

W 2 Bestimmung der spezifischen Umwandlungswärme von Eis

1. Aufgabenstellung

- 1.1 Bestimmen Sie die spezifische Schmelzwärme des Eises nach der Mischungsmethode.
- 1.2 Führen Sie eine Größtfehlerberechnung zu Ihren Messungen durch.

2. Theoretische Grundlagen

Stichworte zur Vorbereitung :

Wärmemenge, Wärmekapazität, Kalorimeter, Energieerhaltungssatz, Umwandlungswärme, ideales und reales Gas

Literatur :

- | | |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A. Recknagel | Physik / Schwingungen und Wellen,
Wärmelehre, Kap. 3.7, 3.8, 3.9, 4.
Verlag Technik Berlin, 7. Auflage |
| W. Ilberg,
M. Krötzsch | Physikalisches Praktikum für Anfänger,
Wärmelehre, Kap. 3,
B. G. Teubner Verlagsgesellschaft,
Stuttgart / Leipzig 1992 |
| H. Hänsel,
W. Neumann | Physik, eine Darstellung der Grundlagen, Bd. II
Thermodynamische Systeme, Schwingungen und
Wellen, Kap. 6.3, 6.5,
Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972 |

Ein Stoff kann im festen, flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand existieren. Beim Übergang von einem Aggregatzustand in den anderen ändert sich die Struktur des Stoffes. Diese Strukturwandlung ist mit einer Änderung der potentiellen Energie der Atome bzw. Moleküle verbunden. Den Übergang vom festen in den flüssigen Zustand bezeichnet man als Schmelzen. Den Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand nennt man Sublimation, den Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand Verdampfen.

Man erhält einen vollständigen Überblick über das Verhalten eines Systems, das aus einem chemisch einheitlichen Stoff in verschiedenen Aggregatzuständen (Phasen) besteht, wenn man in einem p - T -Diagramm den Schmelzdruck, den Sublimationsdruck und den Dampfdruck als Funktion der Temperatur aufträgt.

Die Dampfdruckkurve endet beim kritischen Punkt. Oberhalb dieses Punktes lassen sich flüssige und gasförmige Phase nicht mehr unterscheiden. Für Wasser liegt der kritische Punkt bei $T_k = 374,2 \text{ °C}$ und $p_k = 22,03 \text{ MPa}$.

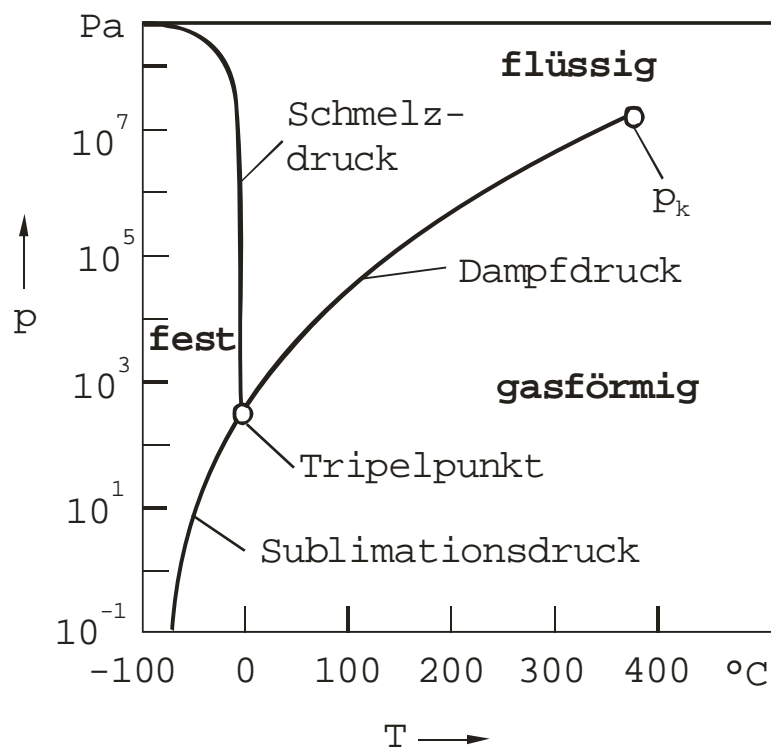


Abb. 1 : p - T -Diagramm von Wasser

Für die Temperatur- und Druckwerte der Schmelzdruckkurve befinden sich feste und flüssige, für diejenigen der Sublimationsdruckkurve feste und gasförmige und für die der Sättigungsdruckkurve flüssige und gasförmige Phase im Gleichgewicht. Im Schnittpunkt der Kurven, dem Tripelpunkt, sind alle drei Phasen miteinander im Gleichgewicht. Der Druck beim Tripelpunkt ist weiterhin der kleinste Druck, bei dem

die Flüssigkeit existieren kann. Für Wasser liegt der Tripelpunkt bei einer Temperatur von $T = 0,01 \text{ °C}$ und einem Druck von $p = 612 \text{ Pa}$.

