

## T7 Phasenumwandlungsenthalpie

### 1. Bestimmung der Kondensationsenthalpie und -entropie

- a) Versuchserläuterung
- b) Werte und Grafiken
- c) Berechnung der Kondensationsenthalpie
- d) Berechnung der Kondensationsentropie

### 2. Bestimmung der Schmelzenthalpie und -entropie

- a) Versuchserläuterung
- b) Werte und Grafiken
- c) Berechnung der Schmelzenthalpie
- d) Berechnung der Schmelzentropie

### 3. Bestimmung der Verdampfungsenthalpie

- a) Versuchserläuterung
- b) Werte und Grafiken
- c) Berechnung der molaren Verdampfungsenthalpie
- d) Berechnung der spezifischen Verdampfungsenthalpie

### 4. Auswertung/Fazit

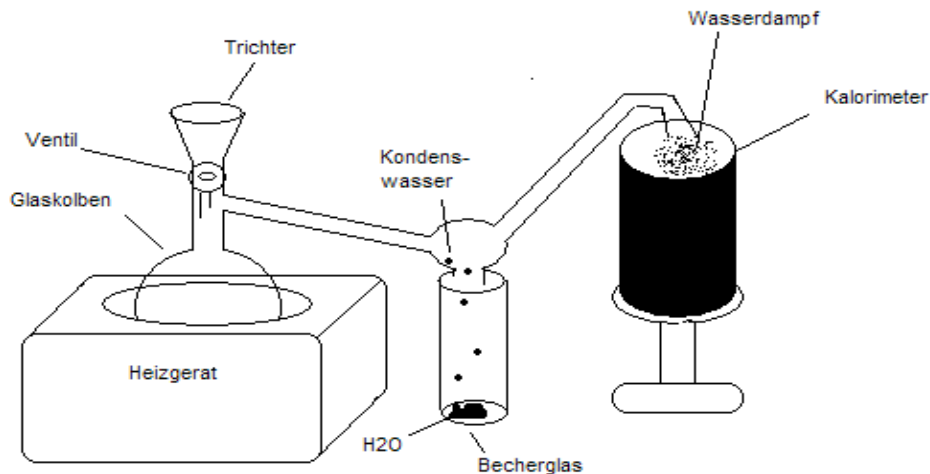
#### 1. Bestimmung der Kondensationsenthalpie und -entropie

##### a) Versuchserläuterung

Im ersten Teilversuch wollen wir die Kondensationsenthalpie des Wassers bestimmen. Dazu lassen wir im unten aufgeführten Versuchsaufbau Wasser im Glaskolben bis zur Siedetemperatur erhitzen und führen danach den Wasserdampf durch ein Glasrohr hin zu unserem Kalorimeter. Dabei mussten wir besonders darauf achten, dass kein kondensiertes Wasser in unser mit Zimmertemperatur temperiertes Wasser gelangt, da dies unsere Ergebnisse später sehr stark verfälscht hätte.

Durch das Vermischen des Wasser mit dem hinaufströmenden Wasserdampf erhöhte sich die Temperatur im Kalorimeter. Die Änderung der Wassertemperatur wurde dabei in einem zeitlichen Verlauf festgehalten.

## Versuchsaufbau zur Bestimmung der Kondensationsenthalpie und -entropie



Zur Berechnung der spezifischen Kondensationsenthalpie können wir folgende Formel verwenden:

$$\Delta h_K = c_w(T_A - T_M) - [(m_B \cdot c_w + C)(T_M - T_B)]/m_A$$

wobei die Größen mit dem Index A das höhere Temperierte Teilssystem, also in diesem Fall das kondensierte Wasser, beschreiben, während die Größen mit dem Index B zum Wasser im Kalorimeter (vor Versuchsbeginn) gehören.

$T_M$  steht für die Mischtemperatur, also für die Temperatur im Kalorimeter nach dem Versuch.  $C_w$  ist die spez. Wärmekapazität des Wassers und  $C$  ist die Wärmekapazität des Kalorimeters.  $m_A$  und  $m_B$  beschreiben die Massen des Wassers im Kalorimeter vor dem Versuch und die Differenz der Masse im Kalorimeter vor und nach dem Versuch.

