

Über die Verdampfungswärme von Lösungen

O. Tumlirz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1895.)

Gerade so wie beim Erstarren einer Lösung die Erstarrungswärme der ausgeschiedenen Componente von jener Wärme verschieden ist, welche bei der normalen Erstarrung dieser Substanz frei wird¹, ist auch die Verdampfungswärme einer Substanz, welche beim Sieden einer Lösung aus dieser verdampft wird, von jener Wärme verschieden, welche verbraucht wird, wenn derselbe Dampf aus seiner Flüssigkeit bei demselben Druck entsteht. Wir werden uns im Folgenden ausschliesslich auf solche Fälle beschränken, bei denen nur eine Componente in Dampf verwandelt wird, wie z. B. bei den Salzlösungen und bei verdünnter Schwefelsäure.

Die Lösung enthalte zwei Bestandtheile; der eine, welcher beim Sieden der Lösung nicht in Dampf verwandelt wird, habe das Gewicht 1 g , der andere dagegen, welcher Dampf entwickelt, vor dem Sieden das Gewicht $n\text{ g}$. Wir stellen uns ferner vor, dass die Lösung sich in einem cylindrischen Gefäss mit verschiebbarem Kolben befinde, stets unter dem Drucke einer Atmosphäre stehe und zu Beginn des Versuches die Temperatur T habe, welche für die zweite Componente der normale Siedepunkt bei dem Drucke einer Atmosphäre ist. Wird nun der Lösung beständig Wärme zugeführt, dann beginnt sie bei der Temperatur $T + \Delta$ zu sieden und es entstehen Dämpfe der zweiten Componente, welche den Kolben heben. Da aber in dem Masse, als die Dämpfe aus der Lösung entweichen, das

Vergl. meine Abhandlung über »Die Erstarrungswärme in Lösungen«. Diese Sitzungsberichte, Bd. CIV, Abth. II. a. 1895.

Verhältniss der beiden Componenten in der Lösung geändert wird, so wird der Siedepunkt der Lösung stetig steigen. Die Steigerung des Siedepunktes und die Menge des entwickelten Dampfes stehen zu einander in einer bestimmten Beziehung.

Wir nehmen an, der Siedepunkt sei bis $T+\Delta+\tau$ gestiegen und die entwickelte Dampfmenge habe die Grösse M . Die Wärme, welche bis zu diesem Zustande zugeführt wurde, besteht aus zwei Theilen: 1. aus der Wärme, welche zur Temperatursteigerung von T auf $T+\Delta$ nothwendig war, und 2. aus der Wärme, welche von der Temperatur $T+\Delta$ bis zur Temperatur $T+\Delta+\tau$ verbraucht wurde. Die erstere Wärme ist gleich

$$(1+n)C\Delta, \quad (1)$$

wo C die mittlere specifische Wärme der Lösung zwischen den Temperaturen T und $T+\Delta$ bedeutet. Um die zweite Wärmezufuhr zu bestimmen, betrachten wir eine zwischen $T+\Delta$ und $T+\Delta+\tau$ gelegene Temperatur $T+\Delta+t$ mit der zugehörigen Dampfmenge m . Wird durch die Wärmezufuhr dQ die Temperatur auf $T+\Delta+t+dt$ und die Dampfmenge auf $m+dm$ erhöht, dann besteht die Wärmemenge dQ aus den folgenden drei Theilen: 1. aus der Wärmemenge, welche die Lösung von dem Gewicht $(1+n-m)$ um dt erwärmt, — ihre Grösse ist $(1+n-m)C_{n-m}dt$, wo C_{n-m} die specifische Wärme der Lösung bedeutet, — 2. aus der Wärmemenge, welche die Dampfmenge m um dt erwärmt, — ihre Grösse ist $m\mathfrak{C}dt$, wo \mathfrak{C} die specifische Wärme des Dampfes bedeutet — und 3. aus jener Wärme, welche beim Entwickeln der Dampfmenge dm verbraucht wird; ihre Grösse sei mit $\lambda_m dm$ bezeichnet. Wir erhalten demnach die Gleichung

$$dQ = (1+n-m)C_{n-m}dt + m\mathfrak{C}dt + \lambda_m dm$$

und sehen, dass die von $T+\Delta$ bis $T+\Delta+\tau$ zugeführte Wärmemenge Q durch die Gleichung

$$Q = \int_{T+\Delta}^{T+\Delta+\tau} (1+n-m)C_{n-m}dt + \int_{T+\Delta}^{T+\Delta+\tau} m\mathfrak{C}dt + \int_0^M \lambda_m dm \quad (2)$$

gegeben ist.

