

Das Auftreten latenter Wärmemengen ist ein wichtiges Phänomen von Phasenübergängen. Im vorliegenden Versuch soll die spezifische Schmelzwärme von Eis 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.

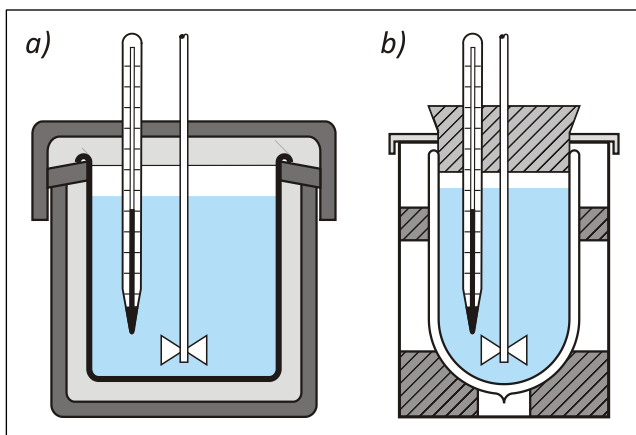


Bild 1: Kalorimeter mit Thermometer und Rührer

Das im **Bild 1a** verwendete Kalorimeter 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.

In diesem Experiment wird ein Dewargefäß verwendet (**Bild 1b**). Dewargefäße sind gläserne Vakuumpfäße, 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.

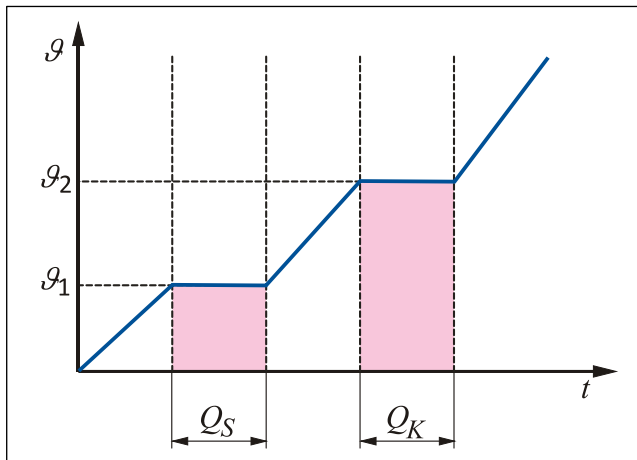


Bild 2: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufes bei kontinuierlicher Wärmezufuhr

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 Schmelzwärme von Eis

Die spezifische Schmelzwärme q_S eines Stoffes lässt sich immer dann nach der Mischmethode bestimmen, wenn als Kalorimeterflüssigkeit entweder die Schmelze des Versuchsstoffes oder eine Flüssigkeit verwendet wird, in der sich der Versuchsstoff weder löst noch mit ihr chemisch reagiert. Stets muss die Temperatur der Flüssigkeit höher als die Schmelztemperatur des festen Stoffes sein.

Wird die Masse m_f eines festen Stoffes der Temperatur ϑ_f in das Kalorimeter gegeben, so erwärmt sie sich auf die Schmelztemperatur ϑ_S . Sie verharrt hier so lange, bis der Stoff vollständig geschmolzen ist und erwärmt sich erst dann auf die Mischungstemperatur ϑ_m .

In diesen **drei** Etappen werden von dem ursprünglichen Stoff gemäß der Gleichung (1) die Wärmemengen aufgenommen:

- 1.) $Q_1 = m_F \cdot c_F \cdot (\vartheta_S - \vartheta_F)$ c_F : spez. Wärmekapazität des festen Stoffes
- 2.) $Q_2 = m_F \cdot q_S$
- 3.) $Q_3 = m_F \cdot c_S \cdot (\vartheta_m - \vartheta_S)$ c_S : spez. Wärmekapazität des geschmolzenen Stoffes
2,220 J·kg⁻¹·K⁻¹

Die Wärmeenergieanteile werden von der Kalorimeterflüssigkeit (Masse m_{Fl} , Temperatur ϑ_{Fl}) und dem Kalorimeter (Wärmekapazität K) geliefert, indem sich die Temperatur ϑ_{Fl} der Kalorimeteranordnung auf die Mischungstemperatur ϑ_m abkühlt:

$$Q_{ges} = (c_{Fl} \cdot m_{Fl} + K) \cdot (\vartheta_{Fl} - \vartheta_m)$$

Aus der Energiebilanz

$$Q_{ges} = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (6)$$

folgt die allgemeine Beziehung für die Bestimmung der spezifischen Schmelzwärme nach dieser Methode:

$$(c_{Fl} \cdot m_{Fl} + K) \cdot (\vartheta_{Fl} - \vartheta_m) = m_F \cdot c_F \cdot (\vartheta_S - \vartheta_F) + m_F \cdot q_S + m_F \cdot c_S \cdot (\vartheta_m - \vartheta_S)$$

$$q_S = \frac{c_{Fl} \cdot m_{Fl} + K}{m_F} \cdot (\vartheta_{Fl} - \vartheta_m) - c_S \cdot (\vartheta_m - \vartheta_S) - c_f \cdot (\vartheta_S - \vartheta_F) \quad (7)$$

