

# Versuch 213

## Kalorimeter

### Motivation:

Die spezifische Wärme  $c$  eines Stoffes ist ein Maß für die pro Masse  $m$  und Temperaturänderung  $\Delta T_m$  aufgenommene Wärmemenge  $Q$

$$Q = cm\Delta T_m. \quad (1)$$

Die spezifische Wärme von Festkörperproben kann zweckmäßigerweise in einem Mischexperiment bestimmt werden. Dabei wird der erwärmte Probekörper in ein kaltes Kalorimeter eingeführt, und die Temperaturänderung im Kalorimeter wird registriert. Die Auswertung erfolgt unter Benutzung des Energieerhaltungssatzes für die ausgetauschten Wärmemengen. Gleichzeitig wird aber auch vom Kalorimeter Wärme an die Umgebung abgegeben, was bei genaueren Messungen berücksichtigt werden muss.

Im vorliegenden Versuch kann durch sorgfältige Auswertung des zeitabhängigen Temperaturverlaufs während des Mischprozesses und der nachfolgenden Abkühlung des Kalorimeters die durch die Wärmeabgabe an die Umgebung verursachte systematische Messabweichung korrigiert werden.

### 1. Aufgabenstellung:

- 1.1 Bestimmen Sie die Kalorimeterkonstante!
- 1.2. Bestimmen Sie die spezifischen Wärmen von 3 unterschiedlichen Metallen!
- 1.3. Diskutieren Sie die Messabweichungen und deren Einfluss auf das Gesamtergebnis!

### 2. Grundlagen

#### Stichworte:

Ficksches Gesetz, Wärmeleitungsgleichung, Kalorimeterkonstante, Wärmekapazität, Temperatursausgleich

#### 2.1 Aufbau des Kalorimeters:

Abbildung 1 zeigt schematisch den Aufbau der Versuchsanordnung, die aus dem Kalorimetergefäß, dem Thermostat, einer elektrischen Versorgungseinheit mit Messwerterfassung sowie dem PC besteht. Im Thermostat werden die zylindrischen Metallproben auf eine konstante, messbare Temperatur erwärmt. Der Thermostat wird auf das Kalorimeter aufgesetzt, und nach Entfernen des Arretierstabs fallen die Proben in das Kalorimeter. Die zeitabhängige Thermometertemperatur wird alle 6 Sekunden erfasst und vom PC übernommen. Dort erfolgt anschließend die Datenauswertung.

Die Versorgungseinheit hat 3 Aufgaben: Sie stellt erstens die Heizspannung für die Kalorimetereichung zur Verfügung. Zweitens realisiert sie die digitale Temperaturanzeige für

Kalorimeter und Thermostat, und drittens liefert sie die einstellbare Heizspannung für den Thermostat.

Das Kalorimeter ist an einen Wasserkühlkreis angeschlossen, wobei ein umsteckbarer Kühlfinger die Abkühlung des erwärmten Kalorimeters auf Ausgangstemperatur beschleunigt.