Die jeweiligen Punkte der Kurve geben also jeweils die Zustände wieder, in denen zwei Phasen (fest, flüssig, gasförmig) nebeneinander bestehen. Die übrigen Punkte des Diagramms müssen dann offensichtlich solche Zustände darstellen, in denen der Stoff nur in einem einzigen Aggregatzustand existieren kann. Dieser Sachverhalt wird durch die Gibbs'sche Phasenregel

$$f = k - r + 2 \quad (1)$$

wiedergegeben. Sie verknüpft die Zahl der Freiheitsgrade f (d. h. die Zahl der unabhängigen Zustandsgrößen, z. B. Druck, Temperatur, Konzentration) mit der Zahl der Phasen r und der Anzahl der Komponenten k . Als Komponenten sind die chemischen Bestandteile des Systems zu verstehen. Für ein Einstoffsystem (z. B. Wasser) wird danach $k = 1$. Es ist zu beachten, dass hier der Begriff des Freiheitsgrades in einem anderen Sinn gebraucht wird, als im Versuch W1.

Für ein einphasiges System, d. h. es liegt nur der feste, flüssige oder gasförmige Aggregatzustand vor, ist $r = 1$. Nach Gl.(1) ist dann die Zahl der Freiheitsgrade $f = 2$. Im Existenzbereich eines Aggregatzustandes sind die Temperatur und der Druck frei wählbar, das zugehörige Volumen wird durch die Zustandsgleichung festgelegt.

Um einen Stoff vom festen in den flüssigen Zustand bzw. vom festen in den gasförmigen oder vom flüssigen in den gasförmigen Zustand zu überführen, muss ihm Energie in Form von Wärme zugeführt werden. Diese Energie ist nötig, um die Struktur des Stoffes zu ändern, das heißt, sie bewirkt eine Erhöhung der potentiellen Energie der Atome oder Moleküle des Stoffes. Während des Überganges von einem Aggregatzustand in den anderen bleibt die Temperatur konstant. Man bezeichnet die Umwandlungswärmen auch als "latente Wärme".

Allgemein kann man die spezifische Umwandlungswärme als die Wärmemenge definieren, die erforderlich ist, um eine Masseneinheit eines Stoffes bei konstanter Umwandlungstemperatur von einer Phase in eine andere zu überführen. Entsprechend den möglichen Phasenübergängen lassen sich so die spezifische Schmelzwärme q , die spezifische Verdampfungswärme r und die spezifische Sublimationswärme definieren.

Die spezifischen Umwandlungswärmen unterscheiden sich für verschiedene Stoffe und hängen von der Temperatur ab, bei der die Phasenumwandlung stattfindet. Sie sind mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Gleichung berechenbar. Wenn die Phasenumwandlungen in umgekehrter Richtung verlaufen, werden die gleichen Wärmemengen frei.

Die Umwandlung vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand kann anhand der Isothermen eines realen Gases, die in ein p - V -Diagramm eingetragen sind, gut erklärt werden.

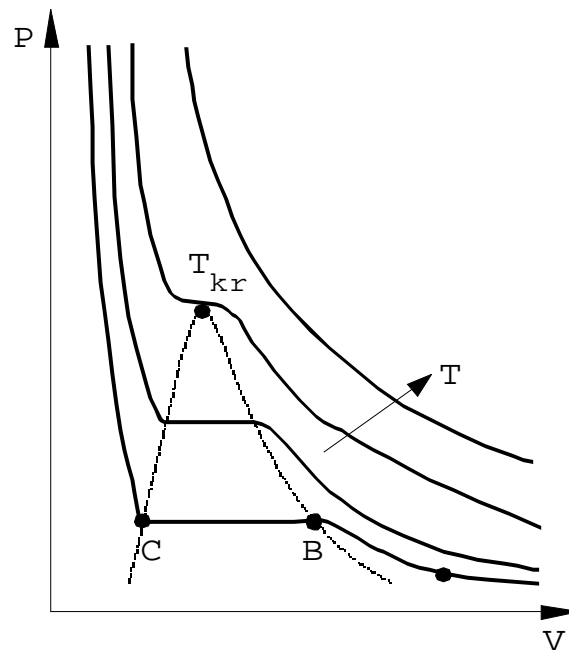


Abb. 2 : p - V -Diagramm eines realen Gases

Wenn sich ein reales Gas, z. B. durch Verdichten der Verflüssigung nähert, machen sich erhebliche Unterschiede im Vergleich zu den Isothermen eines idealen Gases bemerkbar (Abb. 2). In diesem Fall wird das Gas auch als Dampf bezeichnet.

Bei Temperaturen unterhalb einer für das Gas spezifischen kritischen Temperatur T_{kr} stellt man fest, dass bei einer Abnahme des Gasvolumens der Druck zunächst wie beim idealen Gas steigt (Punkt A). Ab einem Punkt B bewirkt eine jede weitere Volumenverringerng eine teilweise Kondensation des Dampfes, es kommt zur Koexistenz der gasförmigen und flüssigen Phase. Der Druck bleibt dadurch über einen mehr oder minder großen Bereich konstant.

