

Umwandlungsenergien

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Aufgabenstellung | 2 |
| 2 | Allgemeine Grundlagen | 2 |
| 2.1 | Phasenumwandlungen | 2 |
| 2.1.1 | Verdampfen | 2 |
| 2.1.2 | Schmelzen | 2 |
| 2.2 | Spezifische Wärmekapazität und Umwandlungsenthalpie | 3 |
| 2.3 | Aufheizen bzw. Abkühlen im realen Kalorimeter | 3 |
| 3 | Experimente | 4 |
| 3.1 | Bestimmung von C nach der Mischungsmethode | 4 |
| 3.2 | Bestimmung der Schmelzenthalpie von Eis | 5 |
| 3.3 | Verdampfungs-oder Kondensationsenthalpie | 5 |
| 4 | Anhang | 6 |
| 4.1 | Gleichheit der Flächen | 6 |
| 4.2 | Clausius-Clapeyron'sche Gleichung | 6 |
| 4.3 | Versuchsbedingungen, thermodynamische Potentiale | 7 |
| 5 | Fragen | 8 |

1 Aufgabenstellung

1. Die Wärmekapazität eines Kalorimeters ist nach der Mischungsmethode zu bestimmen.
2. Es sind die innere Verdampfungsenthalpie einer Flüssigkeit und
3. die Schmelzenthalpie von Eis zu bestimmen.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Phasenumwandlungen

2.1.1 Verdampfen

Der flüssige und dampfförmige Zustand eines Stoffes sind zwei Phasen, die gleichzeitig existieren und die sich beim Sättigungsdampfdruck im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Bei konstanter Temperatur tritt die gleiche Anzahl von Molekülen aus der Flüssigkeit aus wie auch wieder ein. Bei einer Temperaturerhöhung können mehr Moleküle die zum Verdampfen notwendige (Verdampfungs-) Energie aufbringen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül verdampft ist, genügt der Boltzmann-Statistik. Dies hat eine exponentiell mit T ansteigende Dampfdruck-Kurve zur Folge (Abb. 1 a):

$$p_D(T) \approx n_{fl} k T e^{-\frac{m q_v}{N k T}} \quad (1)$$

Zwischen der Steigung der Dampfdruck-Kurve und der Verdampfungs-Wärme (besser -Enthalpie) q_v (bzw. entsprechend beim Schmelzen, q_s)

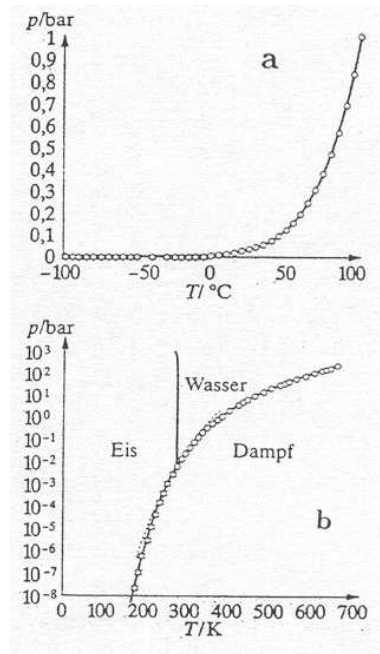


Abb. 1: Wasser: Dampfdruck-Kurve (a); mit Sublimations- und -Schmelzdruck-Kurven sowie Tripelpunkt (b) [1]:

vermittelt die Gleichung von Clausius-Clapeyron einen Zusammenhang:

$$q_v = T \frac{dp_D}{dT} (v_D - v_{fl}) ; \text{ bzw. } q_s = T \frac{dp_s}{dT} (v_{fl} - v_{fest}) . \quad (2)$$

(v_D ; v_{fl} ; v_{fest} : spezifische Volumina der drei Aggregatzustände; p_D = Dampfdruck; p_s = Schmelzdruck).