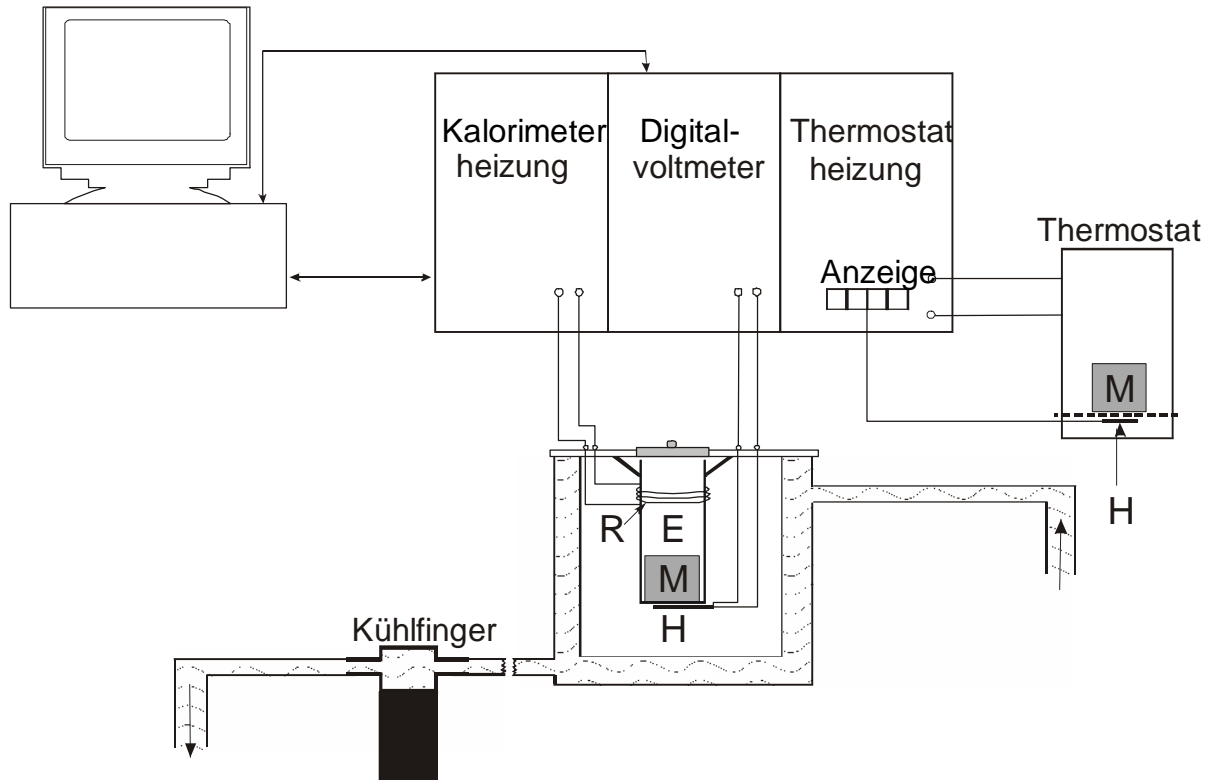


Abb. 1: Schema des Versuchsaufbaus. M Probekörper, H elektrischer Temperaturfühler, R Heizwicklung im Kalorimeter, E Kalorimereinsatz

## 2.2 Kalorimetrie:

(Vergleichen Sie hierzu auch Versuch 203):

Es wird ein erwärmter Probekörper bekannter Masse und Temperatur  $T_{m0}$  ( $T_{m0}$  größer als Umgebungstemperatur  $T_k$ ) in ein Kalorimeter von bekannter Wärmekapazität  $K$  eingeführt. Gemessen werden die Umgebungstemperatur  $T_k$ , die Temperatur der erhitzten Probe  $T_{m0}$  und die Mischungstemperatur  $T_e$ . Beim idealen Kalorimeter (d.h. ohne Wärmeabgabe an die Umgebung) wird die spezifische Wärme bestimmt durch

$$c = \frac{K}{m} \cdot \frac{T_e - T_k}{T_{m0} - T_e}. \quad (2)$$

Damit überhaupt ein Temperatúrausgleich zwischen Probe und Kalorimeter eintritt, muss ein Wärmestrom fließen. Dieser erfordert aber ein Temperaturgefälle zwischen Probe und Kalorimeter. Man hat folglich zwischen der „Mischungstemperatur der Probe“  $T_m^*$  und der des Kalorimeters  $T^*$  zu unterscheiden. Deshalb ist Gl.(2) zu verbessern

$$c = \frac{v}{m} \frac{T^* - T_k}{T_{m0} - T_m^*}. \quad (3)$$

### 2.3. Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters K:

Für die Auswertung des Mischungsexperiments benötigt man die Wärmekapazität des Kalorimeters (die so genannte Kalorimeterkonstante K), die für das leere Kalorimeter das Verhältnis von aufgenommener Wärmemenge Q zu resultierender Temperaturerhöhung  $\Delta T$  angibt, wenn alle Wärmeverluste an die Umgebung vernachlässigt werden:

$$K = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (4)$$

Das Kalorimeter wird definiert elektrisch aufgeheizt, indem für die Zeitdauer t die Heizspannung U an den Widerstand R der Heizwicklung im Kalorimeter angelegt wird. Dabei wird dem Kalorimeter die Joulesche Wärme Q zugeführt

$$Q = \frac{U^2}{R} t. \quad (5)$$

Das gegenüber der Umgebungstemperatur  $T_k$  erwärmte Kalorimeter gibt einen Teil seiner Wärme an die Umgebung ab. Die Abkühlung kann dadurch beschrieben werden, dass die momentan abgegebene Leistung  $dQ_h/dt$  proportional zum momentanen Temperaturunterschied ist

$$\frac{dQ_h}{dt} = -h(T - T_k) \quad (6)$$

Die Größe h ist der Wärmeübergangskoeffizient. Damit ergibt sich bei Berücksichtigung der Wärmeverluste und der Anfangsbedingung  $T(0) = T_k$  folgende Leistungsbilanz für das Kalorimeter:

$$K \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{dQ}{dt} - h \cdot (T - T_k). \quad (7)$$

Nach Integration über die Zeit erhält man

$$K \int_0^t dT + h \int_0^t (T(t') - T_k) dt' = \int_0^t dQ, \quad (8)$$

und daraus

$$K \left\{ (T(t) - T_k) + \frac{h}{v} \int_0^t (T(t') - T_k) dt' \right\} = Q. \quad (9)$$

Wir definieren mit  $\varepsilon_0 = h/K$  eine korrigierte Kalorimetertemperatur  $T^*$  als

$$T^*(t) = T(t) + \varepsilon_0 \int_0^t (T(t') - T_k) dt' \quad (10)$$

$T^*$  ist die Temperatur nach erfolgtem Aufheizen, die sich für ein vollständig gegen die Umgebung isoliertes Kalorimeter einstellen würde. Bei richtig gewähltem  $\varepsilon_0$  ist  $T^*$  konstant, und wir erhalten aus Gl.(4)

$$\boxed{K = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{T^* - T_k}}. \quad (11)$$

Zur Bestimmung der korrigierten Kalorimetertemperatur  $T^*$  braucht man  $\varepsilon_0$ . Wie Abb.2 zeigt, kann die Abkühlrate  $\varepsilon_0$  aus dem Temperaturverlauf beim Abkühlen des Kalorimeters bestimmt werden. Wegen  $dQ/dt = 0$  verkürzt sich Gl.(7) zu

$$\frac{dT_{abkühl}}{dt} = -\frac{h}{K}(T_{abkühl} - T_k). \quad (12)$$

mit der Lösung

$$T_{abkühl}(t) = T_k + const \cdot e^{-\varepsilon_0 t} \quad (13)$$

Nach dem Aufheizen geht also die Kalorimetertemperatur exponentiell mit der gesuchten Abkühlrate  $\varepsilon_0$  auf die Umgebungstemperatur  $T_k$  zurück.

## 2.4 Bestimmung der Mischungstemperaturen

Wir beschreiben das System „Kalorimeter mit Probe“ durch das in Abb.3 dargestellte Modell. Zwischen Probe, Kalorimeter und Umgebung wird Wärme ausgetauscht. Dabei fließen zeitabhängige Wärmeströme von der Probe (Probentemperatur  $T_m(t)$ , Wärmekapazität  $W$ ) zum Kalorimeter (Temperatur  $T(t)$ ) und von dort zur Umgebung (konstante Umgebungstemperatur  $T_k$  angenommen). Die jeweiligen Wärmeübergangskoeffizienten sind  $k$  bzw.  $h$ .

Die Leistungsbilanz im Kalorimeter nach Einbringen einer erwärmten Probe lautet

$$\boxed{K \cdot \frac{dT(t)}{dt} + W \cdot \frac{dT_m(t)}{dt} = -h(T(t) - T_k)} \quad (14)$$

mit den Anfangsbedingungen des Mischungsexperiments  $T_m(t=0) = T_{m0}$  und  $T(t=0) = T_k$ .