### b) Werte und Grafiken

T [°C]	t [s]
23,4	0
23,4	30
23,4	60
23,4	90
23,4	120
23,4	150
25,4	180
26,8	210
28,7	240
30,9	270
33,6	300
34,7	330
36,3	360
37,1	390
38,9	510
38,7	810
38	1120
37,3	1420
36,7	1720

Unsere aufgezeichneten Werte wurden mit Hilfe einer Uhr und eines Thermometers gemessen:

Um später die Mischungstemperatur  $T_M$  bestimmen zu können, haben wir unsere Anfangstemperatur für den Graphen einfach mehrfach in die Tabelle mit aufgenommen, da wir die Anfangstemperatur als konstant annehmen können.

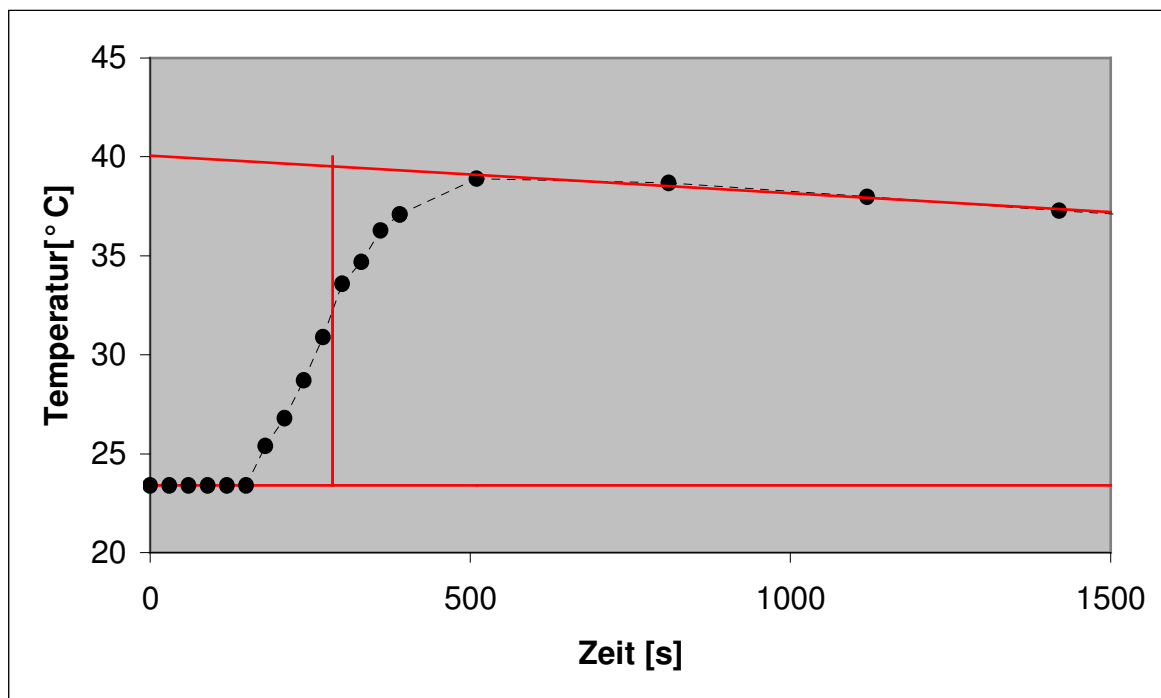
Ab der Zeit  $t = 150$  s begann dann der Erwärmungsvorgang, bei welchem wir in Intervallen von 30s jeweils die aktuelle Temperatur des Wassers im Kalorimeter bestimmt haben.

Ab der Zeit  $t = 510$  s begann der Abkühlungsvorgang.

Unter ständigem Rühren kühlte sich das Wasser wieder ab, wobei wir hier in Abständen von 5 min gemessen hatten.

