

## Versuchsanleitung W 1 : Kalorimetrie

### 1 Einleitung

Im vorliegenden Versuch lernen Sie eine kalorimetrische Messmethode kennen, d.h. eine Methode zur experimentellen Bestimmung von ausgetauschter Wärme.

Hierbei gibt man eine bekannte Menge des Stoffes, von dem man gewisse thermodynamische Kenngrößen (wie spezifische Wärmekapazität, spezifische Verdampfungswärme, spezifische Schmelzwärme o. a.) bestimmen will, mit anderen bekannten Stoffen zusammen in ein thermisch isoliertes Gefäß, das "Kalorimeter" und misst die nach erfolgtem Temperatúrausgleich resultierende Misch- oder Ausgleichstemperatur. Aus einer "Bilanzgleichung" für die zwischen den beteiligten Stoffen ausgetauschten Wärmen erhält man dann die gesuchte Größe.

### 2 Grundlagen

Das Bild 1 zeigt schematisch das Kalorimeter und in diesem zwei durch Indizes unterschiedene Stoffe.

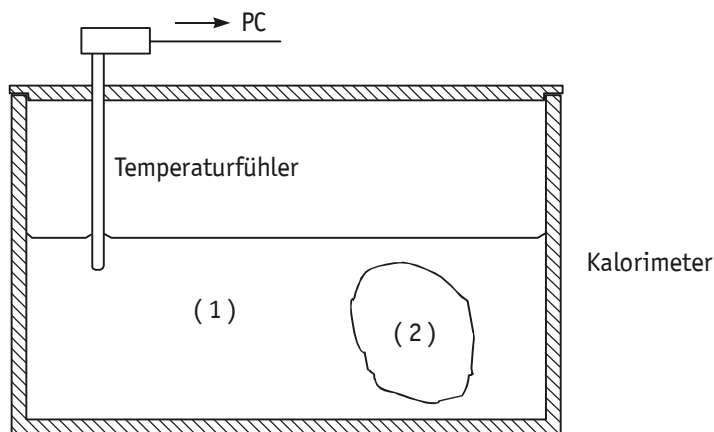


Bild 1 Mischungskalorimeter

Die Beschränkung auf zwei Stoffe ist natürlich nicht wesentlich. Alle den Stoffen zugeordneten physikalischen Größen erhalten die entsprechende Indizierung, z. B.  $m_1$  und  $m_2$  für die Massen usw.

Es ist Ihnen bekannt, dass die oben erwähnte "Bilanzgleichung" von dem Ansatz  $Q_{\text{auf}} = Q_{\text{ab}}$  ausgeht.  $Q_{\text{auf}}$  ist die Wärme, die einige der am Wärmeaustausch beteiligten Stoffe aufnehmen, und  $Q_{\text{ab}}$  ist die von den restlichen Stoffen abgegebene Wärme. Sind jedoch mehr als zwei Stoffe anfangs unterschiedlicher Temperatur beteiligt und kennt man die Mischtemperatur  $T_m$ , die sich nach erfolgtem Wärmeaustausch einstellt, beim Aufstellen der "Bilanzgleichung" noch nicht, so kann man natürlich auch nicht entscheiden, welche der Stoffe Wärme aufnehmen und welche Wärme abgeben. Man kann jedoch eine "Bilanzgleichung" angeben, die immer anwendbar ist und die vom 1. Hauptsatz der Thermodynamik ausgeht.

Wir benutzen dazu eine Schreibweise des 1. Hauptsatzes, die für die bei kalorimetrischen Messungen meistens realisierte Bedingung konstanten Drucks geeignet ist. Dazu führt man in den 1. Hauptsatz

$$Q_{\text{AE}} - \int_A^E p dV = \int_A^E dU \quad (2-1)$$

die Enthalpie  $H$  durch die Definition  $H = U + pV$  ein und erhält - wobei die Indizes A und E für den Anfangs- und Endzustand stehen - die Form

$$Q_{AE} + \int_A^E V dp = \int_A^E dH = H_E - H_A \quad . \quad (2-2)$$

Man sieht sofort, dass  $H_E - H_A$  gleich der einem thermodynamischen System bei konstantem Druck zugeführten Wärme ist. Bei kalorimetrischen Messungen nimmt man das Kalorimeter als wärmeundurchlässig an. Daher ist  $Q_{AE} = 0$  und mit  $dp = 0$  folgt aus (2-2) die oben erwähnte allgemein anwendbare "Bilanzgleichung"

$$0 = \int_A^E dH = H_E - H_A \quad . \quad (2-3)$$

Ebenso wie die innere Energie  $U$  eines thermodynamischen Systems gleich der Summe der inneren Energien der Teile des Systems ist, ist auch eine Enthalpie  $H$  durch die Summe der Enthalpien seiner Teile gegeben. Daher wird (2-3) immer in der Form