2.1.2 Schmelzen

Bei der Schmelztemperatur sind Festkörper und Flüssigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht. Die spezifische Schmelzenthalpie q_s ist immer positiv. Das Vorzeichen des Anstiegs der Schmelzdruck-Kurve $p_s(T)$ hängt damit ab vom Vorzeichen von $(v_{fl} - v_{fest})$. Für Eis und wenige andere Stoffe (Ge, Ga, Bi) ist $(v_{fl} - v_{fest})$ negativ (die Dichte von Eis ist geringer als die von Wasser). Beim Tripelpunkt (Wasser: $p = 6,1 \text{ mb}$; $T = 0,0075 \text{ °C}$) besteht Gleichgewicht zwischen Festkörper, Flüssigkeit und Dampf. In ihm vereinigen sich Sublimationsdruck-, Dampfdruck- und Schmelzdruck-Kurve.

2.2 Spezifische Wärmekapazität und Umwandlungsenthalpie

Die einem Körper der Masse m zugeführte Wärmeenergie ΔQ erzeugt entweder eine Temperaturerhöhung ΔT , die der spezifischen Wärmekapazität c umgekehrt proportional ist

$$\Delta Q = m c \Delta T \quad (3)$$

oder sie bewirkt bei konstanter Temperatur (im Idealfall adiabatisch; z. B. bei der Schmelz- oder Siedetemperatur) eine Änderung des Aggregatzustandes (oder allgemeiner eine Struktur- oder Phasenumwandlung), z. B. den Übergang vom festen zum flüssigen oder vom flüssigen zum gasförmigen Zustand mit den Energiebilanzen:

$$\Delta Q_s = m q_s \quad (a); \text{ bzw. } \Delta Q_v = m q_v \quad (b) \quad . \quad (4)$$

Erwärmt man z. B. eine vorgegebene Masse von reinem H_2O bei konstantem Druck in einem idealen Kalorimeter, beginnend bei minus 10°C durch zeitlich konstante Zufuhr an Wärmeenergie, so ändert sich die Temperatur im Eis (bzw. später im Wasser) entsprechend Abb. 2. Hierbei sind die zwei ansteigenden Kurvenabschnitte der Gl. (3) und die zwei horizontalen den Gln. (4a, b) zuzuordnen. Die Zeitdifferenz $(t_2 - t_1)$ ist $\sim q_s$. Die Schmelz- und Siedetemperaturen (T_s und T_{si}) sind druckabhängig (wie?).

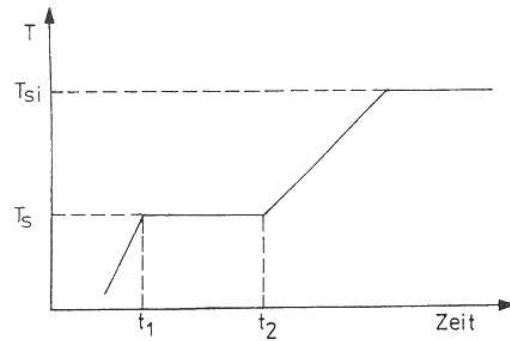


Abb. 2: Schema des Aufheizens von Eis (bzw. Wasser) im idealen Kalorimeter

Die Kalorimetrie beruht auf dem 1. Hauptsatz der Wärmelehre. Es werden Differenzen der inneren Energie (richtig Enthalpie) zwischen zwei Zuständen eines Systems bestimmt. Man unterscheidet zwischen Kalorimetern konstanter Masse und Strömungskalorimetern [3](hier nicht betrachtet).

