

## Kalorimetrische Messung (T4)

### Ziel des Versuches

Die spezifischen Wärmekapazitäten einiger Festkörper sollen bei verschiedenen Temperaturen durch kalorimetrische Messungen bestimmt werden.

### Theoretischer Hintergrund

Werden zwei Systeme 1 und 2 mit unterschiedlichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  in thermischen Kontakt gebracht, so tauschen sie die Wärmemengen  $\Delta Q_1$  und  $\Delta Q_2$  miteinander aus. Nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes haben dann beide Systeme die gleiche Mischtemperatur  $T_M$ . Vernachlässigt man die infolge der Temperaturänderung geleistete Arbeit (z. B. bei Änderung des Volumens), so gilt nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0 \quad . \quad (1)$$

Bei Wärmeaufnahme sei  $\Delta Q > 0$  und bei Wärmeabgabe  $\Delta Q < 0$ .

Das Vermögen eines Systems, Wärme abzugeben oder aufzunehmen, wird durch die Wärmekapazität  $C$  beschrieben. Sie ist definiert durch die Wärmemenge  $\delta Q$ , die für eine Temperaturänderung  $dT$  notwendig ist:

$$\delta Q = C dT = mc dT \quad . \quad (2)$$

Dabei sind  $m$  die Masse des Systems und  $c$  die spezifische Wärmekapazität. Da die Wärme genauso wie die Arbeit eine Prozess- und keine Zustandsgröße ist, hängt auch die Wärmekapazität von dem thermodynamischen Prozess ab, unter dem die Temperaturänderung erfolgt. Bei Gasen betrachtet man insbesondere die Wärmekapazitäten  $c_p$  und  $c_v$ , die für einen isobaren ( $p = \text{const}$ ) und isochoren ( $V = \text{const}$ ) Prozess stehen. Beide Größen unterscheiden sich, da bei einer isobaren Erwärmung das System zusätzlich Volumenarbeit leistet. Bei Festkörpern kann die Temperaturabhängigkeit des Volumens vernachlässigt und deshalb auf diese Unterscheidung verzichtet werden.

Aus den Gl. (1) und (2) ergibt sich

$$\int_{T_1}^{T_M} C_1 dT + \int_{T_2}^{T_M} C_2 dT = 0 \quad . \quad (3)$$

Die Wärmekapazitäten von Festkörpern und Flüssigkeiten hängen von der Temperatur ab. Deshalb werden zur Lösung von Gl. (3) über die entsprechenden Temperaturintervalle gemittelte Wärmekapazitäten  $\bar{C}$  eingeführt:

$$\bar{C}_1(T_M - T_1) + \bar{C}_2(T_M - T_2) = 0 \quad (4)$$

$$\bar{C}_1 = -\bar{C}_2 \frac{T_M - T_2}{T_M - T_1} \quad . \quad (5)$$

Gl. (5) kann zur Bestimmung der mittleren Wärmekapazität eines Systems verwendet werden. Voraussetzung dafür ist, dass man ein zweites System mit bekannter Wärmekapazität in thermischen Kontakt mit dem zu untersuchenden System bringt und sowohl die Ausgangstemperaturen als auch die Mischtemperatur misst. Dieses Vorgehen wird kalorimetrische Messung genannt.

### Versuchsaufbau und -durchführung

Abb. 1 zeigt das Flüssigkeitskalorimeter, das mit einem Temperatursensor ausgestattet ist. Als System mit bekannter Wärmekapazität dient eine definierte Menge Wasser (siehe Tab. 1), das sich in einem Dewargefäß<sup>1</sup> befindet. Dadurch wird ein möglichst geringer Energieaustausch des Gefäßinhaltes mit der Umgebung gewährleistet. Zusätzlich sollte das Dewargefäß mit einem Deckel verschlossen werden. Für einen schnelleren Temperaturengleich innerhalb des Gefäßes wird ein Rührer in Form eines „Magnetstäbchens“ benutzt, das lose auf dem Boden des Gefäßes liegt und über ein magnetisches Wechselfeld in Rotationsbewegung versetzt wird.

In das Wasser im Dewargefäß werden Probekörper unbekannter Wärmekapazität getaucht. Aus der Temperaturänderung des Wassers kann mit Hilfe von Gl. (5) die mittlere Wärmekapazität des Körpers bestimmt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass neben dem Probekörper und dem Wasser auch das Dewargefäß selbst Wärme aufnimmt bzw. abgibt. Deshalb muss die Wärmekapazität des Dewargefäßes in einem Vorversuch bestimmt werden. Diese wird dann zu der Wärmekapazität des Wassers addiert. Von den in das Dewargefäß einzubringenden Metallstücken sind mit Hilfe von Papier anhaftende Tropfen zu entfernen, da diese die größten Fehlerquellen im Versuch darstellen.

