

# Versuch 200

## Spezifische Kondensationswärme von Wasserdampf

### 1. Aufgaben

- 1.1 Ermitteln Sie die Wärmekapazität eines Kalorimeters!
- 1.2 Bestimmen Sie die spezifische Kondensationswärme von Wasserdampf und berechnen Sie daraus die molare Kondensationswärme!

### 2. Grundlagen

#### Stichworte :

Wärmemenge, Innere Energie, Wärmekapazität, Phasenübergang, Umwandlungswärme, Kalorimeter, Temperatur-Zeit-Diagramm

#### 2.1 Wärmekapazität und spezifische Wärmekapazität

Die einem Körper zugeführte Wärmemenge  $\Delta Q$  bewirkt eine proportionale Erhöhung seiner Temperatur um  $\Delta \vartheta$  ( $\vartheta$ ...Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$ ), wenn dabei kein Phasenübergang stattfindet. Der Proportionalitätsfaktor ist die **Wärmekapazität K** (Einheit J / K).

$$\Delta Q = K \cdot \Delta \vartheta \quad \text{bzw.} \quad K = \frac{\Delta Q}{\Delta \vartheta} \quad (1)$$

K kann als Quotient aus zu- bzw. abgeführter Wärmemenge und der entsprechenden Temperaturdifferenz berechnet werden. Der Zahlenwert der Wärmekapazität ist gleich der Wärmemenge  $\Delta Q$  in Joule, die benötigt wird, einen Körper um  $\Delta \vartheta = 1 \text{ K}$  zu erwärmen. Für reine Stoffe ist die Angabe der auf die Masse bezogenen **spezifischen**

**Wärmekapazität c** (Stoffkonstante, Einheit  $\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ ) möglich. Gl. 1 lautet dann:

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta \vartheta \quad (2)$$

#### 2.2 Verdampfungswärme

Findet ein Phasenübergang statt, so ist in jedem Fall eine zusätzliche **Umwandlungswärme** zu beachten (z.B.: Verdampfungswärme beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand). Diese bewirkt keine Temperaturänderung, sondern

dient zur Überwindung zwischenmolekularer Kräfte und (im Falle des Verdampfens) dem Verrichten von Volumenarbeit (gegen den äußeren Luftdruck). Die Verdampfungswärme muß der Flüssigkeit in Form einer bestimmten Wärmemenge  $\Delta Q$  von außen zugeführt werden. Die Größe von  $\Delta Q$  ist von der Masse der zu verdampfenden Substanz abhängig.

$$\Delta Q = q_v \cdot m \quad (3)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $q_v$  ist die **spezifische Verdampfungswärme** (auf die Masseneinheit bezogene Verdampfungswärme, Einheit J/kg). Auch sie ist eine Stoffkonstante. Beim Kondensieren wird genau derselbe Betrag  $\Delta Q$  wieder frei (Kondensationswärme), der zum Verdampfen aufgewendet wurde.

Anmerkung:

Kann die Umwandlungswärme nicht „schnell“ genug von außen zugeführt werden, wird sie dem System, das dann als quasi abgeschlossen betrachtet werden kann, entzogen. Die bei der Verdunstung auftretende Umwandlungswärme wird beispielsweise zur örtlichen Betäubung (Kühlung) mit Äthylchlorid ausgenutzt. Auch die Verdunstung von Wasser an der Körperoberfläche von Lebewesen ist mit einem Wärmeentzug und somit einer Kühlung verbunden.