Ist die Temperatur $T + \Delta + \tau$ erreicht, dann möge der Dampf von der darunter befindlichen Flüssigkeit getrennt werden, etwa durch Dazwischenschieben einer Scheidewand. Diese Scheidewand stellen wir uns in dem Cylinder verschiebbar vor, damit, wenn wir das Ganze abkühlen, die Flüssigkeit immer unter dem gleichen Drucke steht. Wenn wir jetzt den Dampf und die Flüssigkeit auf die Temperatur T abkühlen, dann beträgt die entzogene Wärme

$$(1 + n - M) \int_T^{T + \Delta + \tau} C_{n-M} dt + M \int_T^{T + \Delta + \tau} \zeta dt. \quad (3)$$

Und ist die Temperatur T erreicht, dann denken wir uns dem Dampfe allein solange Wärme entzogen, bis er bei der Temperatur T vollständig condensirt ist. Diese Condensationswärme hat die Grösse

$$M\lambda_1. \quad (4)$$

Auf diese Weise haben wir in den getrennten Abtheilungen des cylindrischen Gefässes zwei Flüssigkeiten erhalten, nämlich 1. die Lösung, welche von der ersten Componente die Gewichtsmenge $1 g$ und von der zweiten Componente die Gewichtsmenge $(n - M) g$ enthält und 2. eine Flüssigkeit, welche lediglich aus der zweiten Componente besteht und das Gewicht $M g$ hat. Ziehen wir endlich die Scheidewand weg und mischen wir die beiden Flüssigkeiten bei der Temperatur T unter entsprechender Wärmeabfuhr mit einander, so erhalten wir schliesslich wieder jene Lösung von dem Gewichte $(1 + n) g$ und von der Temperatur T , von welcher wir ausgegangen sind und haben damit einen Kreisprocess geschlossen. Die bei der zuletzt vorgenommenen Mischung entzogene Wärme wollen wir mit

$$\int_{n-M}^n G(n, T) dn \quad (5)$$

bezeichnen.

Bei dem Kreisprocesse haben wir ausser der Wärme noch die Arbeit der äusseren Kräfte in Rechnung zu ziehen. Von den äusseren Kräften kommt nur der Druck in Betracht. Da aber der Druck während des ganzen Kreisprocesses constant

bleibt, so ist seine während des Kreisprocesses im Ganzen geleistete Arbeit gleich Null, und wir gelangen demnach zu dem Schlusse, dass die Wärmemengen, welche während des Kreisprocesses zugeführt und entzogen wurden, einander gleich sind, oder dass

$$(1+n)C\Delta + \int_{T+\Delta}^{T+\Delta+\tau} (1+n-m)C_{n-m} dt + \int_{T+\Delta}^{T+\Delta+\tau} m\mathfrak{E} dt + \\ + \int_0^M \lambda_m dm - (1+n-M) \int_T^{T+\Delta+\tau} C_{n-M} dt - M \int_T^{T+\Delta+\tau} \mathfrak{E} dt - \\ - M\lambda_T - \int_{n-M}^n G(n, T) dn = 0.$$

In derselben Weise, wie wir den Kreisprocess zwischen den Temperaturen T und $T+\Delta+\tau$ durchgeführt haben, können wir ihn auch zwischen den Temperaturen T und $T+\Delta+\tau+d\tau$ durchführen und erhalten dann eine ganz analoge Gleichung. Ziehen wir die beiden Gleichungen von einander ab, so kommen wir zu einer neuen Gleichung, welche, wie man ohne weiters einsieht, aus der früheren durch Differentiation entsteht. Diese Gleichung ist

$$(1+n-M)C_{n-M} + M\mathfrak{E} + \lambda_M \frac{dM}{d\tau} + \\ \frac{dM}{d\tau} \int_T^{T+\Delta+\tau} C_{n-M} dt - (1+n-M)C_M - \frac{dM}{d\tau} \int_T^{T+\Delta+\tau} \mathfrak{E} dt - \\ - M\mathfrak{E} - \frac{dM}{d\tau} \lambda_T - G(n-M, T) \frac{dM}{d\tau} = 0,$$

oder

$$\lambda_M = \lambda_T - \int_T^{T+\Delta+\tau} (C_{n-M} - \mathfrak{E}) dt + G(n-M, T). \quad (6)$$

Hierin bedeutet, wie wir nochmals hervorheben wollen, λ_T die Verdampfungswärme der zweiten Componente beim Sieden ihrer Flüssigkeit unter dem Druck einer Atmosphäre, λ_M die Verdampfungswärme derselben Componente, wenn sie beim Sieden einer Lösung, welche 1 g von der ersten Componente und $(n-M)$ g von der zweiten Componente enthält, bei der Siedetemperatur $T+\Delta+\tau$ als Dampf entweicht. C_{n-M} ist die

specifische Wärme der genannten Lösung und \mathcal{C} die specifische Wärme des Dampfes. $G(n-M, T)$ ist jene Grösse, welche wir in der oben citirten Abhandlung die »Bindungswärme pro Masseneinheit« genannt haben.