Die Gleichung (7) vereinfacht sich bei der Bestimmung der spezifischen Schmelzwärme des Eises, da wegen $\vartheta_F = \vartheta_S = 0^\circ\text{C}$ auch $Q_1 = 0$ ist. Man erhält dann:

$$q_S = \frac{c_{Fl} \cdot m_{Fl} + K}{m_F} \cdot (\vartheta_{Fl} - \vartheta_m) - c_S \cdot (\vartheta_m - \vartheta_S) \quad (8)$$

2. Versuch

2.1 Vorbetrachtung

Aufgabe: Die Schmelztemperatur eines Stoffes ist vom Druck abhängig, sie wächst im Allgemeinen mit steigendem Druck. Eis bildet eine Ausnahme: hier nimmt die Schmelztemperatur mit steigendem Druck ab.

Wie macht sich das im Zustandsdiagramm bemerkbar und welche praktische Bedeutung hat diese Tatsache?

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Verwendete Geräte

Kalorimeter (Dewar-Gefäß) mit Rührer, Digitalthermometer, Stoppuhr, Waage, Notebook mit Sensor-Cassy incl. Temperaturfühler und Drucker, Kunststoffbecher, Reagenzglas

2.2.2 Versuchshinweise

Aufgabe 1: Bestimmung der Wärmekapazität eines Kalorimeters per Hand und automatisch mit dem Messprogramm CASSY-Lab

Aufgabe 1a: Handmessung

- 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.
- Bestimmen Sie die Leermasse des Kalorimeters.
- Geben Sie **ca. 100 ml warmes Wasser (ca. 40°C)** in das Kalorimeter und schließen Sie sofort den Deckel und bestimmen Sie erneut die Masse des Kalorimeters.
- Stecken Sie den Messfühler des Digitalthermometers in die dafür vorhandene Öffnung des Kalorimeters.
- Messen Sie **2 min** lang alle **20 s** die Temperatur (*Vorhaltezeit*).
- Füllen Sie nach der Vorhaltezeit **ca. 100 ml kaltes Wasser** zum warmen Wasser des Kalorimeters. Benutzen Sie den Stopfen und verschließen Sie das Kalorimeter gleich wieder.
- Messen Sie kontinuierlich während des Zugießens **90 s** lang alle **5 s** unter ständigem Rühren die Temperatur weiter.
- Messen Sie dann **2 min** lang alle **20 s** unter ständigem Rühren die Temperatur weiter (*Nachhaltezeit*).
- Überprüfen Sie, ob Sie für die Berechnung nach Gleichung (3) alle relevanten Größen notiert haben.

Aufgabe 1b: Automatische Messung

- Benutzen Sie für die Aufnahme des Temperatur-Zeit-Verlaufes die Hilfe des computergestützten Messwerterfassungssystems (*CASSY-Lab*). Die Bedienungsanleitung des Programms finden Sie am Versuchsplatz.
- Machen Sie sich zuerst mit dem Messprogramm vertraut.
- Verwenden Sie für die zweite Messung frisches Wasser.
- 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 Gesamt-messzeit **von 6 min** ein.
- Geben Sie **ca. 100 ml warmes Wasser (ca. 40°C)** in das Kalorimetergefäß und schließen Sie sofort den Deckel. Bestimmen Sie zuvor erneut die Leermasse des Kalorimeters.
- Stecken Sie den Messfühler nach der zweiten Massebestimmung in die dafür vorhandene Öffnung des Kalorimeters und starten Sie die Messung.
- Füllen Sie nach **etwa 2,5 min** Vorhaltezeit **ca. 100 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.