### 2.3 Messung von Wärmemengen (Kalorimetrie)

Die Bestimmung von Wärmemengen erfolgt durch Auswertung der Energiebilanz im Mischungskalorimeter bei Verwendung einer Kalorimeterflüssigkeit bekannter spezifischer Wärmekapazität (z.B. Wasser). Dabei wird die Kalorimeteranordnung als abgeschlossenes System behandelt, d.h. der Wärmeaustausch mit der Umgebung wird vernachlässigt. Eine Minimierung dieses Wärmeaustausches erreicht man durch gute Isolation des Gefäßes. Der verbleibende Rest (systematischer Fehler) läßt sich durch die Auswertung eines **Temperatur-Zeit-Diagramms** nahezu vollständig korrigieren. Weil das Kalorimeter selber am Wärmeaustausch beteiligt ist, muß seine Wärmekapazität bekannt sein. Eine Berechnung ist schwierig, da es aus Teilen unterschiedlichen Materials besteht. Deshalb ist die experimentelle Bestimmung vorzuziehen.

### 2.4 Bestimmung der Wärmekapazität eines Kalorimeters

Es wird dazu die Mischung von warmem Wasser ( $m_w, \vartheta_w$ ) mit im Kalorimeter befindlichem kaltem Wasser ( $m_k, \vartheta_k$ ) durchgeführt, wobei sich die Mischungstemperatur  $\vartheta_M$  einstellt. Die vom warmen Wasser abgegebene Wärmemenge  $\Delta Q_1$  ist gleich der Summe der vom kalten Wasser und dem Kalorimeter aufgenommenen Wärmemengen  $\Delta Q_2$  und  $\Delta Q_3$ , d.h. die Bilanzgleichung lautet:

$$\Delta Q_1 = \Delta Q_2 + \Delta Q_3 \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} \Delta Q_1 &= c \cdot m_w \cdot (\vartheta_w - \vartheta_M) \\ \Delta Q_2 &= c \cdot m_k \cdot (\vartheta_M - \vartheta_k) \\ \Delta Q_3 &= K \cdot (\vartheta_M - \vartheta_k) \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$K = c \cdot \left[ m_w \frac{\vartheta_w - \vartheta_M}{\vartheta_M - \vartheta_K} - m_K \right] \quad (4)$$

$$c = 4.18 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \text{ (spezifische Wärmekapazität von Wasser)}$$

## 2.5 Bestimmung der spezifischen Kondensationswärme von Wasserdampf

Dazu wird Wasserdampf ( $m_D, \vartheta_D$ ) in kaltes Wasser ( $m_K, \vartheta_K$ ) eingeleitet. Dabei wird die Kondensationswärme frei, und das kondensierte Wasser kühlt sich unter Wärmeabgabe weiter bis auf die Mischungstemperatur  $\vartheta_M$  ab. Auf der anderen Seite werden das kalte Wasser und das Kalorimeter bis auf  $\vartheta_M$  erwärmt. Aus dieser Bilanz (Bitte nachvollziehen!) erhält man für die spezifische Kondensationswärme:

$$q_v = \frac{c \cdot m_K + K}{m_D} \cdot (\vartheta_M - \vartheta_K) - c \cdot (\vartheta_D - \vartheta_M) \quad (5)$$

## 2.6 Temperatur - Zeit - Diagramm

Bei allen bisherigen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, daß kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. In der Praxis wäre dafür eine hundertprozentige Wärmeisolation erforderlich oder aber der Wärmeaustausch (einschließlich der Messung aller Größen) müßte in unendlich kurzer Zeit erfolgen. Beides ist nicht möglich, läßt sich jedoch durch einen Trick geschickt umgehen (vgl. Bild 1). Über eine Vorperiode wird die Temperatur des kalten Wassers in regelmäßigen Abständen gemessen. Nach Einleitung des Dampfes wird die Temperaturmessung über eine Nachperiode weitergeführt. Grund für die Abnahme von  $\vartheta$  während der Nachperiode ist die Wärmeabgabe an die Umgebung, da diese im allgemeinen kälter als das erwärmte Wasser im Kalorimeter ist (bei der Vorperiode hängt der Temperaturverlauf davon ab, welche Temperatur das kalte Wasser im Vergleich zur Zimmertemperatur besitzt).

