

Kalorimetrie

Zusammenfassung

Thema des Versuchs ist die experimentelle Bestimmung der Wärmekapazität von verschiedenen Probekörpern. Er besteht aus mehreren Teilen

1. Bestimmung der Wärmekapazität eines klassischen Mischungs-Kalorimeters über die Verfolgung des Temperaturverlaufs bei der Mischung von heißem und kaltem Wasser und – als Bonusaufgabe – über definierte elektrische Wärmezufuhr.
2. Ermittlung der Wärmekapazität von Probekörpern aus Metall.
3. Messung der in einem Handwärmer gespeicherten latenten Wärmemenge.

Wichtige Begriffe

Wärmekapazität, Nullter und Erster Hauptsatz der Wärmelehre, Temperaturmessung, spezifische und molare Größen, Mischungstemperatur, Regel von DULONG-PETIT, Phasenübergang, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Schmelzwärme, latente Wärme, historische Energieeinheit Kalorie

Literatur

- Hering, Martin, Stohrer: Physik für Ingenieure, Springer, 11. Auflage (2012)
Kuypers : Physik (Band 1), Wiley VCH, 2. Auflage (2002)
Müller : Thermodynamik, De Gruyter, 1. Auflage (2014)

1 Grundlagen

1.1 Wärmekapazität und latente Wärme

Wärmekapazität C

Bei Zufuhr einer bestimmten Wärmemenge ΔQ erhöht sich die Temperatur T eines Körpers um den Wert ΔT , solange dabei keine Phasenumwandlung stattfindet. Bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen können sich verschiedene Materialien dabei bezüglich der resultierenden Temperaturerhöhung ΔT unterscheiden. Die Proportionalitätskonstante zwischen ΔT und zugeführter Wärme ΔQ ist die Wärmekapazität C :

$$\Delta Q = C \Delta T \quad \text{somit} \quad C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \text{mit} \quad [C] = \text{J K}^{-1} \quad (1)$$

Die Temperaturerhöhung ist gleich der Differenz von Anfangs- und Endtemperatur, daher ist es gleichgültig, ob die Messung auf der Kelvin- oder Celsius-Skala erfolgt.

$$\Delta T = T_{\text{Ende}} - T_{\text{Anfang}} = \Delta \vartheta \quad (2)$$

Das Symbol Δ kennzeichnet eine geringe, aber nicht infinitesimal kleine Differenz.

Spezifische Wärmekapazität c

Die auf die Masse m eines Körpers bezogene Wärmekapazität nennt man *spezifische Wärmekapazität* c , sie wird klein geschrieben:

$$\Delta Q = c m \Delta T \quad \text{somit} \quad c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \text{mit} \quad [c] = \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (3)$$

Die spezifische Wärmekapazität von Wasser ist relativ groß und beträgt $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4190 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Molare Wärmekapazität C_m

Wenn die Wärmekapazität statt auf die Masse alternativ auf die in Mol gemessene Stoffmenge n bezogen wird, trägt sie die Bezeichnung *molare Wärmekapazität*.

$$C_m = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \text{mit} \quad [C_m] = \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (4)$$

Anmerkung: Bei Messung der Temperatur in °C wird das Größensymbol ϑ verwendet. Das Symbol T steht für die in der Einheit Kelvin angegebene absolute Temperatur

Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten

Im Experiment zeigt sich, dass die oben angegebenen Größen nicht konstant sind, sondern vom Zustand des Materials abhängen, insbesondere von der Temperatur. Die Abhängigkeit vom Druck kann dagegen innerhalb einer Phase bei mäßigen Drucken meist vernachlässigt werden. Die Messergebnisse geben also nur Durchschnittswerte im betrachteten Temperaturintervall ΔT an.

Die allgemeinen Definitionen gehen von differentiellen Änderungen aus.