### Wärmeaustauschkorrektur

Um die Temperaturen  $T_1$ ,  $T_M$  und die Temperaturdifferenz  $T_M - T_1$  möglichst genau bestimmen zu können, muss eine Wärmeaustauschkorrektur durchgeführt werden. Dazu muss die Vorperiode (Wassertemperatur im Dewar vor Eintauchen des Metallkörpers über ca. 3 min.), die Hauptperiode (vom Eintauchen des Metallkörpers bis zur Einstellung der Mischungstemperatur) und die Nachperiode (ab Mischungstemperatureinstellung) noch ca. 3 min aufgenommen werden. Während der Hauptperiode sind möglichst viele Messungen im Abstand nur weniger Sekunden notwendig. Deshalb wird die gesamte Messung mit einem elektrischen Thermometer, dem CASSY-Interfacesystem und einem Computer durchgeführt. In der grafischen Darstellung der Wärmeaustauschkorrektur<sup>2</sup> ( $T$  über  $t$ ) sind die Vorperiode und die Nachperiode über den Bereich der Hauptperiode hinaus grafisch zu extrapolieren. Innerhalb der Hauptperiode ist dann eine senkrechte Linie so zu legen, dass die beiden entstehenden Flächenabschnitte möglichst gleich sind. Aus dem Schnittpunkten dieser senkrechten Linie mit den extrapolierten Geraden der Vor- und Nachperiode erhält man die Temperaturen  $T_1$ ,  $T_M$  und die Temperaturdifferenz  $T_M - T_1$  sehr genau.

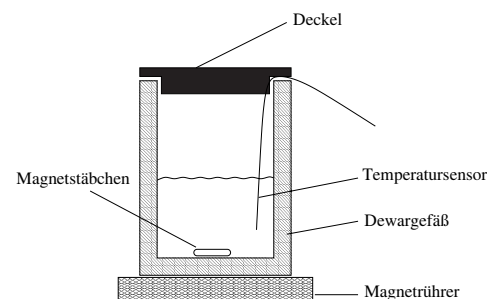


Abbildung 1: Aufbau eines Flüssigkeitskalorimeters.

<sup>1</sup> Das Dewargefäß ist ein doppelwandiger Behälter, bei dem der Zwischenraum evakuiert ist oder aus einem wärmeisolierenden Kunststoffmantel besteht (Unterdrückung der Wärmeleitung) und die Wände verspiegelt sind (Unterdrückung der Wärmestrahlung).

<sup>2</sup> Eine grafische Darstellung der Wärmeaustauschkorrektur ist im Skript „Hinweise zum Praktikum und zur Auswertung von Messergebnissen“ in Abschnitt 6.2 gezeigt.

### Bestimmung der Wärmekapazität des Gefäßes

Zwei Varianten sind hier möglich:

1. Das Dewargefäßes sei das System 1 und eine definierte Menge heißes Wasser (ca. 250 ml) das System 2. Das Dewargefäß muss zunächst ohne Wasser solange stehen gelassen werden, bis es die Raumtemperatur  $T_1$  angenommen hat. Danach wird heißes Wasser der Masse  $m_2$  und der Temperatur  $T_2$  (etwa 350 K) in das Gefäß gegossen. Nach einiger Zeit (dabei Rühren nicht vergessen!) stellt sich die Mischtemperatur  $T_M$  ein, aus der sich mit Gl. (5) die mittlere Wärmekapazität des Dewargefäßes  $\bar{C}_1$  berechnen lässt.
2. Aus der Mischtemperatur  $T_M$  von zwei Wassermengen  $m_1$  und  $m_2$  (jeweils ca. 125 ml mit ca. 293 bzw. 350 K): Da hier drei Systeme beteiligt sind ändert sich Gl. (5) in  $(\bar{C}_1 + \bar{C}_G)(T_M - T_1) + \bar{C}_2(T_M - T_2) = 0$ , wobei  $\bar{C}_G$  die mittlere Wärmekapazität des Dewargefäßes ist und  $\bar{C}_1 = m_1 c_W$  bzw.  $\bar{C}_2 = m_2 c_W$  die mittlere Wärmekapazität der beiden Wassermengen sind.