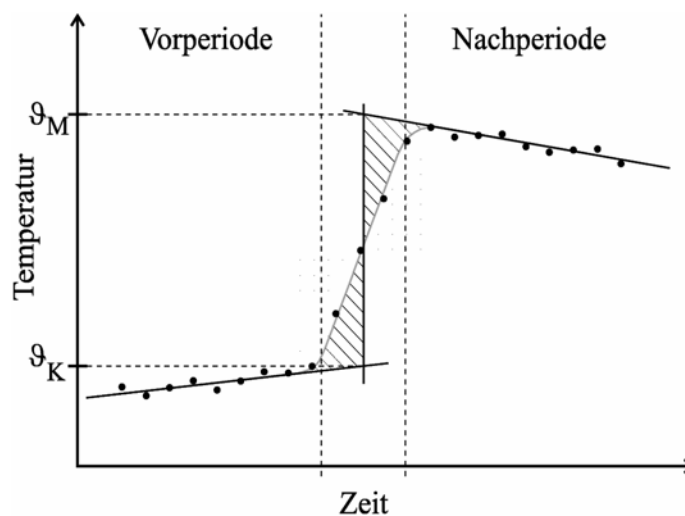


Bild 1: Temperatur-Zeit-Diagramm

Die Temperaturänderung als Funktion der Zeit ist strenggenommen exponentiell, kann aber über kleine Bereiche als linear angesehen werden. Verlängert man die durch die Meßpunkte der Vor- und Nachperiode gelegten Geraden jeweils in Richtung Dampfeinleitungsphase (Extrapolation) und zeichnet eine Senkrechte so, daß die schraffierten Flächen links und rechts etwa gleich groß sind, so erhält man die Kurve für einen idealisierten, unendlich schnellen Mischvorgang und daraus die Temperaturen  $\vartheta_K$  und  $\vartheta_M$ .

Bemerkungen:

- Durch die Flächengleichheit wird erreicht, daß der Energieverlust zu Beginn der Dampfeinleitung (Fläche links), welcher durch die Idealisierung vernachlässigt wird, durch die Annahme eines zu großen Energieverlustes am Ende der Dampfeinleitung (Fläche rechts) genau kompensiert wird.
- Im ersten Versuchsteil (Bestimmung von  $K$ , Zugabe des heißen zum kalten Wasser) verläuft der Temperaturanstieg sehr schnell. Danach dauert es noch ca. 1min bis zum vollständigen Temperatúrausgleich. Es ist sinnvoll, nach einer Minute mit der Aufnahme der Nachperiode zu beginnen und auf die Temperatur zum Mischungszeitpunkt ( $t = 0$ ) zu extrapolieren.

### 3. Versuchsdurchführung

#### 3.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Vor Versuchsbeginn wird das Kalorimeter (einschließlich Thermometer) im trockenen Zustand gewogen. Die Bestimmung der Wassermassen erfolgt jeweils als Differenzmessung.

Für das kalte Wasser verwendet man sinnvollerweise destilliertes Wasser vom Versuchsplatz, welches sich - genau wie das Kalorimeter - bereits an die Raumtemperatur angeglichen hat. Damit kann die Vorperiode sehr kurz gehalten bzw. sogar ganz weggelassen werden, da die zugehörige Gerade waagrecht verläuft (Nachprüfen!) Zum Mischen verwendet man siedendes Wasser (Leitungswasser im Siedetopf erhitzen). Das hat den Vorteil, daß erstens die Temperatur nicht gemessen werden muß (Siedetemperatur entsprechend dem aktuellen Luftdruck aus der Tabelle am Versuchsplatz herausuchen) und zweitens durch die große Temperaturdifferenz eine relativ hohe Meßgenauigkeit erzielt werden kann.

Die Dauer der Nachperiode sollte mindestens 5 min betragen. Entscheidend ist, daß der Gang der Temperatur eindeutig erkennbar ist und damit eine Extrapolation möglich wird.