Aus Gl.14 ist  $T(t)$  zu berechnen. Dazu ist erst einmal  $T_m(t)$  durch  $T(t)$  zu ersetzen. Man betrachtet den Wärmestrom von der Probe zum Kalorimeter:

$$W \cdot \frac{dT_m}{dt} = -k \cdot (T_m - T) \quad (15)$$

Nach erneutem Differenzieren von Gl. (14) kann man mit Gl. (15)  $T_m(t)$  und  $dT_m/dt$  durch Ausdrücke von  $T(t)$  ersetzen.

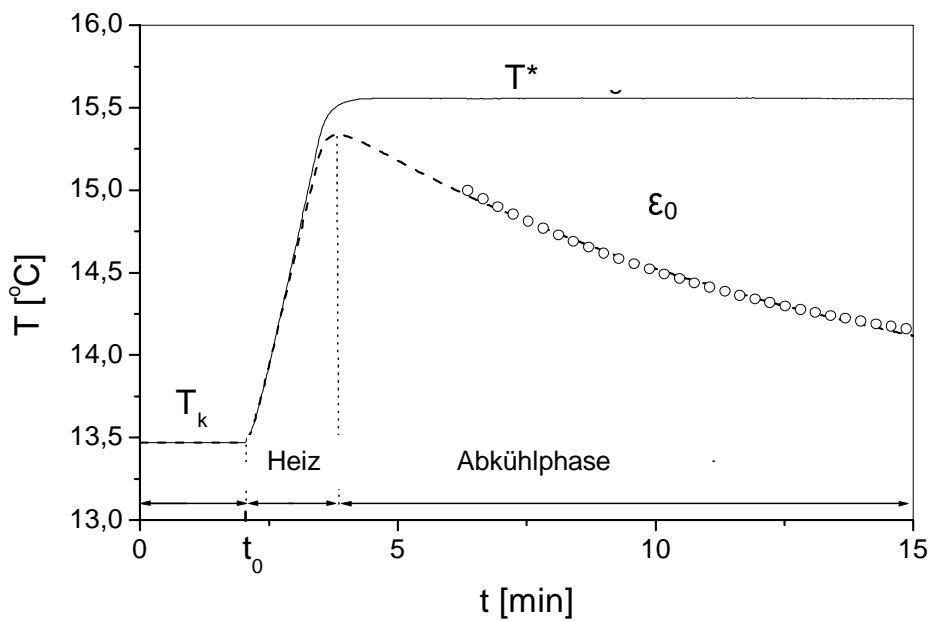


Abb. 2: Bestimmung der korrigierten Kalorimetertemperatur  $T^*$  aus dem Zeitabfall während der Abkühlphase

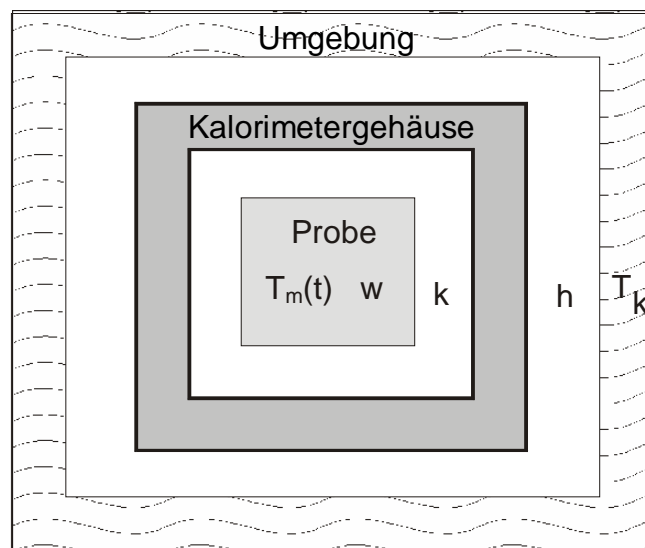


Abb. 3: Thermisches Modell von Kalorimeter mit Probe  
( $W$  Wärmekapazität der Probe,  $k$  Wärmeübergangskoeffizient Probe-Kalorimeter,  $h$  Wärmeübergangskoeffizient Kalorimeter-Umgebung)