2.3 Aufheizen bzw. Abkühlen im realen Kalorimeter

Ein reales Kalorimeter konstanter Masse besitzt einerseits eine endliche Wärmekapazität C und gibt andererseits infolge nicht idealer Wärmeisolation durch (Konvektion, Strahlung und) z. B. Leitung ($I_w^{(2)} = -\frac{\lambda A}{l}(T - T_u) = -k(T - T_u)$) an die Umgebung der Temperatur T_u Wärme-Energie ab. Dabei entspricht der Energie-Verlust ⁽¹⁾ gleich dem Wärmestrom ⁽²⁾; mit $T' = (T - T_u)$:

$$I_w^{(1)} = \frac{dQ}{dt} = \frac{(mc_w + C)d(T - T_u)}{dt} ; \quad I_w^{(2)} = -k(T - T_u)$$

$$\frac{dT'}{dt} = -\frac{k}{(mc_w + C)}T' ; \quad \frac{dT'}{T'} = -\frac{k}{(mc_w + C)}dt ; \quad \text{oder}$$

$$(T - T_u) = (T_0 - T_u) \cdot e^{-\frac{k}{(mc_w + C)}t} \quad . \quad (6)$$

Gl. (6) heißt **Newtonsches Abkühlungsgesetz**.

Die Geschwindigkeit des Ausgleichsvorgangs wird bestimmt durch den Quotienten $\frac{k}{(m_w c_w + C)}$ (Temperaturleitfähigkeit [7]), den man bei guten Kalorimetern bei geringer Wärmekapazität $(m_w c_w + C)$ (Empfindlichkeit) durch sehr

gering gehaltene k -Werte möglichst klein halten will. In sogenannten isoperibolen Kalorimetern bildet der Wärmeübergang zur Umgebung die wesentliche Meßgröße [3].

Für geringe Temperaturdifferenzen kann die Gleichung (6) in differentieller Form benutzt oder linearisiert werden: $(T - T_u) = (T_0 - T_u)(1 - \frac{k}{(m_w c_w + C)t})$, wonach die Temperatur im Kalorimeter (ohne zu- oder abgeführte Prozesswärme) näherungsweise linear mit der Zeit ab-(oder zu-)nimmt.

3 Experimente

3.1 Bestimmung von C nach der Mischungsmethode

Zunächst wird die Leermasse des Kalorimetergefäßes einschließlich Deckel, Rührer, Thermometer (Abb. 3a) und bei nachfolgender Bestimmung der Kondensationswärme zusätzlich auch der Kondensationsspirale (Abb. 3b) ermittelt.

Anschließend wird das Kalorimetergefäß mit ca. (500... 560)ml kaltem Wasser gefüllt, aus einer Wägung des gefüllten Gefäßes kann die Masse m_{w1} des Wassers ermittelt werden. Nach etwa (2... 5) Minuten haben sich die Temperaturen von Gefäß und Wasser ausgeglichen und T_1 kann gemessen werden.

Nach Hinzufügen von etwa (280... 360) ml heißen Wassers der Temperatur $T_2 \approx (70...100)^\circ C$ und einigem Rühren wird die Mischungstemperatur T_m gemessen, durch nochmaliges Wägen des Gesamtgefäßes lässt sich die Masse des hinzugefügten heißen Wassers m_{w2} berechnen.

Die gesuchte Wärmekapazität des Kalorimeters C ergibt sich aus der Bilanzgleichung