Um die Mischtemperatur zu bestimmen, mussten wir Ausgleichsgeraden zum Beginn der Messung bei 23,4 ° C (Anfangstemperaturgerade) und zum Ende bei 38,9 ° C (Höchsttemperaturgerade) in die Graphik hineinlegen. Mit Hilfe dieser Geraden mussten wir eine weitere senkrechte Gerade (Mischungstemperaturgerade) hineinlegen, welche genau so in das Diagramm gelegt werden musste, dass die mit dem Temperaturverlaufgraphen eingeschlossenen Flächen links und rechts der senkrechten Geraden den gleichen Flächeninhalt besitzen.

Die dabei entstehenden Geradenschnittpunkte geben uns nun 2 benötigte Werte an: Zum einen die Mischtemperatur  $T_M$  (oberer Schnittpunkt) zum anderen die Anfangstemperatur  $T_B$ . Grund für diese sogenannte Extrapolation ist der Wärmeverlust des Kalorimeters und eine gewisse Trägheit bei der Verteilung der Wärme. Die senkrechte Gerade gibt dabei den theoretischen Temperaturverlauf einer Phasenumwandlung an.



(Graph Kondensationsenthalpie)

Mit dieser Mischungstemperaturgerade ergibt sich ein Wert von  $T_M = 39,5 \text{ } ^\circ \text{C}$ .

### c) Berechnung der Kondensationsenthalpie

Da wir nun alle Größen kennen können wir damit beginnen die spezifische Kondensationsenthalpie zu bestimmen.

$$\Delta h_K = c_W * (T_A - T_M) - [ (m_B * c_W + C)(T_M - T_B) / m_A ]$$

$c_W$  – spezifische Wärmekapazität des Wassers [ 4,178 kJ / K kg ]

$C$  – Wärmekapazität des Kalorimeters [ 20 J/K ]

$T_A$  – Kondensationstemperatur [ 100 ° C ]

$T_M$  – Mischungstemperatur [ 39,5 ° C ]

$T_B$  – Wassertemperatur im Kalorimeter vor dem Mischvorgang [ 23,4 ° C ]

$m_A$  – Masse des kondensierten Wasserdampfes [ 0,0075 kg ]

$m_B$  – Wasser im Kalorimeter [ 0,2819 kg ]

Somit erhalten wir für die spezifische Kondensationsenthalpie:

$$\underline{\Delta h_K = - 2,318 \cdot 10^6 \text{ J/kg}}$$

Die nun zu errechnende molare Kondensationsenthalpie  $\Delta h_{KM}$  ergibt sich aus der spezifischen Kondensationsenthalpie  $\Delta h_K$  multipliziert mit der Molaren Masse  $M$  des Wassers ( $M = 0,018 \text{ kg/mol}$ ):

$$\Delta h_{KM} = \Delta h_K \cdot M$$

$$\underline{\Delta h_{KM} = - 41,724 \text{ kJ/mol}}$$

#### d) Berechnung der Kondensationsentropie

Hierzu benutzen wir die Beziehung zwischen Kondensations-entropie  $\Delta S$  und -enthalpie  $\Delta H$  :

$$\Delta S = \Delta H / T$$

Wobei  $T$  für die Siede- bzw. Kondensationstemperatur (373,14K) steht. Bezogen auf spezifische Enthalpie und Entropie erhalten wir:

$$\Delta s_K = \Delta h_K / T$$

$$\underline{\Delta s_K = 6,212 \text{ kJ}/(\text{K}\cdot\text{kg})}$$

Die Berechnung der molaren Kondensationsentropie erfolgt auf demselben Weg:

$$\Delta s_{KM} = \Delta h_{KM} / T$$

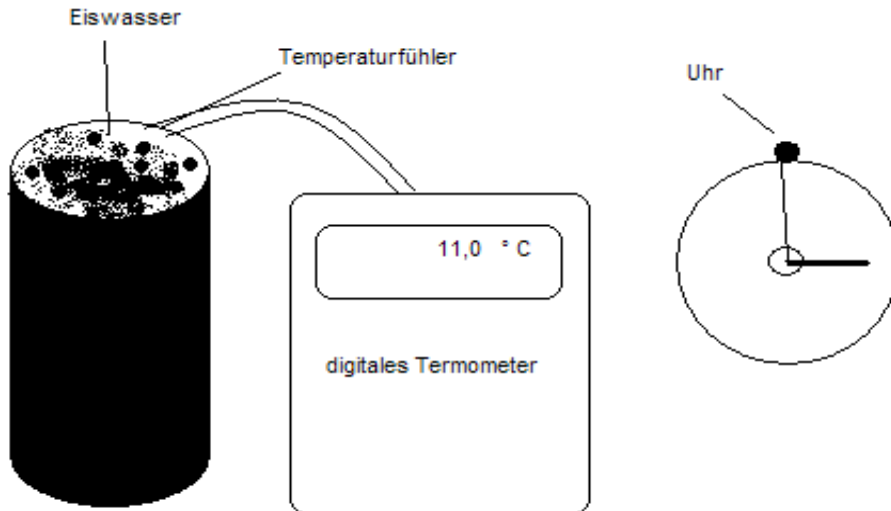
$$\underline{\Delta s_{KM} = 111,82 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})}$$

## 2. Bestimmung der Schmelzenthalpie und -entropie

### a) Versuchserläuterung

In diesem zweiten Teilversuch haben wir eine Zustandsänderung aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand untersucht. Dazu haben wir wieder unser Kalorimeter benutzt: Hierbei füllten wir Eis in das Kalorimeter, welches zu zweidrittel mit Wasser gefüllt war. Unter ständigem Umrühren wurden alle 10s die aktuelle Temperatur des Gemisches bestimmt, bis sich das Eis vollkommen aufgelöst hatte. Danach haben wir noch ca. 20 Minuten die Rückwärmung des Wasser verfolgt.

## Versuchsaufbau zur Berechnung der Schmelzenthalpie



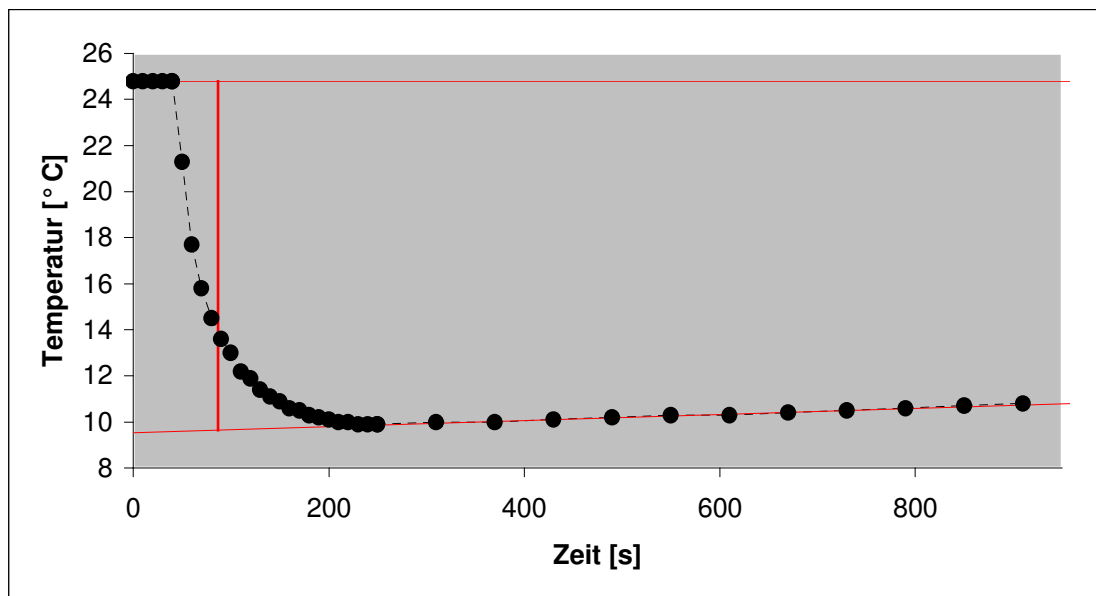
### b) Werte und Graphiken

T [°C]	t [s]
24,8	0
21,3	10
17,7	20
15,8	30
14,5	40
13,6	50
13	60
12,2	70
11,9	80
11,4	90
11,1	100
10,9	110
10,6	120
10,5	130
10,3	140
10,2	150
10,1	160

In der linken Tabelle sehen wir die Abkühlungsphase angefangen bei Raumtemperatur. Gemessen wurde hier alle 10s.

