

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!
- 1.3 Untersuchen Sie den Einfluss der einzelnen Messgrößen auf die Genauigkeit des Endergebnisses!

2. Grundlagen

Stichworte:

Basiswissen: Energieerhaltungssatz, Wärmemenge, Wärmekapazität, Temperatur, Verdampfungswärme, Temperatur-Zeit-Diagramm

Weiterführend: Verdampfungsenthalpie, Druckabhängigkeit der Siedetemperatur

2.1 Wärmekapazität und spezifische Wärmekapazität

Die einem Körper zugeführte Wärmemenge ΔQ bewirkt eine proportionale Erhöhung seiner Temperatur um ΔT , wenn dabei kein Phasenübergang stattfindet. Der Proportionalitätsfaktor ist die **Wärmekapazität K** (Einheit J/K)

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

Die Wärmekapazität K kann als Quotient aus zu- bzw. abgeführter Wärmemenge und der entsprechenden Temperaturdifferenz berechnet werden. Der Zahlenwert der Wärmekapazität ist gleich der Wärmemenge ΔQ in Joule, die benötigt wird, einen Körper um $\Delta T = 1 \text{ K}$ 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:

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

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 ΔQ von außen zugeführt werden. Die Größe von ΔQ 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 ΔQ 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, T_w) mit im Kalorimeter befindlichem kaltem Wasser (m_k, T_k) durchgeführt, wobei sich die Mischungstemperatur T_M einstellt. Die vom warmen Wasser abgegebene Wärmemenge ΔQ_1 ist gleich der Summe der vom kalten Wasser und dem Kalorimeter aufgenommenen Wärmemengen ΔQ_2 und ΔQ_3 , d.h. die Bilanzgleichung lautet:

$$\Delta Q_1 = c \cdot m_W \cdot (T_W - T_M)$$

$$\Delta Q_1 = \Delta Q_2 + \Delta Q_3 \quad \text{mit} \quad \Delta Q_2 = c \cdot m_K \cdot (T_M - T_K)$$

$$\Delta Q_3 = K \cdot (T_M - T_K).$$

Daraus folgt:

$$K = c \cdot \left[m_W \frac{T_W - T_M}{T_M - T_K} - m_K \right] \quad (4)$$

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

2.5 Bestimmung der spezifischen Kondensationswärme von Wasserdampf

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

$$q_v = \frac{c \cdot m_K + K}{m_D} \cdot (T_M - T_K) - c \cdot (T_D - T_M) \quad (5).$$

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 T 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).

Die Temperaturänderung als Funktion der Zeit ist streng genommen 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 T_K und T_M . 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.

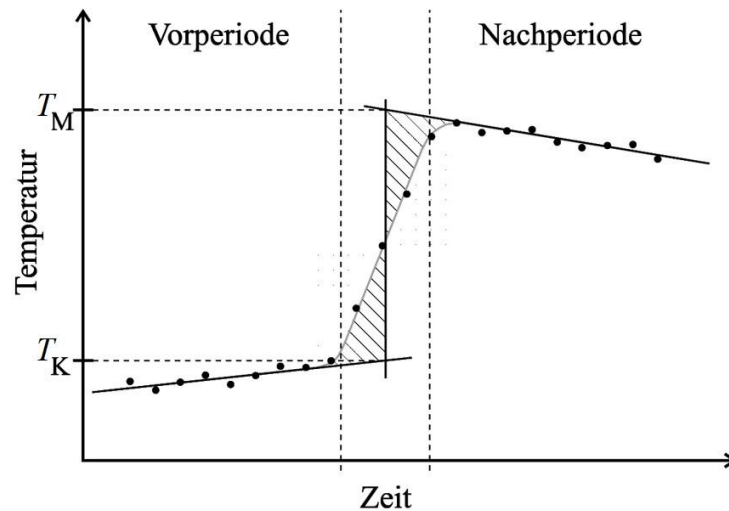


Bild 1: Temperatur-Zeit-Diagramm.

Bemerkung:

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. Hier ist es 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

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.

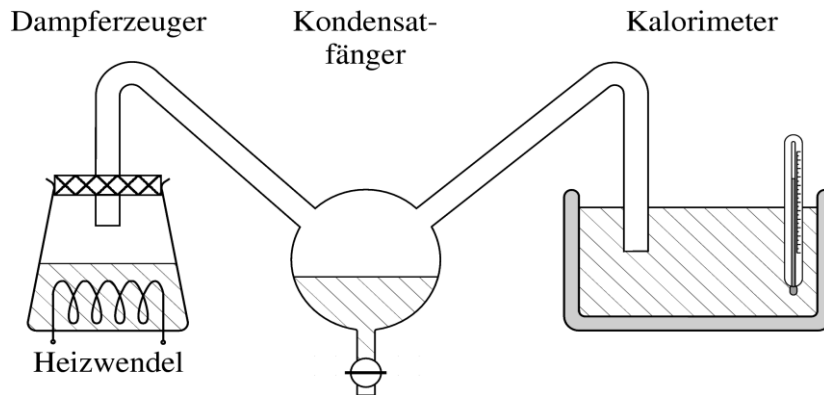


Bild 2: Versuchsaufbau.