- Wärmekapazität
$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (5a)$$

- Spezifische Wärmekapazität
$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{m \Delta T} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} \quad (5b)$$

- Molare Wärmekapazität
$$C_m = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{n \Delta T} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} \quad (5c)$$

Wegen ihrer hohen Kompressibilität ist bei Gasen immer zwischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck (isobar) und konstantem Volumen (isochor) zu unterscheiden:

- isobare spezifische Wärmekapazität c_p
- isobare molare Wärmekapazität C_{mp}
- isochore spezifische Wärmekapazität c_v
- isochore molare Wärmekapazität C_v

Bei Festkörpern ist wegen ihrer geringen thermischen Ausdehnung der Unterschied zwischen diesen beiden Versuchsbedingungen klein. Wesentlich ist hier allerdings die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität bei sehr tiefen Temperaturen. Hier hängt die Wärmekapazität von der Anregung von Gitterschwingungen ab und nimmt nach der Theorie von DEBYE entsprechend einem T^3 -Gesetz zu. Ist die Temperatur T dagegen deutlich höher als die für das jeweilige Material charakteristische DEBYE-Temperatur T_D , dann hat die Wärmekapazität für alle Festkörper den gleichen

Wert. Dies erklärt die Regel von DULONG-PETIT nach der die molare Wärmekapazität der meisten Metalle im Bereich der Zimmertemperatur $C_m \approx 24,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beträgt.

Phasenübergang und latente Wärme

Wechselt ein Stoff seinen Aggregatzustand, wird dies als Phasenübergang bezeichnet. Beispiele dafür sind Schmelzen, Verdampfen, Kondensieren und Erstarren. Während eines solchen Vorgangs wird dem Stoff Wärme zugeführt oder entzogen, ohne dass sich die Temperatur ändert. So bleibt etwa die Temperatur des in einem Topf auf dem Herd kochenden Wassers trotz Wärmezufuhr konstant bei dem - vom Umgebungsdruck abhängigen – Wert der Siedetemperatur (im Normalfall etwa 100°C), bis alles verdampft ist. Die dem Wasser während dieses Vorgangs zugeführte Wärmeenergie wird als Verdampfungswärme bezeichnet. Da bei ihrer Zufuhr die Temperatur des Stoffs konstant bleibt, wird sie als latente (verborgene) Wärme bezeichnet. Andere Beispiele dafür sind Schmelzwärme, Kondensationswärme und Erstarrungswärme.

1.2 Kalorimetrie und Kalorimeter

Bringt man zwei Körper unterschiedlicher Temperatur ϑ_1 und ϑ_2 in Kontakt, dann tauschen sie solange Wärme aus, bis sich eine gemeinsame Mischtemperatur ϑ_m eingestellt hat. Sie liegt zwischen den beiden Ausgangstemperaturen, wenn die folgenden Voraussetzungen erfüllt sind:

- Der Vorgang erfolgt ohne Wärmeverluste an die Umgebung und ohne parallelen Wärmeaustausch mit einem weiteren dritten Körper
- Während des Vorgangs erfolgen keine chemischen Reaktionen, die Wärme freisetzen (exotherm) oder Wärme aufnehmen (endotherm).

Bei dem Temperatenausgleich gibt der wärmere Körper Wärmeenergie Q_{ab} ab, die der kältere Körper als Q_{auf} aufnimmt. Nach dem Energieerhaltungssatz gilt für die Beträge:

$$Q_{ab} = Q_{auf} \quad (6)$$

In der Realität kann jedoch auch bei guter Wärmeisolation des Versuchsaufbaus der Wärmeaustausch mit der Umgebung nicht vollständig unterbunden werden. Daher ändert sich im Normalfall die Temperatur der beteiligten Körper entsprechend exponentieller Zeitfunktionen, bis das System die Umgebungstemperatur ϑ_u erreicht hat.

In der Kalorimetrie wird der Austausch (Abgabe oder Aufnahme) von Wärmeenergie bei physikalischen und chemischen Vorgängen untersucht. Die Wärme geht dabei auf einen zweiten Körper über und kann über die daraus resultierende Änderung seiner Temperatur quantitativ bestimmt werden. Meist handelt es sich bei diesem „zweiten Körper“ um Wasser, da dessen Temperatur einfach gemessen werden kann und seine Wärmekapazität sehr genau bekannt ist.

Die Gefäße, in denen solche Vorgänge untersucht werden, nennt man Kalorimeter. Jedes Kalorimeter ist am Wärmeaustausch beteiligt. Sein Anteil an der Wärmebilanz wird durch die Wärmekapazität des Kalorimeters (früher ‘Wasserwert’ genannt) berücksichtigt. Sie sollte so gering wie möglich sein, um den zu untersuchenden Wärmeaustausch möglichst wenig zu beeinflussen.