In diesem Zustand spricht man von einem gesättigten Dampf. Der sich dabei einstellende Druck, der nur von der Temperatur abhängt, heißt Dampfdruck. Erst wenn aller Dampf zu Flüssigkeit kondensiert ist (Punkt C), steigt der Druck bei einer Volumenabnahme weiter an. Wie Abb. 2 zeigt, wird mit steigender Temperatur der Koexistenzbereich für die gasförmige und flüssige Phase immer kleiner, bis er schließlich für $T > T_{kr}$ verschwindet, d. h. der Druck kann beliebig erhöht werden, ohne dass eine Kondensation erfolgt.

Betrachten wir den Übergang von Wasser von der flüssigen in die gasförmige Phase bei gegebenem Luftdruck, so kann dieser Übergang durch Verdunsten oder Sieden erfolgen. Verdunsten ist ein langsam ablaufender Phasenübergang an der

Oberfläche von Flüssigkeiten, wobei der Dampfdruck kleiner als der einwirkende äußere Luftdruck ist. Der Dampf über der Flüssigkeit wird laufend durch Luft ersetzt. Dadurch kann sich kein Gleichgewicht einstellen, der Partialdruck des verdampfenden Stoffes bleibt kleiner als der Sättigungsdampfdruck. Die notwendige Verdampfungswärme wird der verdunstenden Flüssigkeit und dem darüber strömenden Gas entzogen (Verdunstungskälte). Wird der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich dem einwirkenden äußeren Druck, so geschieht das Verdampfen auch im Inneren der Flüssigkeit (heftige Blasenbildung). Dieser Vorgang wird als Sieden bezeichnet.

3. Versuchsdurchführung

Zur Bestimmung der Schmelzwärme von Eis verwendet man ein Kalorimeter mit der bekannten Wärmekapazität W und füllt es mit warmem Wasser der Masse m_1 und der Temperatur T_1 . Darin lässt man Eis der Masse m_e und der Temperatur $T_0 = 273,15\text{K}(0\text{ °C})$ schmelzen und stellt, wenn alles flüssig geworden ist, die Mischungstemperatur T_m fest. Die vom Kalorimeter mit dem warmen Wasser abgegebene Wärmemenge ΔQ_1 ist dann gleich der Wärmemenge ΔQ_2 die zum Schmelzen des Eises und zur Erwärmung dieser Wassermenge auf T_m benötigt wird. Damit erhält man für die spezifische Schmelzwärme :

$$q = \frac{c m_w + W}{m_E} (T_1 - T_m) - c (T_m - T_0). \quad (2)$$

Entnehmen Sie dem Tiefkühlschrank zwei flache Eisgefäße, und lassen Sie die Gefäße ca. 5 min stehen, damit sich das Eis auf seine Schmelztemperatur erwärmen kann. Legen Sie danach die Eiswürfel in das Vorratsgefäß. Für jeden Teilversuch werden 9 Eiswürfel eingesetzt. Füllen Sie die Eisschalen nach Versuchsende wieder mit Wasser und stellen Sie diese in den Tiefkühlschrank zurück.

Bevor Sie mit dieser Teilaufgabe beginnen, wiegen Sie das leere Kalorimeter einschließlich des Deckels (Masse m_K). In einem Wasserkocher werden dann ca. 250 ml Leitungswasser auf $35\text{ °C} - 40\text{ °C}$ erwärmt. Schütten Sie das erwärmte Wasser in das Kalorimeter und bestimmen Sie die Masse m_1 . Die Masse des Wassers ergibt sich dann aus

$$m_w = m_1 - m_k. \quad (3)$$

Nach kurzem Rühren misst man die Anfangstemperatur des Wassers. Die für den 1. Teilversuch erforderliche Eismenge wird mit Fließpapier abgetrocknet und anschließend in das Kalorimeter gegeben.

Unter ständigem Rühren werden das Thermometer und das Eis beobachtet. Wenn sich das Eis vollständig aufgelöst hat, liest man die Mischungstemperatur T_m ab. Das Kalorimeter wird erneut gewogen (Masse m_2). Die Masse des Eises ergibt sich dann aus $m_E = m_2 - m_1$.

Die Messungen sind zu wiederholen.

4. Kontrollfragen

- 4.1 Was verstehen Sie unter einer Phasenumwandlung?
- 4.2 Erläutern Sie den Phasenübergang flüssig - gasförmig mit Hilfe des p - V -Diagramms eines realen Gases!
- 4.3 Welche Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit nasse Sachen auch bei niedrigen Temperaturen (z. B. $+10^\circ\text{C}$ oder -10°C) getrocknet werden können? Unter welchen Umständen findet der Trocknungsprozess auch bei hohen Temperaturen (z. B. 40°C) nicht oder nur sehr langsam statt?
- 4.4 Erläutern Sie das p - T -Diagramm mit Hilfe der Gibbs'schen Phasenregel!