Wir wollen die gewonnene Beziehung durch ein Beispiel erläutern, indem wir das Sieden der Mischungen von Schwefelsäure und Wasser betrachten. Beim Sieden verdünnter Schwefelsäure scheidet sich reines Wasser als Dampf ab¹. Was die Siedepunkte der Mischungen von Schwefelsäure und Wasser anbelangt, so hat Herr Hämmerle im Laboratorium des Herrn Prof. Pfaundler darüber eine sehr sorgfältige Untersuchung angestellt², aus welcher wir die folgenden vier Daten herausgreifen wollen, die sich auf einen Luftdruck von 760 *mm* beziehen. m bedeutet dabei die Anzahl Gramm Wasser, welche in der Mischung auf 1 g Schwefelsäurehydrat H_2SO_4 kommen und θ den zugehörigen Siedepunkt.

$$\begin{array}{cccc} m = & 2\cdot020, & 1\cdot469, & 1\cdot102, & 0\cdot7347 \\ \theta = & 109\cdot4^\circ, & 114\cdot15^\circ, & 120\cdot05^\circ, & 134\cdot18^\circ \text{ C.} \end{array}$$

Was die specifische Wärme der Mischungen von Schwefelsäure und Wasser anbelangt, so liegen darüber mehrere Bestimmungen von J. Thomsen vor³, welche in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

	0·7347	1·653	3·490	9·000	18·180	36·55
Specifische Wärme bei 18° C. ..	0·545	0·700	0·821	0·918	0·956	0·977
Specifische Wärme berechnet. ..	0·555	0·699	0·818	0·916	0·956	0·977
Differenz .	+0·010	-0·001	-0·003	-0·002	±0·000	±0·000

Die Berechnung geschah nach der Formel

$$C_m = 1 - \frac{0\cdot8513}{m + 1 \cdot 17676}$$

Pfaundler, Lehrbuch der Physik, II, 2, S. 217 1879.

Diese Sitzungsber. 59, 2, S. 862. 1869.

³ Thermochemische Untersuchungen, I, S. 46. 1882.

Um diese Zahlen auf die Formel für λ_M anwenden zu können, haben wir m durch $n-M$ und θ durch $T+\Delta+\tau$ zu ersetzen. Ferner haben wir $T=100$, $\lambda_{100}=536\cdot50$ und $\mathcal{C}=0\cdot4805$ (Regnault) zu setzen. Die Mischungswärme, welche entsteht, wenn 1 g Schwefelsäurehydrat H_2SO_4 mit m g Wasser gemischt wird, beträgt nach den Untersuchungen von J. Thomsen bei etwa $18^\circ C$.

$$\Psi(m, 18) = \frac{m}{m+0\cdot3204} \quad 177 \quad 1 \text{ g cal.};$$

also ist

$$G(m, 18) = \frac{56\cdot742}{(m+0\cdot3204)^2} \text{ g cal.}^1$$

Um nun daraus $G(m, 100)$ oder $G(n-M, 100)$ bestimmen zu können, haben wir von der Formel (7) der erwähnten Abhandlung auszugehen, welche für diese Verhältnisse lautet:

$$\frac{\partial G(m, t)}{\partial t} = 1 - C_m - (1+m) \frac{\partial C_m}{\partial m}.$$

Benützen wir die obige empirische Formel für C_m , so erhalten wir für die Temperatur von 18°

$$\frac{\partial G(m, t)}{\partial t} = \frac{C \ 1505}{(m+1 \ 17676)^2}$$

Weil aber der Werth des Differentialquotienten $\frac{\partial G(m, t)}{\partial t}$

sich mit der Temperatur nur wenig ändert, so können wir ihn für unsere Correctionsrechnung als constant ansehen und schreiben:

$$\begin{aligned} G(m, 100) &= G(m, 18) + \frac{0\cdot1505 \times 82}{(m+1 \cdot 17676)^2} \\ &= \frac{56\cdot742}{(m+0\cdot3204)^2} + \frac{12\cdot34}{(m+1 \ 17676)^2} \text{ g cal.} \end{aligned}$$

Vergl. meine oben citirte Abhandlung: »Die Erstarrungswärme Lösungen«. S. 4.

Wir gelangen dadurch zu der folgenden Tabelle:

$m = n - M$	$\theta = 100 + \Delta + \tau$	$C_m = C_{n-M}$	$\int_{100}^{\theta} (C_{n-M} - \mathcal{E}) dt$	$G(n-M, 100)$	λ_M
2·020	109·4° C.	0·7337	2·380	11·567	545·69
1·469	114·15	0·6782	2·797	19·493	553·20
1·102	120·05	0·6264	2·925	30·416	563·99
0·7347	134·18	0·545	2·205	54·357	588·65

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1895

Band/Volume: [104_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Tumlirz Otto

Artikel/Article: [Über die Verdampfungswärme von Lösungen. 827-833](#)