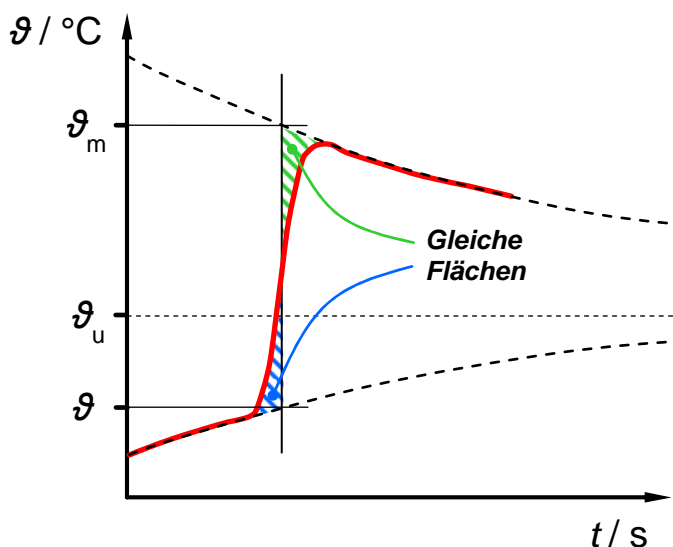


Abbildung 1

Prinzipieller Temperaturverlauf von Versuchen im Mischkalorimeter

ϑ_1 : Anfangstemperatur

ϑ_u : Umgebungstemperatur

ϑ_m : Mischtemperatur

Die beiden schraffierten Flächen haben gleichen Inhalt und dienen zur Auswertung.

1.3 Messprinzip I - Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Das Messprinzip wird am besten anhand der Beschreibung der Messung zur Ermittlung der Wärmekapazität des Kalorimeters verdeutlicht.

Zu Beginn haben das Kalorimeter der Masse m_{Kal} und das darin eingefüllte (kalte) Wasser der Masse m_{w1} die gleiche Anfangstemperatur ϑ_1 .

Nun wird heißes Wasser der Masse m_{w2} und der Temperatur ϑ_2 zugemischt.

Beim nachfolgenden Temperatenausgleich stellt sich die Mischtemperatur ϑ_m ein. Dabei gibt das heiße Wasser folgenden Betrag an Wärmemenge Q_{ab} ab:

$$Q_{ab} = m_{w2} \cdot c_{H_2O} \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_m) \quad (7)$$

Entsprechend dem Energieerhaltungssatz wird die gleiche Wärmemenge Q_{auf} vom kalten Wasser und vom Kalorimeter gemeinsam aufgenommen:

$$Q_{auf} = m_{w1} \cdot c_{H_2O} \cdot (\vartheta_m - \vartheta_1) + m_{Kal} \cdot c_{Kal} \cdot (\vartheta_m - \vartheta_1) \quad (8)$$

Dabei ist die Wärmekapazität des Kalorimeters $C_{Kal} = m_{Kal} \cdot c_{Kal}$

Nach Gleichsetzen der Beträge $Q_{ab} = Q_{auf}$ folgt daraus:

$$m_{w2} \cdot c_{H_2O} \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_m) = m_{w1} \cdot c_{H_2O} \cdot (\vartheta_m - \vartheta_1) + C_{Kal} \cdot (\vartheta_m - \vartheta_1) \quad (9)$$

und schließlich

$$C_{Kal} = c_{H_2O} \cdot \frac{m_{w2} \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_m) - m_{w1} \cdot (\vartheta_m - \vartheta_1)}{(\vartheta_m - \vartheta_1)} \quad (10)$$

Die Wärmekapazität des Kalorimeters kann von der Füllhöhe des Wassers abhängen. Deshalb sollten alle Messungen bei (etwa) gleicher Füllhöhe durchgeführt werden.

1.4 Messprinzip II – Wärmekapazität von Probekörpern

Ein Probekörper der Masse m_P und Wärmekapazität c_P wird auf die Temperatur ϑ_2 gebracht und in das Kalorimeter gegeben. Nach Erreichen der Mischtemperatur ϑ_m wird bilanziert. Der Betrag der vom Probekörper abgegebenen Wärmeenergie ist:

$$Q_{ab} = m_P \cdot c_P \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_m) \quad (11)$$

Der Betrag der von Wasser und Kalorimeter aufgenommenen Wärmeenergie ist:

$$Q_{auf} = m_{w1} \cdot c_{H_2O} \cdot (\vartheta_m - \vartheta_1) + C_{Kal} \cdot (\vartheta_m - \vartheta_1) \quad (12)$$