Damit geht Gl.(14) in eine gewöhnliche Differentialgleichung für  $T(t)$  über

$$\frac{d^2T}{dt^2} + \left( \frac{k}{W} + \frac{k}{K} + \frac{h}{K} \right) \frac{dT}{dt} + \frac{kh}{KW} T = \frac{kh}{KW} T_k \quad (16)$$

Als Lösung findet man hier

$$T(t) = Ae^{-\varepsilon t} + Be^{-\varepsilon' t} + T_k \quad (17)$$

mit den unterschiedlichen Abkühlraten  $\varepsilon$  und  $\varepsilon'$ :

$$\varepsilon = -p + \sqrt{p^2 - q}, \quad \varepsilon' = -p - \sqrt{p^2 - q}$$

wobei p und q als Abkürzungen eingeführt wurden:

$$2p = \frac{k}{W} + \frac{k}{K} + \frac{h}{K} \quad q = \frac{h \cdot k}{W \cdot K}$$

Für den im Experiment verwendeten Versuchsaufbau gilt näherungsweise  $\varepsilon' \gg \varepsilon$  ( $\varepsilon' \approx 35\varepsilon$ ) und  $\mathcal{E} \approx \mathcal{E}_o$ . Um  $\varepsilon'$  zu bestimmen, muss die Zeitentwicklung der Proben temperatur  $T_m$  betrachtet werden:

Die warme Probe gibt Wärme an das Kalorimeter ab. In Analogie zu Gl.(15) gilt also

$$W \cdot \frac{dT_m}{dt} = -k(T_m - T) \quad \text{bzw.} \quad \frac{dT(t)_m}{dt} + aT(t)_m = aT(t) \quad (18)$$

mit  $a = k/W$ .

Gl.(18) ist eine *inhomogene Differentialgleichung*, deren Lösung die Summe von *allgemeiner Lösung der homogenen DGL* und *spezieller Lösung der inhomogenen DGL* ist. Die homogene Lösung findet man sofort als

$$T_{\text{hom},m} = Y \cdot e^{-at}. \quad (19)$$

Die inhomogenen DGL kann man mittels der Variation der Konstanten (hier:  $Y(t)$ ) lösen,

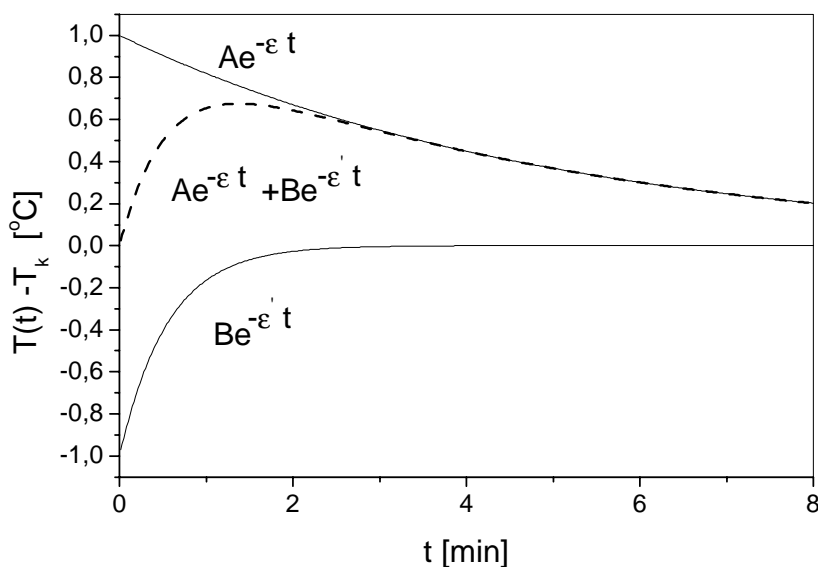


Abb. 4: Die Temperaturkurve des Kalorimeters nach Einführen der warmen Probe setzt sich aus einem schnellen Aufheizen (Zeitkonstante  $\varepsilon'$ ) und einer langsamen Abkühlung (Zeitkonstante  $\varepsilon$ ) zusammen.