Die Massenbestimmung erfolgt unmittelbar vor ( $m_K$ ) und nach dem Mischen ( $m_K + m_W$ ), um keine Verfälschung durch Verdunsten zu erhalten (am besten Mischung gleich auf der Waage durchführen). Die Gesamtwassermenge sollte in etwa der Menge des kalten Wassers bei Aufgabe 2 entsprechen.

### 3.2 Bestimmung der spezifischen Kondensationswärme

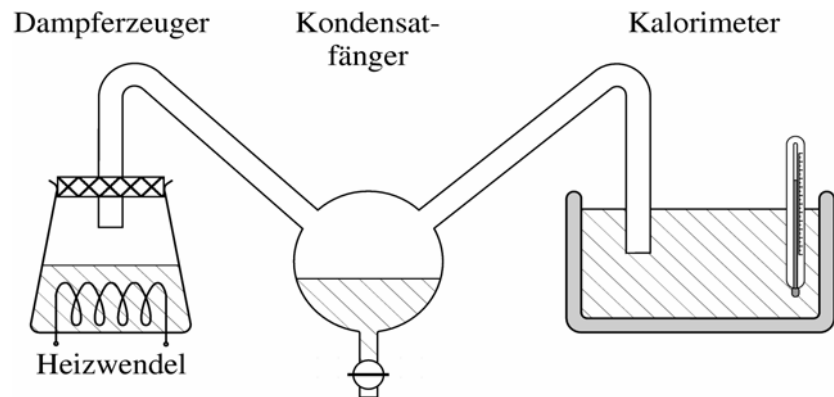


Bild 2: Versuchsaufbau

Den Versuchsaufbau zeigt Bild 2. Im linken Gefäß (Dampferzeuger) befindet sich eine elektrische Heizwendel, deren Leistung mit einem Regeltrafo eingestellt werden kann. Der erzeugte Dampf gelangt über ein Leitungssystem in das Kalorimeter. Im Leitungssystem befindet sich ein Kondensatfänger, der dazu dient, bereits im Rohr kondensierten Dampf aufzufangen.

Nachdem das Wasser im Dampferzeuger siedet, sind einige Minuten bis zur Einstellung eines Temperaturgleichgewichtes abzuwarten. Danach wird der Dampf in das mit Wasser gefüllte Kalorimeter eingeleitet. Es ist darauf zu achten, daß das Rohr genügend tief ( $\geq 5$  cm) in das Wasser eintaucht. Die Dampfeinleitung soll etwa 5 min dauern. Für die Bestimmung der Temperaturen gilt sinngemäß das in den Abschnitten 2.6 und 3.1 Gesagte.

Durch Bestimmen der Wassermasse im Kalorimeter vor und nach der Messung wird die Dampfmasse  $m_D$  ermittelt.

### 3.3 Auswertung

Die korrigierten Temperaturen sind den Temperatur-Zeit-Diagrammen zu entnehmen. Mit Hilfe der Gleichungen 4 und 5 sind die Werte für  $K$  und  $q_v$  zu berechnen. Für beide Ergebnisse ist der Größtfehler durch partielle Ableitung der jeweiligen Formel nach allen fehlerbehafteten Größen zu ermitteln. Es ist weiterhin der relative Fehler anzugeben und eine Aussage darüber zu treffen, welchen prozentualen Anteil die einzelnen Meßgrößen am Gesamtfehler haben. Vergleichen Sie Ihr Ergebnis  $q_v$  mit dem Tabellenwert und diskutieren Sie vorhandene Abweichungen.

Hinweis: Denkbar wäre z.B. eine Verfälschung der Ergebnisse durch bereits im Zuleitungsrohr kondensiertes Wasser.  
Wie kann man diesen systematischen Fehler korrigieren?

Die **molare Verdampfungswärme**  $Q_v$  erhält man durch Multiplikation von  $q_v$  mit der molaren Masse  $M$ .