Gleichsetzen liefert daraus

$$m_P \cdot c_P \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_m) = [m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} + C_{Kal}] \cdot (\vartheta_m - \vartheta_1) \quad (13)$$

und es folgt

$$c_P = \frac{[m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} + C_{Kal}] (\vartheta_m - \vartheta_1)}{m_P (\vartheta_2 - \vartheta_m)} \quad (14)$$

1.5 Siedetemperatur als Funktion des Luftdrucks in der Umgebung

Die Siedetemperatur ϑ_{Siede} von Wasser hängt entsprechend folgender Reihenentwicklung von der Abweichung des Luftdrucks p vom Normdruck 1013 hPa ab:

$$\vartheta_{\text{siede}} = \left[100 + \frac{2.76 \cdot 10^{-2}}{\text{hPa}} \cdot (p - 1013 \text{ hPa}) - \frac{1.7 \cdot 10^{-5}}{\text{hPa}} \cdot (p - 1013 \text{ hPa}) \right] \text{ } ^\circ\text{C} \quad (15)$$

2 Versuchsaufbau

2.1 Übersicht über die verwendeten Geräte

- Kalorimetergefäß (500 ml)
- Wasserkocher
- Magnetrührer mit Ansteuerung
- Laborthermometer mit 1/10 °C Teilung bzw. Digitalthermometer
- Barometer (Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck)
- Stoppuhr
- Heizgerät
- Metallische Probekörper
- Zange, Handschuhe
- Handwärmer
- Waage
- Bechergläser

Hinweis: Es sollte nur deionisiertes Wasser verwendet werden.

3 Aufgaben und Durchführung

3.1 Kalibrierung: Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Sie erfolgt durch Mischung von etwa $m_{w1} \approx 150$ g Wasser von Raumtemperatur mit etwa $m_{w2} \approx 150$ g heißem Wasser der Temperatur $\vartheta_2 \approx 50^\circ\text{C}$ im Kalorimeter. Dabei ist die Ungenauigkeit der Temperaturmessung und der Wägung zu ermitteln.

- Masse des leeren Kalorimeters mit Deckel, Thermometer und Rührmagnet bestimmen (Genauigkeit 1 g). So lässt sich später durch Differenzwägung die eingefüllte Wassermenge ermitteln.

- Etwa $m_{w1} \approx 150$ g Wasser von Raumtemperatur in das Kalorimeter gießen. Durch Wägung die zugegebene Wassermenge genau bestimmen.
- Temperatúrausgleich Wasser/Kalorimeter abwarten (etwa 1 min).
- Temperaturmessung starten und Messwerte im Zeitintervall von etwa 30 Sekunden aufnehmen. Nach etwa 3 Minuten (Mischungszeitpunkt t_m notieren!) ungefähr $m_{w2} \approx 150$ g Wasser der Temperatur $\vartheta_2 \approx 50^\circ\text{C}$ (vor der Zugabe die Temperatur auf $0,1^\circ\text{C}$ genau bestimmen!) zugeben. Nach der Zugabe weitere 4 Minuten messen. Während der gesamten Messdauer regelmäßig rühren.
- Graphisches Auftragen des $\vartheta(t)$ -Verlaufs (**Testat im Labor!**).
- Bestimmung der Mischungstemperatur ϑ_m und der Temperaturänderung durch graphische Extrapolation. (**Testat im Labor!**)
- Massenbestimmung m_{w2} durch zweite Differenzmessung [Masse (Kalorimeter + Wasser m_{w1} + Wasser m_{w2}) – Masse (Kalorimeter + Wasser m_{w1})].

3.2 Bestimmung der Wärmekapazität von Metallen

- Heizgerät zum Kochen von Wasser mit Wasser füllen und einschalten.
- Das Kalorimetergefäß mit etwa $m_{w1} \approx 300$ g Wasser (Raumtemperatur ϑ_1) befüllen, die genaue Menge durch Wägung bestimmen.
- Masse der Probekörper durch Wägung bestimmen.
- Probekörper in siedendes Wasser einbringen, mindestens 10 Minuten im kochenden Wasser belassen.
- Temperaturmessung des Kalorimeters (30 s Intervall) beginnen und 3 Minuten messen, dann
- den Probekörper aus dem Wasser nehmen, kurz auf Fließpapier abtupfen und sofort in das Kalorimeter einbringen. Den Temperaturverlauf noch 4 Minuten weitermessen und in ein Temperatur-Zeit Diagramm eintragen
- Luftdruck im Labor messen und Siedetemperatur des Wassers nach (15) berechnen.

