masse $m_{Kal} + m_w + m_k$ des Kalorimeters mit warmem und kaltem Wasser.
- Tragen Sie in die Messparameterliste (*CASSY-Lab*) das Messintervall **von 500 ms** und eine Gesamtmesszeit **von 6 min** ein.
- Geben Sie **ca. 200 ml warmes Wasser (ca. 40°C)** in das Kalorimetergefäß und schließen Sie sofort den Deckel. Zuvor aber die Leermasse des Kalorimeters bestimmen.
- Stecken Sie den Messfühler nach der zweiten Massebestimmung in die dafür vorhandene Öffnung des Kalorimeters.
- Starten Sie die Messung.
- Füllen Sie nach **etwa 2,5 min** Vorhaltezeit **ca. 200 ml kaltes Wasser** zu dem warmen Wasser des Kalorimeters. Unterbrechen Sie aber dabei nicht die Messung.
- Ermitteln Sie erst kurz vor dem Zugeben des kalten Wassers mit dem digitalen Thermometer die Temperatur des kalten Wassers.
- Das Programm CASSY-Lab beendet die Messung automatisch **nach 6 Minuten**.
- Drucken Sie den skalierten Temperatur-Zeit-Verlauf im Querformat aus.
- Überprüfen Sie, ob Sie für die Berechnung nach Gleichung (3) alle relevanten Größen notiert haben.

Vorbereitung Aufgabe 3

- Schalten Sie den Dampferzeuger (*Isopad*) während der Messung der **Aufgabe 2 (nach ca. 5 Minuten)** ein und stellen Sie einen Becher unter die Dampfaustrittsöffnung.

Aufgabe 2: Bestimmung der spezifischen Verdampfungswärme von Wasser entsprechend dem **Abchnitt 1.3****Hinweis:**

*Das Aluminium-Gefäß nimmt während der Aufheiz- und Verdampfungsphase keine weitere Wärme auf, wenn man etwas Wasser (**ca. 10 ml**) vor dem Start verdampfen lässt. Durch dieses Vorheizen des Metalltopfes braucht man seine Wärmekapazität in der Rechnung nicht zu berücksichtigen.*

- Tragen Sie in die Messparameterliste (CASSY-Lab) das Messintervall **von 500 ms** und eine Gesamt-messzeit **von 120 s** ein.
- Messen Sie **100 ml kaltes Wasser** im Messzylinder ab und bestimmen Sie die Temperatur ϑ_k .
- Gießen Sie das Wasser **sofort** nach dem Vorverdampfen in den Topf und messen Sie die Gesamtzeit mit der Stoppuhr, bis das Wasser **komplett** verdampft ist.
- Gleichzeitig halten Sie den Messfühler (CASSY) in den Topf und starten die Messung. Berühren Sie dabei nicht die Gefäßwand des Topfes, sondern nur das Wasser.
- Das Programm CASSY-Lab beendet die Messung automatisch **nach 2 Minuten**.

Achtung:

*Die Messung der Verdampfungszeit geht aber weiter.
Sie ist erst beendet, wenn das gesamte Wasser verdampft ist.*

- Drucken Sie den skalierten Temperatur-Zeit-Verlauf im Querformat aus.
- Überprüfen Sie, ob Sie für die Berechnung nach Gleichung (9) alle relevanten Größen notiert haben.

Aufgabe 3: Bestimmung der spezifischen Kondensationswärme q_K des Wasserdampfes entsprechend **Abschnitt 1.4**

- Geben Sie **ca. 300 ml kaltes Wasser (ca. 20°C)** in das Kalorimetergefäß und verschließen Sie den Deckel.
- Ermitteln Sie die benötigten Massen analog zur **1. Aufgabe** durch Wägungen.
- Tragen Sie in die Messparameterliste (CASSY-Lab) das Messintervall **von 1 s** und eine Gesamtmesszeit **von 20 min** ein.
- Stecken Sie den Messfühler (CASSY) in die dafür vorhandene Öffnung des Kalorimeters.
- Starten Sie die Messung
- Nach **ca. 3 min** Vorhaltezeit leiten Sie **14 min** Dampf in das Kalorimeter ein (*aus dem Dampfabscheider darf zu diesem Zeitpunkt nur noch Dampf ausströmen*) und betätigen Sie gleichmäßig während der kompletten Messzeit den Rührer.
- Nach Ablauf der Dampfeinleitungszeit stoppen Sie die Dampfzufuhr und rühren aber die verbleibende Zeit weiter. Das Kalorimetergefäß muss die ganze Zeit verschlossen bleiben (*nach den gegebenen Möglichkeiten*).
- Das Programm CASSY-Lab beendet die Messung automatisch nach **20 Minuten**.
- Drucken Sie den skalierten Temperatur-Zeit-Verlauf im Querformat aus.
- Überprüfen Sie, ob Sie für die Berechnung nach Gleichung (14) alle relevanten Größen notiert haben.