$$(c_w m_{w1} + C)(T_1 - T_M) = (T_M - T_2)c_w m_{w2} \quad (7)$$

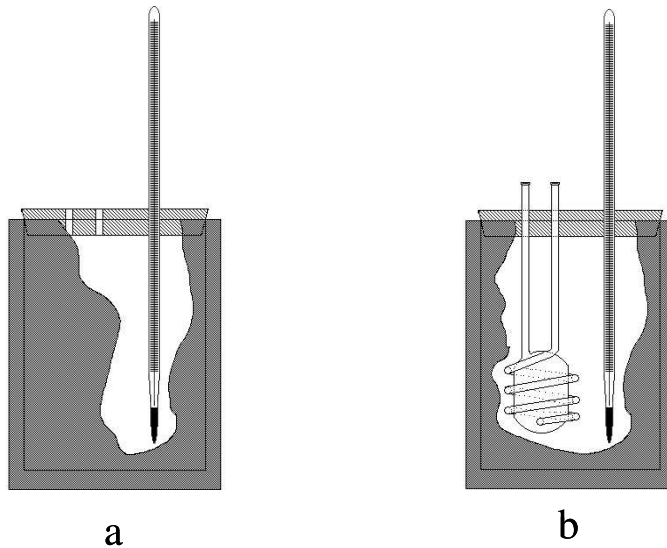


Abbildung 3: Kalorimeter ohne (a) und mit (b) Kondensationsspirale

3.2 Bestimmung der Schmelzenthalpie von Eis

Vor Beginn des Experimentes ist zu gewährleisten, dass die zur Messung verwendeten Eiswürfel auf eine Temperatur von $T_s = 0^\circ\text{C}$ gebracht wurden. Hierzu werden etwa (300... 400)g Eis in ein isoliertes Wassergefäß ($T \approx 5^\circ\text{C}$) gebracht, ca.100 g davon in einen speziellen Einsatz (Abb. 4).

In das Kalorimetergefäß, welches zuvor mit etwa 700 ml Wasser (Masse m_w) bei Raumtemperatur T_1 gefüllt und anschließend gewogen wurde, werden nun 50g ca.trockene Eiswürfel gegeben und der Temperatur-Zeit-Verlauf der Abkühlung registriert. Die Eismasse m_E ergibt sich aus einer abschließenden Wägung des gesamten Gefäßes.

Die spezifische Schmelzwärme für Eis ergibt sich dann aus der Wärmebilanz zu

$$(c_w m_w + C)(T_1^* - T_M) = m_{Eis} q_s + m_{Eis} c_w (T_M - T_s) \quad (8)$$

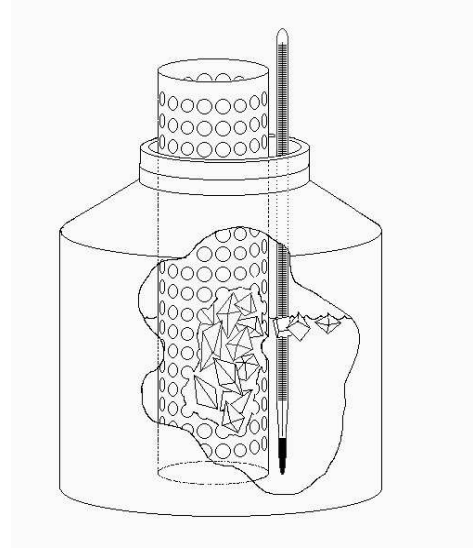


Abbildung 4: Kalorimeter zur Bestimmung der Schmelzwärme

3.3 Verdampfungs-oder Kondensationsenthalpie

Das Kalorimetergefäß, welches die gläserne Kondensationsspirale enthält, wird mit ca. 700 g Wasser von Raumtemperatur gefüllt.

Die im Verdampferkolben befindliche Flüssigkeit [(100... 150) ml] wird zum Sieden gebracht (Siedetemperatur T_{si}). Nach Ausbildung stationärer Verhältnisse im Verbindungsrohr zum Kalorimetergefäß wird die Verbindung zur Kondensationsspirale hergestellt (Abb. 5) und im Verlauf von (10 ... 15) Minuten Kondensat angesammelt. Nach Abtrennen der Verbindung zum Verdampfer und Abwarten des Temperaturausgleichs wird die Endtemperatur T_M im Inneren des Kalorimetergefäßes registriert, die Masse des Kondensats m_D ergibt sich in Analogie zu den oben beschriebenen Messabläufen aus mehreren Wägungen durch Differenzbildung. Die spezifische Kondensationswärme ergibt sich aus der Beziehung