In der linken Tabelle sieht man nach 210 sek, dass die Temperatur wieder ansteigt, da sich das Eis vollkommen aufgelöst hatte. Messungen alle 60 s.

T [°C]	t [s]
10	170
10	180
9,9	190
9,9	200
9,9	210
10	270
10	330
10,1	390
10,2	450
10,3	510
10,3	570
10,4	630
10,5	690
10,6	750
10,7	810
10,8	870



(Graph Schmelzenthalpie)

Aus dem Graphen wurde hierbei wieder nach dem in Teilversuch 1 bereits beschriebenen Extrapolationsprinzip die Mischtemperatur  $T_M$  und die Anfangstemperatur  $T_A$  bestimmen. Zu Beachten ist hierbei nur, dass sich in diesem Fall die Mischtemperatur am unteren Schnittpunkt befindet, da die Temperatur im Gegensatz zu Teilversuch 1 sinkt und nicht steigt.

Es ergibt sich somit eine Mischtemperatur von  $T_M = 9,65^\circ\text{C}$ .

### c) Berechnung der Schmelzenthalpie

Die spezifische Schmelzenthalpie  $\Delta h_s$  lässt sich mit Hilfe einer ähnlichen Formel berechnen, wie für die spezifische Kondensationsenthalpie:

$$\Delta h_S = [(m_A \cdot c_w + C)(T_A - T_M)] / m_B - c_w(T_M - T_B)$$

$m_A$  – Masse des Wassers im Kalorimeter [ 0,2657 kg ]

$m_B$  – Masse des eingebrachten Eises [ 0,0439 kg ]

$T_A$  – Temperatur vor dem Mischvorgang [ 24,8 °C ]

$T_B$  – Schmelztemperatur des Eises [ 0°C ]

$T_M$  – Mischungstemperatur [ 9,65°C ]

$C$  – Wärmekapazität des Kalorimeters [ 20 J/K ]

$c_w$  – spezifische Wärmekapazität des Wassers [ 4,178 kJ/K·kg ]

Daraus ergibt sich dann eine spezifische Schmelzenthalpie  $\Delta h_s$  von:

$$\underline{\Delta h_S = 3,4968 \cdot 10^5 \text{ J/kg}}$$

Die molare Schmelzenthalpie lässt sich wie im ersten Versuch aus folgender Formel berechnen:

$$\Delta h_M = \Delta h_S \cdot M$$

Daraus ergibt sich folgender Wert:

$$\underline{\Delta h_M = 6.294 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}$$

#### d) Berechnung der Schmelzentropie

Die Berechnung der Schmelzentropie erfolgt wiederum analog zum ersten Versuch:

$$\Delta s_S = \Delta h_S / T$$

wobei T in diesem Fall die Schmelztemperatur (273,14 K) ist.

$$\underline{\Delta s_S = 1,28 \cdot 10^3 \text{ J/(K}\cdot\text{kg)}}$$

Für die molare Schmelzentropie erhalten wir:

$$\Delta s_{SM} = \Delta h_{SM} / T$$

$$\underline{\Delta s_{SM} = 23,04 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}}$$

### 3. Bestimmung der Verdampfungsenthalpie

#### a) Versucherläuterung

Im letzten Versuch bestimmten wir die Dampfdruckkurve des Wassers mit Hilfe einer luftdicht abgeschlossenen Apparatur, in welcher wir Wasser erwärmten und die Siedetemperatur bei verschiedenen Drücken bestimmten.