Achtung:

*Vorsicht bei **Aufgabe 2** und **3** – Verbrühungsgefahr!*

2.3 Versuchsauswertung

Aufgabe 1: Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

- Ermitteln Sie aus den **3 Massen** m_{Kal} des leeren Kalorimeters, $m_{Kal} + m_w$ des Kalorimeters mit warmem Wasser und $m_{Kal} + m_w + m_k$ des Kalorimeters mit warmem und kaltem Wasser die Masse des warmen Wassers m_w und die Masse des kalten Wassers m_k .
- Entnehmen Sie aus den ausgedruckten Temperatur-Zeit-Diagrammen die zur Berechnung notwendigen Temperaturen (*Vorgehensweise siehe „Einführung in das Physikalische Praktikum“ Abschnitt 3.3*).
- Berechnen Sie die Wärmekapazität des Kalorimeters und bestimmen Sie die Messunsicherheit durch eine Fehlerrechnung (*absolut und relativ*).

Hinweis:

Wärmekapazität der verwendeten Kalorimeter $K=70 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (Herstellerangabe)
Weichen die ermittelten Werte zu stark von der Herstellerangabe ab ($\pm 15 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), so ist in den folgenden Aufgaben mit der Herstellerangabe weiter zu rechnen.

- Diskutieren Sie die Abweichungen.

Aufgabe 2: Bestimmung der spezifischen Verdampfungswärme q_D von Wasser

- Entnehmen Sie dem ausgedruckten Temperatur-Zeit-Diagramm die zur Berechnung notwendige Zeit t_1 .
- Berechnen Sie die Verdampfungswärme des Wassers und bestimmen Sie die Messunsicherheit durch eine Fehlerrechnung (*absolut und relativ*).

Aufgabe 3: Bestimmung der spezifischen Kondensationswärme q_K des Wasserdampfes bei Siedetemperatur

- Ermitteln Sie die benötigten Massen analog zur **Aufgabe 1**.
- Entnehmen Sie dem ausgedruckten Temperatur-Zeit-Diagramm die zur Berechnung notwendigen Temperaturen (*Vorgehensweise siehe Abschnitt 3.3 „Einführung in das Physikalische Praktikum“*).
- Berechnen Sie die spezifische Kondensationswärme des Wasserdampfes und bestimmen Sie die Messunsicherheit durch eine Fehlerrechnung (*absolut und relativ*).

3. Ergänzungen

3.1 Ergänzende Bemerkungen

Statt der Wärmekapazität eines Kalorimeters wird oft auch der Begriff des „**Wasserwertes**“ dieses Kalorimeters verwendet. Dieser Wasserwert, der sich aus

$$W = \frac{K}{c_w} \quad [W] = 1 \text{ kg} \quad (15)$$

ergibt, kann aufgefasst werden als die Masse der Wassermenge, die die gleiche Wärmekapazität wie das Kalorimeter hat.

- Bestimmen Sie den Wasserwert für das im Experiment benutzte Kalorimeter.
- Welchen prozentualen Einfluss hat der Wasserwert auf das Messergebnis. Geben Sie ihn mit an.

3.2 Korrektur wegen unvollkommener Wärmeisolierung

Wenn die Wärmeisolierung des Kalorimeters vollkommen wäre, dann würde seine Temperatur vor und nach dem Energieaustausch zeitlich konstant bleiben, so dass man Anfangs- und Endtemperatur gut ablesen könnte. In Wirklichkeit treten aber stets Energieverluste auf. **Bild 3** stellt ein Beispiel für den realen Temperaturverlauf vor, während und nach dem Energieaustausch dar.

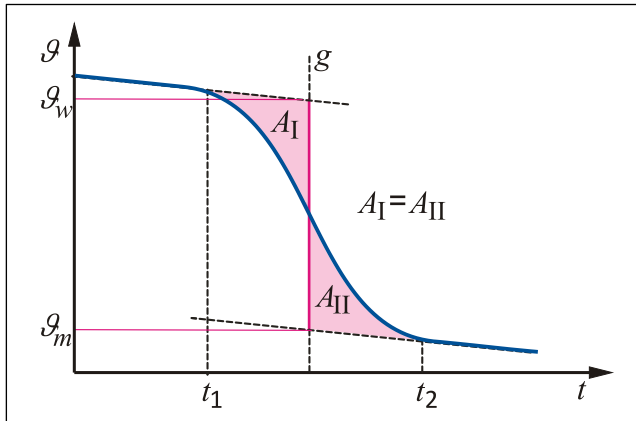


Bild 3: Temperaturverlauf einer Kalorimetermessung mit Vorhaltezeit, Mischvorgang und Nachhaltezeit

Aus der gemessenen Kurve für den Temperaturverlauf $\vartheta(t)$ kann man Anfangs- und Endtemperatur für den idealisierten Grenzfall unendlich schnellen Temperatúrausgleichs auf folgende Weise ermitteln:

Man extrapoliert die beiden annähernd linearen Kurventeile für $t \leq t_1$ und $t \geq t_2$ auf Zeiten $t < t_1$ und $t < t_2$.

Dann bestimmt man eine vertikale Gerade g so, dass die beiden Flächen A_I und A_{II} untereinander gleich groß werden.

Die Schnittpunkte von g mit den extrapolierten Geraden liefern die Temperaturen ϑ_a und ϑ_e .