Aufgabe 2: Bestimmung der spezifischen Schmelzwärme von Eis per Hand und automatisch

Hinweis:

*Bringen Sie das Eis auf eine Temperatur **nahe 0°C**, in dem Sie das Eis vor dem Mischungsvorgang in einen zu einem Viertel mit kaltem Wasser gefüllten Kunststoffbecher geben (Kontrolle mit einem Thermometer). Bereitstellung des Eises vom Laborpersonal anfordern.*

- Führen Sie den Versuch für die **Aufgaben 2a** und **2b** analog zur **Aufgabe 1** durch. Die Nachhaltezeit sollte allerdings **um 2 Minuten** erhöht werden.
- Tupfen Sie das Eis vor dem Einbringen in das warme Wasser mit einem Tuch ab.
- Geben Sie in das Kalorimeter so viel Eis, dass sich die Temperatur um **mindestens 10°C** ändert. Anstelle des kalten Wassers wird nun **Eis** zugegeben (**ca. 5...6 Stückchen**).

2.3 Versuchsauswertung

Aufgabe 1: Bestimmung der Wärmekapazität eines Kalorimeters aus a) und b)

- 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 .
- Stellen Sie für die **Aufgabe 1a** das Temperatur-Zeit-Diagramm $\vartheta = f(t)$ dar.
- Entnehmen Sie aus dem gezeichneten bzw. dem ausgedruckten Temperatur-Zeit-Diagramm die zur Berechnung notwendigen Temperaturen (*Vorgehensweise siehe **Abschnitt 3.3** „Einführung in das Physikalische Praktikum“*).
- Berechnen Sie nach beiden Messmethoden die Wärmekapazität des Kalorimeters und bestimmen Sie die Messunsicherheit durch Fehlerrechnung (*absolut und relativ*).
- Vergleichen Sie die beiden Methoden.

Hinweis:

*Wärmekapazität der verwendeten Kalorimeter **$K=40 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$** (Herstellerangabe)
Weichen die ermittelten Werte zu stark von der Herstellerangabe ab ($\pm 10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$),
so ist in den folgenden Aufgaben mit der Herstellerangabe weiter zu rechnen.*

Aufgabe 2: Bestimmung der spezifischen Schmelzwärme von Eis

- Führen Sie die Versuchsauswertung analog zur **Aufgabe 1** durch.

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

$$W = \frac{K}{c_W} \quad [W] = 1 \text{ kg} \quad (9)$$

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.

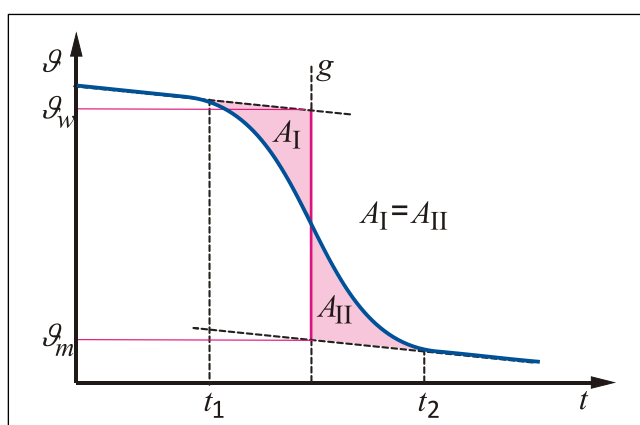


Bild 3: Temperaturverlauf einer Kalorimetermessung mit Vorhaltezeit, Mischvorgang und Nachhaltezeit

Aus der gemessenen Kurve für den Temperaturverlauf $\vartheta(t)$ kann man Anfangs- und Endtemperatur für den idealisierten Grenzfall unendlich schnellen Temperatursausgleichs 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 .

3.3 Zusatzaufgabe

Qualitative Untersuchung des Verhaltens von Wasser bei Unterkühlung und auftretender Erstarrungswärme

- Beobachten Sie den Aggregatzustand und die Temperatur eines gefüllten Reagenzglases (*destilliertes Wasser*) welches **unter 0°C** abgekühlt wird.

Durchführung:

- Befüllen Sie ein Reagenzglas mit **ca. 2 ml** kaltem Wasser und verschließen Sie es mit einem Stopfen.
- Lassen Sie sich in einem Kunststoffbecher zerstoßenes Eis vom Laborpersonal geben.
- Halten Sie das Digitalthermometer in das Eis.

- Geben Sie nun zum etwas Eis Kochsalz dazu und rühren Sie das Eis mit dem Spatellöffel kräftig um.
- Bei Erreichen einer Temperatur von **etwa -10°C** wird das Reagenzglas vorsichtig in die Kältemischung gestellt.
- Nehmen Sie das Reagenzglas vorsichtig nach **ca. 4 Minuten** aus der Kältemischung und schütteln Sie es kräftig.
- Protokollieren und erklären Sie (*in der Auswertung*) die beobachtete Erscheinung.