$$0 = \sum_{i=1}^n \int_A^E dH_i \quad (2-4)$$

angewendet, wobei der Index  $i$  die zum thermodynamischen System gehörenden  $n$  Bestandteile numeriert. Es wird in diesem Experiment immer davon ausgegangen, dass das Kalorimeter mit der Wärmekapazität  $C_K$  zu Beginn des Versuches mit einer Wassermenge der Masse  $m_1$  und spezifischen Wärmekapazität  $c_1$  gefüllt wird. Nach einiger Zeit werden Kalorimeter und Wasser die gleiche Temperatur haben; dies sei die Temperatur  $T_1$ . Danach gibt man entweder eine Menge  $m_2$  trockenes Eis der Temperatur  $T_2 = T_0$  (Schmelztemperatur) oder Satttdampf der Temperatur  $T_2 = T_S$  (Siedetemperatur) hinzu (je nachdem, ob Messaufgabe 4.1 oder 4.2 zu lösen ist) und bestimmt die Misch- oder Ausgleichstemperatur  $T_m$ . Für die Messaufgabe 4.1 lautet Gleichung (2-4)

$$0 = \int_A^E dH_1 + \int_A^E dH_K + \int_A^E dH_2 \quad (2-5)$$

(Wasser)      (Kalorimeter)      (Eis)

Betrachtet man in (2-5) einen Körper für sich, z. B.  $m_1$ , so muss  $dH_1 = dQ_1$  gelten mit  $dQ_1 = m_1 c_1 dT$ . Dabei ist  $dQ_1$  die dem Körper (1) der Masse  $m_1$  entzogene differentielle Wärme. Aus (2-5) folgt mit konstanten  $c_1$ ,  $c_2$  und der Schmelzenthalpie  $q_S m_2$  zunächst

$$0 = m_1 c_1 (T_m - T_1) + C_K (T_m - T_1) + q_S m_2 + c_2 m_2 (T_m - T_0) \quad (2-6)$$

und mit  $c_1 = c_2$  daraus die spezifische Schmelzwärme  $q_S$

$$q_S = \frac{1}{m_2} [(m_1 c_1 + C_K)(T_1 - T_m) - c_1 m_2 (T_m - T_0)] \quad . \quad (2-7)$$

Für Messaufgabe 4.2 gilt in ähnlicher Weise

$$0 = \int_A^E dH_1 + \int_A^E dH_K + \int_A^E dH_2 \quad (2-8)$$

(Wasser)      (Kalorimeter)      (Dampf)

Mit der Verdampfungsenthalpie  $r m_2$  wird daraus

$$0 = m_1 c_1 (T_m - T_1) + C_K (T_m - T_1) - r m_2 + c_2 m_2 (T_m - T_S) \quad (2-9)$$

Man löst (2-9) nach der spezifischen Verdampfungswärme  $r$  auf und erhält

$$r = \frac{1}{m_2} [(m_1 c_1 + C_K)(T_m - T_1) - c_2 m_2 (T_S - T_m)] \quad (2 - 10)$$

Hier belässt man  $c_1 \neq c_2$ , weil sie unterschiedlichen Temperaturbereichen angehören.

### 3 Versuchsanordnung

Das Kalorimeter besteht aus Außengefäß, Innengefäß und Deckel. Ein Magnetrührer sorgt für die Durchmischung der Kalorimeterflüssigkeit.

Die Temperatur wird mittels Temperaturfühler und Messinterface von einem PC registriert.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Gültigkeit von (2 - 4) und (2 - 8) war, dass das Kalorimeter keine Wärme mit der Umgebung austauschen darf. Tatsächlich ist das nicht zu realisieren. Man verfährt deshalb so, dass man vor, während und nach der Mischung die Temperatur im Kalorimeter in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  misst (siehe z. B. Temperaturgang in Bild 2).