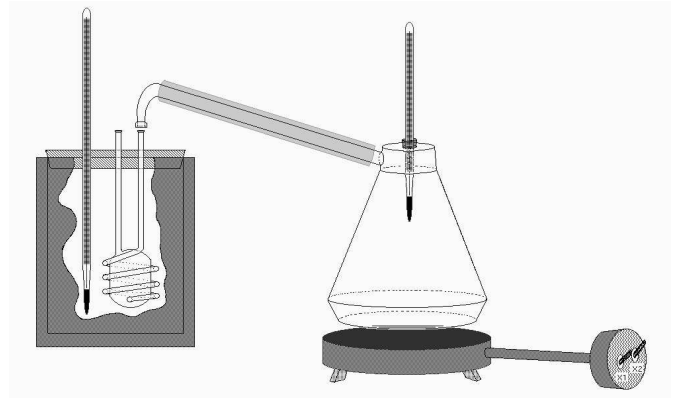


Abbildung 5: Bestimmung der Verdampfungswärme

$$m_D q_{v,a} + m_D c_{fl}(T_{si} - T_M) = (c_w m_w + C)(T_M - T_1^*) \quad (9)$$

Die damit bestimmte Größe $q_{v,a}$ setzt sich aus zwei Anteilen zusammen:

Zum Trennen der Moleküle muß nur die innere Verdampfungsenthalpie $q_{v,i}$ aufgebracht werden. Die verbleibende geringe Differenz, die Verdrängungsarbeit des Dampfes gegen den äußeren Luftdruck p_L , berechnet sich über $p_L v_D = R T$ ($R = 8,315 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) zu

$$q_{v,i} = q_{v,a} - p_L(v_D - v_{fl}) \approx q_{v,a} - p_L v_D = q_{v,a} - R T \approx q_{v,a} - R T_{si} \quad . \quad (10)$$

4 Anhang

4.1 Gleichheit der Flächen

Es geht um die Berechnung der vom Kalorimeter aufgenommenen (oder abgegebenen) Wärmeenergie, z.B. der linken Seite von Gl. (9), worin ohne Korrektur die Temperaturdifferenz verfälscht ist. Diese Korrektur gelingt bei Berücksichtigung der an die Umgebung mit der Temperatur T_u während der endlichen Mischungszeit abgeleiteten Wärmenenergie Q^u , die sich mit der Konstanten für die Kalorimeterverluste k entsprechend Gl. (6) berechnet. Es werden zwei Abkühlungskurven (Abb. 2) verglichen:

1. Ohne Mischungsvorgang würde die Kurve $T_1(t)$ von A über B C F .. verlaufen und die dabei nach außen abgegebene Wärme-Energie wäre nach Gl. (6)

$$Q_1^u = k \int_0^\infty (T_1 - T_u) dt \quad . \quad (11)$$

2. Bei dem Mischungsexperiment läuft die Kurve von A über B E F und die dabei an die Umgebung abgegebene Wärme ist

$$Q_m^u = k \int_0^\infty (T_m - T_u) dt \quad . \quad (12)$$

Die Differenz beider Beträge nach Gln. (11,12)

$$Q_1^u - Q_m^u = k \int_0^\infty (T_1 - T_m) dt \quad (13)$$

stellt als Fläche die zu messende Wärmemenge (linke Seite von Gl.(7)) dar. Sie muß unabhängig von der Zeitdauer des Ausgleichs Δt sein, also auch für den Idealfall $\Delta t \rightarrow 0$ (Kurve A B C D E), gelten. Damit ist zu fordern, daß die Flächen (Integrale), die zu den Kurven A B E und A B C D E gehören, identisch sind. Das bedeutet aber, daß die schraffierten Flächen in Abb. 2 gleich sein müssen.