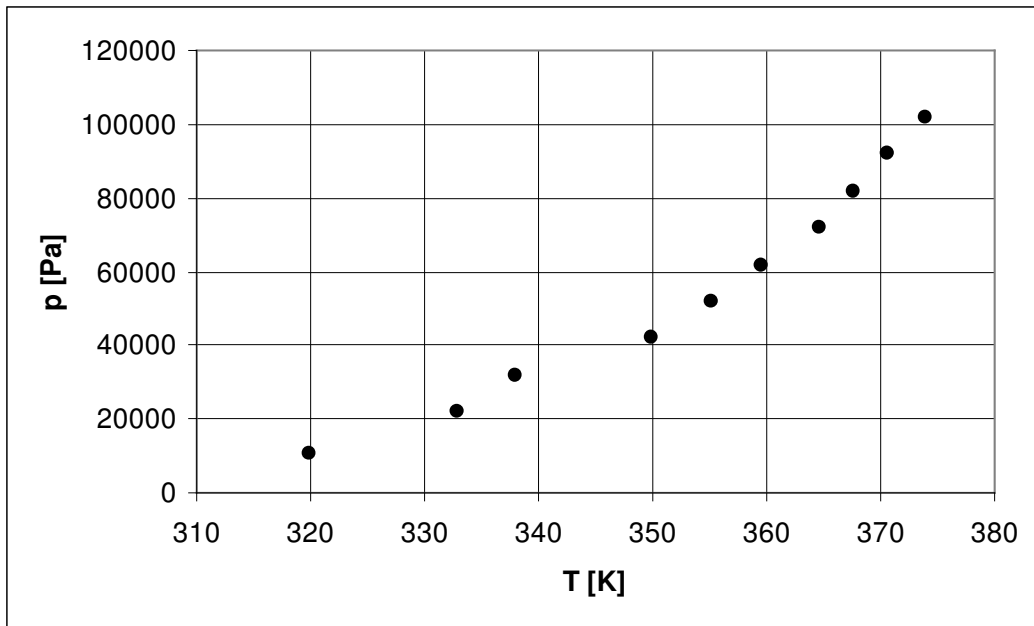
Mithilfe der so gewonnenen Werte und der Clausius-Claypeyrnschen Gleichung können wir dann die mittleren Verdampfungsenthalpien des Wassers berechnen.

#### b) Werte und Graphiken

$\Delta p$ [bar]	T [°C]	p [bar]	p [Pa]	T [K]
-0,91	46,7	0,111	11100	319,84
-0,8	59,7	0,221	22100	332,84
-0,7	64,8	0,321	32100	337,94
-0,6	76,7	0,421	42100	349,84
-0,5	82	0,521	52100	355,14
-0,4	86,4	0,621	62100	359,54
-0,3	91,5	0,721	72100	364,64
-0,2	94,4	0,821	82100	367,54
-0,1	97,4	0,921	92100	370,54
0	100,7	1,021	102100	373,84