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 (≥ 5 cm) in das Wasser eintaucht. Die Dampfeinleitung soll etwa 5 min andauern. Nach Beendigung der Dampfeinleitung wird für 10-15 Minuten die Temperatur weiterhin in regelmäßigen Abständen (Nachperiode) gemessen. Für die Bestimmung der Temperaturen (T_K und T_M) 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) können die Werte für K und q_V berechnet werden. Die molare Verdampfungswärme Q_V erhält man durch Multiplikation von q_V mit der molaren Masse M .

Bestimmen Sie die Messgenauigkeiten (ΔK , Δq_V , ΔQ_V) Ihrer Ergebnisse (siehe Abschnitt 3.4) und vergleichen Sie diese mit Tabellenwerten. Diskutieren Sie etwaige Abweichungen (falls vorhanden). Denkbar wäre z.B. eine Verfälschung der Ergebnisse durch bereits im Zuleitungsrohr kondensiertes Wasser. Wie könnte man diesen systematischen Fehler korrigieren?

3.4 Hinweise zur Genauigkeitsabschätzung

Massen: Die vorhandene Waage besitzt eine Anzeigegenauigkeit von 0.1g. Damit beträgt die Messunsicherheit (exakte Eichung vorausgesetzt) $\Delta m = \pm 0.05$ g. Falls der Eichfehler größer ist (Hinweise am Platz beachten, Assistenten fragen), so ist dieser zu verwenden.

Temperaturen: Da bei diesem Experiment nur Temperaturdifferenzen in die Auswertung eingehen, spielt der Eichfehler des Thermometers keine Rolle. Ist die Temperatur konstant (das könnte bei T_K der Fall sein), wird der Messfehler durch die Ablesegenauigkeit bestimmt, z.B. bei auf $\frac{1}{2}$ Skt. genauer Ablesemöglichkeit $\rightarrow \Delta T_K = \pm \frac{1}{4}$ Skt. (Skt. = Skalenteil).

Verändert sich die Temperatur wie bei der Aufnahme des Temperatur-Zeit-Diagramms, so ist die Genauigkeit vermutlich schlechter, was aber hier nicht weiter stört, da die Größe T_M letztendlich aus einer grafischen Darstellung abgelesen wird.

Die Bestimmung von T_W erfolgt indirekt über den Luftdruck p_L . Hier sollte man also die Genauigkeit der Luftdruckmessung abschätzen, woraus sich anhand der Tabelle der Einfluss auf T_W ergibt.

Temperatur-Zeit-Diagramm: Die Nachperiode muss so lange aufgenommen werden, bis der Temperaturabfall näherungsweise als linear angesehen werden kann. Dieser Bereich ist dann zu extrapolieren (bis zur richtigen Stelle: bei K auf $t = 0$; bei q_V auf die Mitte der Dampfleitung). Der Maßstab der y-Achse darf nicht zu klein gewählt werden. Im Idealfall bildet die Gerade einen Winkel von 45° zu beiden Achsen des Diagramms. Eine Genauigkeit ΔT_M in der Größenordnung 0.1° ist anzustreben.

Genauigkeit der Ergebnisse: Um aus den Größen Δm und ΔT einen Wert für ΔK bzw. Δq_V zu erhalten, ist hier die partielle Ableitung nach allen fehlerbehafteten Größen die beste Methode. Möglich ist auch eine geschickte Kombination aus der Addition absoluter und relativer Fehler. Hinweise dazu gibt es auf der Praktikums-Homepage: \Rightarrow Mess(un)genauigkeit-Fehlerrechnung: „Fehlerrechnung - leicht gemacht“. Fragen Sie dazu auch ihren betreuenden Assistenten.

Der Wert ΔQ_V ergibt sich danach sehr einfach aus der Tatsache, dass der prozentuale Fehler von Q_V derselbe ist wie der von q_V (wenn man die molare Masse als fehlerlos betrachtet).

Anteile der Messgrößen am Gesamtfehler: Die endgültigen Werte ΔK bzw. Δq_V setzen sich bei ihrer Berechnung aus mehreren Summanden zusammen. Deren Größe gibt Aufschluss darüber, welchen Anteil die einzelnen Messgrößen (Massen, Temperaturen, ΔK) an der Gesamtmessungenauigkeit haben. Geben Sie also die prozentualen Anteile dieser Einzelgrößen am Gesamtfehler an, und überlegen Sie, welche Schlussfolgerungen sich daraus ergeben würden, falls bei einer etwaigen Wiederholung der Messung eine höhere Genauigkeit erreicht werden soll?