4.2 Clausius-Clapeyron'sche Gleichung

Nach Abb. 4 betrachtet man einen Kreisprozeß mit einer Flüssigkeit, die bei der Temperatur $(T + dT)$ verdampft, wobei gegen den Dampfdruck $(p_D + dp)$ die Arbeit $W_1 = (p_D + dp)(v_D - v_{fl})$ aufzubringen ist ($1 \rightarrow 2$). Nach adiabatischer Entspannung ($1 \rightarrow 2$) wird die Temperatur T erreicht und der Dampf (später Dampf-Flüssigkeits-Gemisch) beim Druck p_D komprimiert, bis alles verflüssigt ist ($2 \rightarrow 3$), wobei die Arbeit $W_2 = p_D(v_D - v_{fl})$ gewonnen wurde. Danach wird durch geringfügige Temperatur- (und Druck-) Erhöhung wieder der Punkt 1 erreicht.

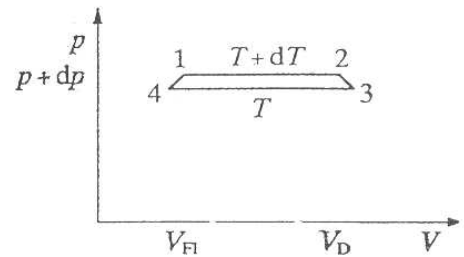


Abbildung 6: Kreisprozeß mit verdampfender Flüssigkeit

Bezüglich der Energiebeiträge entfallen $(2 \rightarrow 3)$ und $(4 \rightarrow 1)$ (Grenzfall $dT \rightarrow 0$), so daß die zugeführte Verdampfungswärme q_v mit dem Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses ($\eta_C = \frac{dT}{T}$) teilweise in die Arbeit $\Delta W = W_1 - W_2 = dp_D(v_D - v_{fl})$ umgewandelt wurde:

$$\eta_C = \frac{\Delta W}{q_v} = \frac{dp_D(v_D - v_{fl})}{q_v} = \frac{dT}{T} \quad . \quad (14)$$

Nach Umstellung der rechten Seite folgt die Gl. (2).

Die Gln. (2,13) enthalten auch näherungsweise die Temperaturabhängigkeit von $q_{v,i}$; experimentelle Werte für H_2O :

2525 kJ/kg (0°C); 2249 kJ/kg (100°C); 2015 kJ/kg (170°); 614 kJ/kg (264°);

0 kJ/kg (374° ; kritische Temperatur).

Aus (2) läßt sich weit unterhalb der kritischen Temperatur nach Multiplikation mit m durch Integration der wesentliche Verlauf der Dampfdruck-Kurve (1; bei Vernachlässigung von v_{fl} gegenüber v_D und mit $pV_D = RT$ sowie $Q_v = mq_v$; $V_D = mv_D$) bestimmen:

$$Q_v \approx T \frac{dp_D}{dT} \frac{RT}{p_D} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dp_D}{p_D} \approx \frac{Q_v}{RT^2} dT \quad ; \quad \ln p_D \sim -\frac{Q_v}{RT} \quad \text{oder} \quad p_D \sim e^{-\frac{Q_v}{RT}} \quad . \quad (15)$$

4.3 Versuchsbedingungen, thermodynamische Potentiale

Man muß unterscheiden, ob der betreffende Prozeß (z. B. Phasenumwandlung) bei konstantem Druck oder konstantem Volumen bzw. isotherm oder adiabatisch durchgeführt wurde.

Allgemein ist je nach den Versuchsbedingungen das thermodynamische Gleichgewicht gegeben durch das Minimum der entsprechenden Energie-Größe [Enthalpie (adiabatisch-isobar), freie Energie (isotherm-isochor), freie Enthalpie (isotherm-isobar)], wobei, bezugnehmend auf die innere Energie U , differentiell kleine Änderungen in der Nähe des Gleichgewichts betrachtet werden:

| Bedingungen | Größe | Integr. Form | Diff. Form |
|-----------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Q^* ; $V = \text{konst.}$ | Inn. Energie | U | $dU = Tds - pdV$ |
| Q^* ; $p = \text{konst.}$ | Enthalpie | $H = U + pV$ | $dH = TdS + Vdp$ |
| V ; $T = \text{konst.}$ | freie Energie | $F = U - TS$ | $dF = -SdT - pdV$ |
| p ; $T = \text{konst.}$ | freie Enthalpie | $G = U - TS + pV$ | $dG = -SdT + Vdp$ |