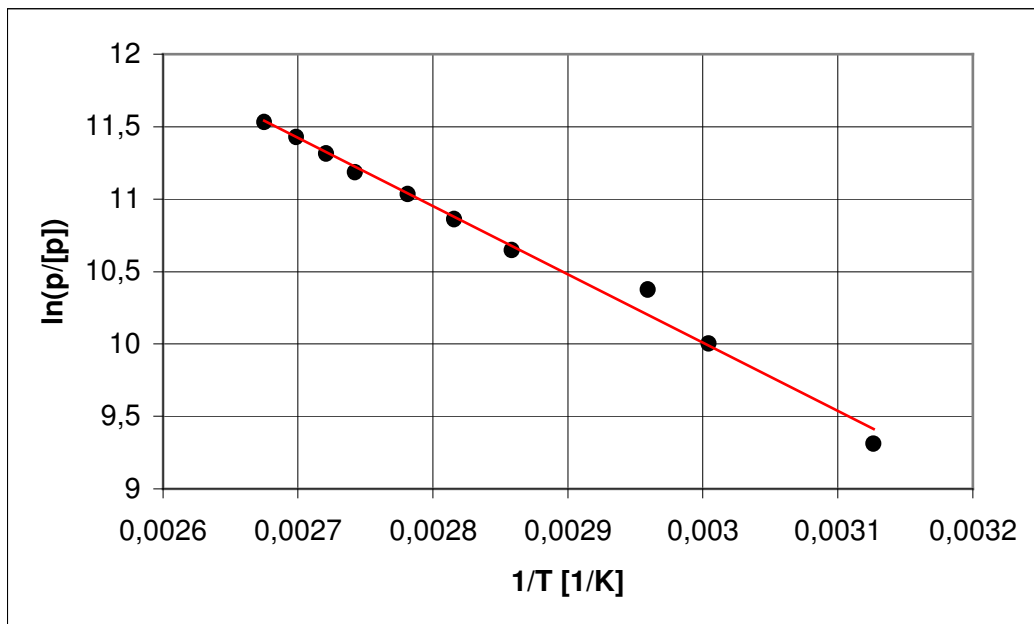
In den ersten beiden Spalten stehen dabei die von uns gemessenen Werte für  $\Delta p$  (Druckdifferenz zwischen Aussen- und Innendruck) und Siedetemperatur T in °C, während in den letzten 3 Spalten die von uns aus diesen Messungen berechneten Werte für den absoluten Druck innerhalb der Apparatur und die Siedetemperatur in Kelvin aufgetragen sind.

Aus diesen Messungen ergibt sich folgende Dampfdruckkurve des Wassers:



(Dampfdruckkurve)

Wenn wir nun den Druck logarithmisch über dem Kehrwert der Temperatur auftragen ( $1/T \rightarrow \ln(p/[p])$ ), so erhalten wir (in etwa) eine Gerade, mithilfe deren Steigung wir über die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung die mittlere molare und spezifische Verdampfungsenthalpie des Wassers berechnen können.



(Dampfdruckkurve logarithmisch | rot: Ausgleichsgerade)

Als Steigung der Ausgleichsgeraden erhalten wir laut Excel einen Wert von  $a = -4707,9$ .

### c) Berechnung der molaren Verdampfungsenthalpie

Die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung, welche für den Gleichgewichtszustand zwischen flüssiger Phase und Gasphase gilt, lautet:



$$dp/dT = p \cdot \Delta h_{VM} / (R \cdot T^2)$$

Wobei  $p$  der Dampfdruck,  $T$  die jeweilige Siedetemperatur,  $\Delta h_{VM}$  die molare Verdampfungsenthalpie und  $R$  die molare Gaskonstante ( $R = 8,314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ) ist.

Nach Trennung der Variablen und Integration unter der Annahme, dass  $\Delta h_{VM}$  temperaturunabhängig ist, erhalten wir:

$$\ln(p/[p]) = -(\Delta h_{VM}/R) \cdot 1/T + \text{const.}$$

Wenn wir dies nun mit unserer Ausgleichsgeraden der logarithmischen Dampfdruckkurve über dem Kehrwert der Temperatur vergleichen

$$\ln(p/[p]) = a \cdot 1/T + \text{const.}$$

so können wir recht schnell erkennen, dass die Steigung  $a$  gleich dem negativen Quotienten aus molarer Verdampfungsenthalpie und Gaskonstante sein muss:

$$a = -\Delta h_{VM}/R \quad \text{bzw.} \quad \Delta h_{VM} = -a \cdot R$$

Dabei muss allerdings beachtet werden, dass sich die molare Verdampfungsenthalpie in etwa nur auf die Mitte des untersuchten Temperaturintervalles bezieht, da wir ja angenommen haben, dass die Verdampfungsenthalpie temperaturunabhängig ist, was natürlich nicht ganz stimmt.

Setzen wir nun unsere Werte für  $\Delta h_{VM} = -a \cdot R$  ein, so erhalten wir:

$$\underline{\Delta h_{VM} = 39141,5 \text{ J/mol}}$$

Um nun einen Wert zu erhalten, den wir mit der Literatur vergleichen können, müssen wir nun zunächst noch das ganze von  $73^\circ\text{C}$  (mitte des untersuchten Temperaturintervalls) auf  $100^\circ\text{C}$  (Temperatur, bei welcher die Werte für die spezifische und molare Verdampfungsenthalpie in der Regel angegeben sind) hochrechnen.