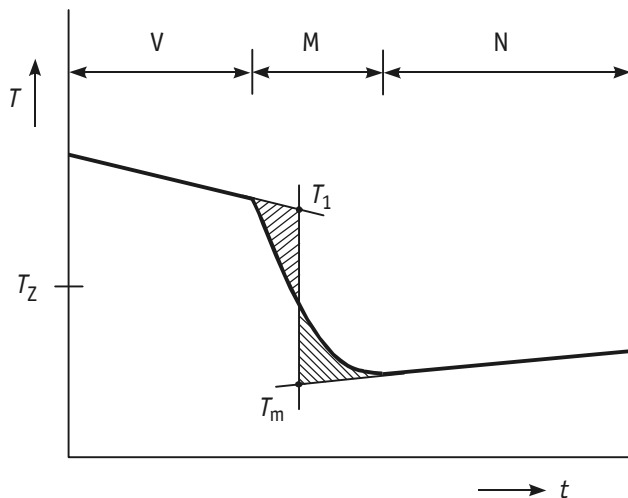


Bild 2 Temperaturgang  $T(t)$ ,  $T_Z$ : Zimmertemperatur

Zur Auswertung extrapoliert man die (im Beispiel von Bild 2 positiven und negativen) Temperaturanstiege aus Vorperiode (V) und Nachperiode (N) in die (hier von einem kälteren Probekörper verursachte) Mischphase (M) hinein. Die bei Gleichheit der schraffierten Flächen gezogene  $T$ -Achsen-Parallele liefert dann mit ihren Schnittpunkten die korrigierten Temperaturen  $T_1$  und  $T_m$ , die man bei einem "unendlich raschen" Temperaturausgleich finden würde. Angaben zur spezifischen Wärmekapazität des Wassers und zur Wärmekapazität des Kalorimeters befinden sich am Arbeitsplatz. Die Massen werden mit einer elektronischen Waage bestimmt. Die Siedetemperatur ermittelt man nach Luftdruckablesung am Barometer aus der am Arbeitsplatz befindlichen Siedetabelle [ 1 ].

Das Eis ist vor dem Einbringen in das Kalorimeter zunächst auf Schmelztemperatur zu erwärmen und dann von anhaftendem Schmelzwasser zu befreien.

Den Dampf leitet man aus einem elektrisch beheizten Verdampfer durch eine Kondensatfalle in das Kalorimeter.

### 4 Aufgaben

In diesem Abschnitt werden die Aufgaben nur grundsätzlich aufgeführt.

Genauere Hinweise zur Versuchsdurchführung befinden sich am Arbeitsplatz.

- 4.1 Bestimmen Sie die spezifische Schmelzwärme  $q_S$  des Wassers.
- 4.2 Bestimmen Sie die spezifische Verdampfungswärme  $r$  des Wassers.

## 5 Fragen

- 5.1 Geben Sie die Definitionsgleichungen an für a) die Wärmekapazität, b) die spezifische Wärmekapazität und c) die spezifische Verdampfungswärme. Benennen Sie alle verwendeten Symbole.
- 5.2 Ein Körper habe das Volumen  $V$ , die Dichte  $\rho$  und die spezifische Wärmekapazität  $c$ . Berechnen Sie seine Wärmekapazität  $C$ , wenn er hinsichtlich  $\rho$  und  $c$  a) homogen oder b) inhomogen ist.
- 5.3 Wieviel Kilogramm Wasser ( $c_W \approx 4,2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) besitzen die gleiche Wärmekapazität wie 10 kg Aluminium ( $c_{\text{Al}} = 0,9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ?
- 5.4 Formulieren Sie den 1. Hauptsatz der Thermodynamik unter Verwendung a) der inneren Energie und b) der Enthalpie. Benennen Sie alle verwendeten Größen.
- 5.5 Zeigen Sie, dass die vom System bei konstantem Druck mit der Umgebung ausgetauschte Wärme  $Q_p$  gleich der Änderung seiner Enthalpie ist.
- 5.6 Die thermodynamischen Größen  $p$  (Druck),  $V$  (Volumen),  $U$  (innere Energie),  $Q$  (Wärme),  $T$  (Temperatur) und  $W$  (Arbeit) sind den folgenden drei Kategorien zuzuordnen: extensive bzw. intensive Zustandsgröße oder Prozessgröße.
- 5.7 Erläutern Sie ein Experiment zur Bestimmung der Wärmekapazität eines Kalorimeters und geben Sie dazu eine Gleichung zu deren Berechnung an.
- 5.8 Zu Eis ( $m_2$ ,  $c_2$ ) der Temperatur  $T_2 < T_0$  ( $T_0$ : Schmelztemperatur) gibt man Wasser ( $m_1$ ,  $c_1$ ) der Temperatur  $T_1 > T_0$ . Wie groß darf  $m_1$  sein, damit das Eis gerade noch nicht schmilzt?
- 5.9 Erklären Sie die Begriffe Sattdampf, Heißdampf und Nassdampf.
- 5.10 Durch Einbringen eines Probekörpers sinkt die Temperatur im Kalorimeter von  $T_1$  auf  $T_m$ . Es gilt  $T_1 > T_m$  und  $T_1 > T_m > T_Z$  ( $T_Z$ : Zimmertemperatur). Skizzieren Sie den Temperaturgang. Wie bestimmt man daraus  $T_1$  und  $T_m$ ?

## Literatur

- [ 1 ] Geschke, D. (Hrsg.):      Physikalisches Praktikum  
                                      Teubner-Verlag, Leipzig, 2001  
                                      ISBN 3-519-10206-4
- [ 2 ] Hering, E. u. a. :        Physik für Ingenieure  
                                      Springer-Verlag, Berlin, 2004  
                                      ISBN 3-540-21036-9