($Q^* = \text{konst.}$; besser $dQ^* = 0 \rightarrow$ adiabatisch). Daher muß, streng genommen, bei konstantem Luft-Druck und (auf den Idealfall korrigiert) adiabatischen Bedingungen von Umwandlungs-**Enthalpien** q_s ; $q_{v,i}$ gesprochen werden. Im Rahmen des Praktikums genügt auch "Umwandlungs-Wärme" (Enthalpie = Erwärmung; gr).

Tab. 1: Auszüge aus Dampfdruck-Kurven [3, 9]

| H_2O | | Ethanol | |
|------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|
| Temperatur/ $^\circ\text{C}$ | p_D/mbar | Temperatur/ $^\circ\text{C}$ | p_D/mbar |
| 98,5 | 960,2 | 76 | 926 |
| 99,0 | 977,6 | 77 | 963 |
| 99,5 | 995,3 | 78 | 1003 |
| 100,0 | 1013,2 | 78,4 | 1013,2 |
| 100,5 | 1031,5 | 79 | 1043 |
| 101,0 | 1049,9 | 80 | 1088 |

5 Fragen

1. Wovon hängt der Dampfdruck einer Flüssigkeit ab?
2. Was ist die kritische Temperatur in Bezug auf die Dampfdruck-Kurve?
3. Welche Arten der Wärmeübertragung führen zum Temperatenausgleich beim realen Kalorimeter mit konstanter Masse? Wie gelingt gute Wärmeisolation?
4. Was versteht man unter Sublimation?
5. Was besagt die Gleichung von Clausius-Clapeyron?
6. Was versteht man unter dem Tripelpunkt? Bei welchen (p, T) -Koordinaten liegt er etwa bei Wasser?
7. Wie kann man Temperaturen und Wärmemengen messen?
8. Was besagt die van der Waals'sche Gleichung?
9. Wann siedet eine Flüssigkeit? Wie bestimmt man die Siedetemperatur T_{si} von Wasser?
10. Wodurch ist der Anstieg der Dampfdruck-Kurve $p_D(T)$ gegeben?
11. Wie korrigiert man bei kalorimetrischen Messungen die Verluste durch Wärmeaustausch mit der Umgebung?
12. Was versteht man unter Siedeverzug? Wie kann man ihn verhindern?
13. Wie erklären sich das Schlittschuh-Laufen und das Fließen der Gletscher über den Unterschied im spezifischen Volumen zwischen Wasser und Eis?
14. Zeichnen Sie den Temperatur-Zeit-Verlauf für eine gleichmäßige Energieabführung aus einer bestimmten Masse von Wasser-Dampf bis hin zu Eis! Was könnte man im Idealfall aus den Kurvenabschnitten bestimmen?

Literatur

- [1] Gerthsen, Physik (H. Vogel), Springer Berlin 1995
- [2] A. Recknagel, Physik, Schwingungen, Wellen, Wärmelehre
- [3] F. Kohlrausch, Praktische Physik, Bde. I, III, 1985
- [4] H. Niedrig, Physik, 1992
- [5] W. Walcher, Praktikum der Physik, 1989
- [6] H. J. Paus, Physik in Experimenten und Beispielen
- [7] G. Joos, Lehrbuch der theoretischen Physik
- [8] W. Ilberg, M. Krötsch, D. Geschke, P. Kirsten, W. Schenk, A. Schneider, H. Schulze, Physikalisches Praktikum für Anfänger, Leipzig 1994
- [9] D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-V., 1967