Dazu nutzen wir folgende für diesen Versuch vorgegebene Beziehung:

$$\Delta \Delta h_{VM} / \Delta T = -45 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

daraus folgt:

$$\Delta h_{VM-100^\circ\text{C}} = 45 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot (100^\circ\text{C} - 73^\circ\text{C}) + \Delta h_{VM-73^\circ\text{C}}$$

$$\underline{\Delta h_{VM-100^\circ\text{C}} = 40356,5 \text{ J/mol}}$$

#### **d) Berechnung der spezifischen Verdampfungsenthalpie**

Die spezifische Verdampfungsenthalpie berechnet sich wiederum aus der molaren Verdampfungsenthalpie aus der Formel:

$$\Delta h_V = \Delta h_{VM} / M_{\text{Wasser}}$$

Mit  $M_{\text{Wasser}} = 18 \text{ g/mol}$  erhalten wir als Ergebnis:

$$\underline{\Delta h_V = 2,242 \cdot 10^6 \text{ J/kg}}$$

#### 4. Auswertung/Fazit

Für eine bessere Übersichtlichkeit wollen wir nun zuerst nochmal die wichtigsten Ergebnisse zusammentragen:

spezifische Schmelzenthalpie  $\Delta h_s = 3,4968 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$

spezifische Kondensationsenthalpie:  $\Delta h_k = - 2,318 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$

spezifische Verdampfungsenthalpie  $\Delta h_v = 2,242 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$

Wir beschränken uns hierbei auf die spezifischen Enthalpiewerte, da wir diese Werte am besten sowohl untereinander als auch mit Literaturangaben vergleichen können. Die Beziehungen, die wir bei dieser Betrachtung finden, können aufgrund der Umrechnungen von spezifischen in molare Werte bzw. Enthalpien in Entropien problemlos auf alle weiteren Ergebnisse übertragen werden.

In der Literatur finden wir folgende Werte für spezifische Verdampfungs- und Schmelzenthalpie:

spezifische Verdampfungsenthalpie (Literatur): 2256 kJ/kg

spezifische Schmelzenthalpie (Literatur): 333,7 kJ/kg

Dabei ist zu beachten, dass die Verdampfungsenthalpie gleichzeitig die negative Kondensationsenthalpie darstellt, da die Kondensation der Umkehrprozess der Verdampfung ist. Somit ergeben sich bei unseren Messwerten folgende Abweichungen zum Literaturwert:

spezifische Schmelzenthalpie 4,8%

spezifische Kondensationsenthalpie: 2,7%

spezifische Verdampfungsenthalpie 0,7%

Dieses Ergebniss überrascht uns ein wenig, da scheinbar die Enthalpiebestimmung über die Dampfdruckkurve die besten Ergebnisse liefert, obwohl bei diesem Versuch, im Gegensatz zu den anderen Versuchen, einige Idealisierungen vorgenommen wurden. Wir vermuten, dass der Grund in der isolierten Aparatur liegt: Während es sich bei dem Versuch zur Bestimmung der Kondensationsenthalpie um ein offenes System gehandelt hat, war die Aparatur zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie luftdicht abgeschlossen und die Ergebnisse wurden so wahrscheinlich weniger von der Umgebung verfälscht.

Zum anderen ist sicher die Extrapolationsmethode eine Fehlerquelle, da man dort (zumindest mit unseren Mitteln) nur grob den Wert der Mischtemperatur schätzen konnte. Allerdings konnte hier der Fehler auch nicht allzugroß werden, da eine Verschätzung in X-Richtung meist nur einen kleinen Unterschied in der Temperatur zur Folge hatte (s. Graphen Verdampfungs- und Schmelzenthalpie).

  
Christian Müller

  
Jan Philipp Dietrich