### Bestimmung der Wärmekapazität des Probekörpers

Bei der Messung der Wärmekapazität des Probekörpers ist das System 1 der Probekörper, während das System 2 aus dem Dewargefäß und einer definierten Menge Wasser (ca. 250 ml) besteht. Dewargefäß und Wasser müssen die gleiche Temperatur  $T_2$  haben, die vor dem Eintauchen des Probekörpers gemessen wird. Die mittlere Wärmekapazität  $\bar{C}_2$  des Systems 2 ist die Summe aus den mittleren Wärmekapazitäten  $\bar{C}_W$  des Wassers und  $\bar{C}_G$  des Gefäßes:

$$\bar{C}_2 = \bar{C}_W + \bar{C}_G = m_W \bar{c}_W + \bar{C}_G \quad . \quad (6)$$

Die drei zu untersuchenden Festkörper von unbekannter Wärmekapazität sind aus Aluminium, Kupfer und Eisen. Ihre Ausgangstemperatur  $T_1$  wird durch längeres Einbringen in siedendes Wasser ( $T_1 = 373,15$  K) oder in siedenden Stickstoff ( $T_1 = 77,35$  K) festgelegt. Danach werden die Proben in das wassergefüllte Dewargefäß eingebracht und wiederum die Mischtemperatur gemessen. Gl. (5) liefert dann die gesuchte mittlere Wärmekapazität  $\bar{C}_1$ . Durch Messung der Probenmasse kann daraus die mittlere spezifische Wärmekapazität  $\bar{c}_1$  ermittelt werden. Unter Berücksichtigung der Gln. (2, 5, 6) ergibt sich:

$$\bar{c}_1 m_1 (T_1 - T_M) = (m_W \bar{c}_W + \bar{C}_G) (T_M - T_2) \quad . \quad (7)$$

Dies ist nichts anderes als der Energieerhaltungssatz!

### Aufgabenstellung

1. Bestimmen Sie die mittlere Wärmekapazität des Dewargefäßes. Beachten Sie, dass der Größtfehler der mittleren Wärmekapazität des Dewargefäßes entscheidend in Ihre weiteren Messergebnisse einfließt.
2. Bestimmen Sie die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten von Aluminium, Kupfer und Eisen sowohl für die Anfangstemperatur des siedenden

- Vorsicht beim Umgang mit flüssigem Stickstoff! Schützen Sie insbesondere Ihre Augen.
- Alle Dewargefäße sind stoßempfindlich. Schlagen Sie mit den Proben nicht hart gegen die Innenwände.

Wassers als auch die des siedenden Stickstoffes. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit den Literaturwerten in Tab. 2.

3. Die folgende Aufgabe ist nur von Physik- und Physiklehramtsstudenten durchzuführen:

Bestimmen Sie die spezifische Schmelzwärme von Eis, indem Sie ein Eisstück einer vorgegebenen Temperatur in das Dewargefäß mit warmen Wasser geben und den Wärmeaustausch beobachten und quantitativ erfassen. Die Masse des Eisstückes erhalten Sie aus einer Wägung des Dewars vorher und nachher. Die Gl. (5) bzw. (7) ist für diesen Fall entsprechend zu verändern. (spezifische Wärmekapazität von Eis  $c_{p,\text{Eis}} = 2220 \text{ J}/(\text{kgK})$  im Temperaturbereich 258 bis 273 K).

spezifische Wärmekapazität $c_p$ ( $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) bei der Temperatur $t$ (K)				
273	293	313	333	353
4218	4182	4178	4184	4196

Tabelle 1: Spezifische Wärmekapazität des Wassers bei Normaldruck in Abhängigkeit von der Temperatur.

	spezifische Wärmekapazität $c_p$ ( $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) bei der Temperatur $T$ (K)							
	60	80	100	150	200	250	298,15	400
Aluminium	213,8	357,7	483,3	686,4	799,8	861,7	902,1	949,2
Kupfer	136,6	203,5	253,4	322,9	357,5	376,6	385,1	395,8
Eisen	100,9	165,2	225,5	331,8	385,4	423,9	449,1	485,9

Tabelle 2: Spezifische Wärmekapazitäten von Aluminium, Kupfer und Eisen bei Normaldruck in Abhängigkeit von der Temperatur (aus Landoldt-Bernstein, Zahlenwerte und Funktionen, Band II, 4. Teil, Springer-Verlag).