3.3 Bestimmung der latenten Wärme in einem Handwärmekissen

Die Messung erfolgt im Kalorimeter analog zu den Aufgaben 3.1 und 3.2. Gemessen wird die Wärme, die ein Handwärmekissen gespeichert hat und abgeben kann. Vor Durchführung des Versuchs muss der Handwärmer regeneriert sein, also **flüssiges Material enthalten**, außerdem muss die **Temperatur von Handwärmer und Wasser im Kalorimeter gleich sein**. Dazu wird der regenerierte Handwärmer vor Versuchsbeginn mindestens 10 Minuten im wassergefüllten Kalorimetergefäß temperiert.

- Befüllen des Gefäßes mit etwa $m_{w1} \approx 300$ g Wasser (Raumtemperatur ϑ_1)
- Temperaturmessung in Intervallen von 30 s, Aufnahme des Verlaufs
- Mit dem Knickplättchen im Handwärmer den Erstarrungsvorgang auslösen und ihn in das Kalorimeter zurücklegen
- Den Temperaturverlauf fortlaufend in Intervallen von 30 s aufnehmen, bis keine weitere Temperaturerhöhung mehr stattfindet (das dauert mindestens 10 Minuten).
- ***Nach Abschluss der Messungen sollte der Handwärmer im Interesse der nachfolgenden Versuchsgruppe unbedingt regeneriert werden. Dazu ist er mindestens 5 Minuten im Wasserkocher in siedendes Wasser zu legen !!***

3.4 Bonusaufgabe: Erwärmung durch elektrische Energie

- Befüllen des Kalorimeters mit $m_{w1} \approx 300$ g Wasser (genau abwägen). Bei aufgesetztem Deckel muss die Heizwendel vollständig mit Wasser bedeckt sein.
- In ausgeschaltetem Zustand 12-V-Netzteil über ein Amperemeter mit den Anschlussbuchsen am Deckel verbinden. Die Spannung wird über ein Voltmeter gemessen, Netzteil einschalten.
- Voreinstellen des Stroms auf $I = 4$ A. Dann den Stromkreis unterbrechen.

- Unter ständigem Rühren wird die Temperaturmessung gestartet. Die Temperatur sollte in Abständen von etwa 30 s erfasst werden. Nach 3 Minuten wird der Stromkreis geschlossen. Die Heizdauer t sollte 3 bis 4 Minuten betragen und genau bestimmt werden. Stromstärke I und Spannung U sind in Intervallen von 30 s an den Messgeräten abzulesen. Anschließend wird der Stromkreis wieder unterbrochen.
- Nach Abschalten des Stroms noch mindestens 3 Minuten die Temperatur weiter messen.

4 Auswertung

4.1 Bestimmung der Temperaturdifferenz aus dem Zeitverlauf der Werte

Die gemessenen Temperaturwerte werden über der Zeit aufgetragen, wie in Abbildung 2 skizziert. Zur Bestimmung der Temperaturdifferenz extrapoliert man die Bereiche des Temperaturverlaufs vor und nach dem Mischungszeitpunkt t_m . Dazu wird durch die betreffenden Messpunkte jeweils eine Gerade (1 und 2) gelegt. Die Schnittpunkte der Senkrechten durch den Mischungszeitpunkt mit diesen beiden extrapolierten Geraden ergeben die Anfangstemperatur ϑ_1 und die Mischtemperatur ϑ_m , aus denen dann die Temperaturdifferenz folgt.

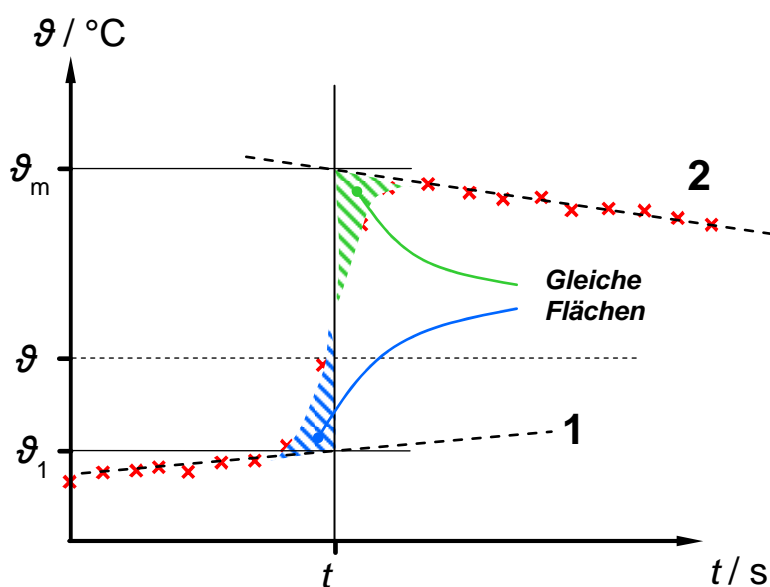


Abbildung 2

Auftragung des Temperaturverlaufs, Messpunkte sind als Kreuze dargestellt.

- ϑ_1 : Anfangstemperatur
- ϑ_u : Umgebungstemperatur
- ϑ_m : Mischtemperatur
- t_m : Mischungszeitpunkt.

4.2 Ermittlung der Wärmekapazität des Kalorimeters

- Die Berechnung der Wärmekapazität des Kalorimeters erfolgt nach (10). Dabei wird die Wärmekapazität der Kalibriersubstanz Wasser als bekannt und konstant angenommen. **(Testat im Labor!)**
- Führen Sie eine Fehlerrechnung zur Wärmekapazität des Kalorimeters durch.

4.3 *Ermittlung der Wärmekapazitäten der metallischen Probekörper*

- Die Bestimmung der Anfangstemperatur der Probekörper erfolgt nach (15) aus der Siedetemperatur des Wassers für den im Labor gemessenen Luftdruck.
- Berechnen Sie die Wärmekapazitäten der Metalle aus den Versuchsdaten. Dabei ist jeweils eine Fehlerrechnung durchzuführen.
- Die Versuchsergebnisse sind mit Literaturwerten zu vergleichen

4.4 *Latente Wärme in einem Handwärmekissen*

- Bestimmen Sie bei bekannter Wärmekapazität der Kalibriersubstanz Wasser die Schmelzwärme des Materials im Handwärmer. Fehlerrechnung für die Schmelzwärme durchführen.
- Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit Literaturangaben.

4.5 *Bonusaufgabe: Wärmekapazität aus elektrischer Erwärmung*

Wie bei den anderen Messungen wird der Temperaturverlauf $\vartheta(t)$ grafisch aufgetragen. Da in diesem Fall die Temperatur kontinuierlich ansteigt, lässt sich kein „Mischungszeitpunkt“ angeben. Man behilft sich deshalb mit einer grafischen Annäherung analog zur Darstellung in Abbildung 2. Die beiden Temperaturäste 1 und 2 werden extrapoliert und eine Senkrechte so eingezeichnet, dass die schraffierten Flächen gleich groß sind. Aus dem Temperatur-Zeit-Diagramm wird die Temperaturdifferenz aus Anfangstemperatur ϑ_1 und Endtemperatur ϑ_2 bestimmt. Die zugeführte Wärmemenge Q_{zu} lässt sich aus den Messwerten folgendermaßen berechnen

$$Q_{zu} = U \cdot I \cdot t \quad (16)$$

Die Einheit von Q_{zu} ist V·A·s das entspricht W·s = J. Diese Wärmemenge wird vom System „Kalorimeter mit Wasser“ aufgenommen, sie ist damit gleich

$$Q_{zu} = m_w \cdot c_{H_2O} \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1) + C_{Kal} \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1) \quad (17)$$

- Bestimmen Sie aus dieser Gleichung die Wärmekapazität des Kalorimeters. Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem Resultat des Mischungsversuchs in 4.2

Hinweis zur Fehlerrechnung:

In allen genannten Beziehungen (Wärmekapazität Kalorimeter, Wärmekapazität fester Körper und Schmelzwärme des Materials im Handwärmer) treten zufällige Meßfehler auf. Deshalb ist in der Fehlerrechnung nach GAUSS vorzugehen und zunächst der Größtfehler nach GAUSS zu bestimmen. Dazu sind die partiellen Ableitungen zu bilden.

Führen Sie diese Fehlerrechnung **für die Wärmekapazität des Kalorimeters** und für **mindestens eine der beiden anderen Aufgaben** (Wärmekapazität fester Körper, Schmelzwärme des Materials im Handwärmer) durch.