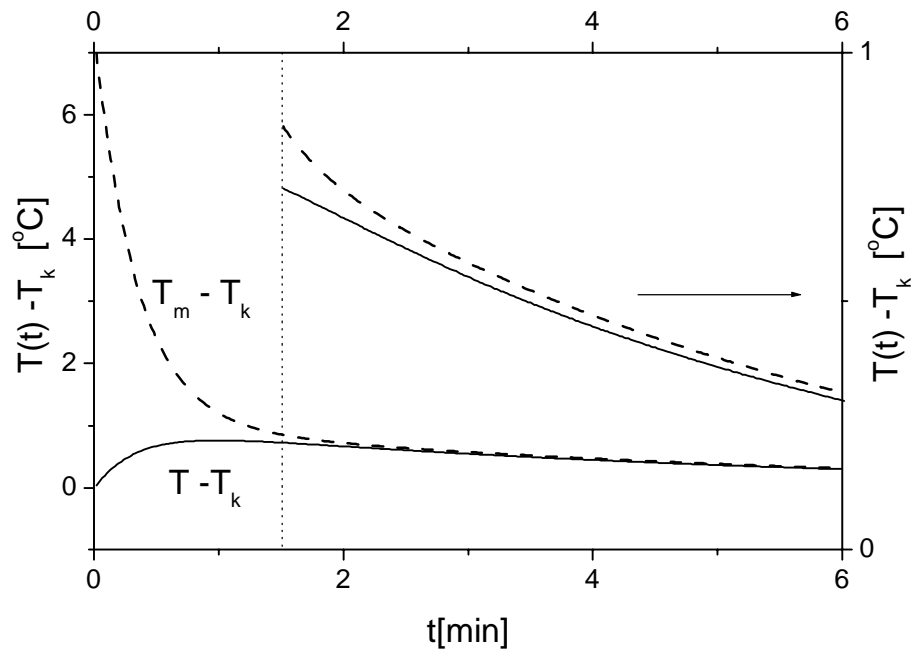


Abb. 5: Proben- und Kalorimetertemperatur während des Ausgleichsprozesses

wobei man mit der Kalorimetertemperatur  $T(t)$  aus Gl.(17) erhält

$$Y(t) = \frac{a}{a - \varepsilon} A e^{(a - \varepsilon)t} + T_k e^{at} \quad (20)$$

Schließlich wird

$$T_m(t) = \frac{a}{a - \varepsilon} A \cdot e^{-\varepsilon t} + Y \cdot e^{-at} + T_k \quad (21)$$

Wie Abb. 5 zeigt, ist immer  $T_m(t)$  größer als  $T(t)$ , nähert sich aber für große Zeiten ( $t \gg 1/\varepsilon$ ) der Kalorimetertemperatur an.

Nachdem die Bedeutung der Zeitkonstanten klar geworden ist, kann Gl.(14) über die Zeit integriert werden. Gleichzeitig werden die Anfangsbedingungen  $T(t=0) = T_k$  und  $T_m(t=0) = T_{m0}$  berücksichtigt. Man erhält

$$K \cdot (T(t) - T_k) + W \cdot (T_m(t) - T_{m0}) = -h \int_0^t (T(t') - T_k) dt' \quad (22)$$

und nach Einführung der korrigierten Kalorimetertemperatur  $T^*$  (siehe auch Gl.(10))

$$T^*(t) = T(t) + \varepsilon \int_0^t (T(t') - T_k) dt' \quad (23)$$

schließlich die Wärmekapazität  $W$  der Probe

$$W = \frac{K \cdot (T^* - T_k)}{T_{mo} - \left( T_k + \frac{\varepsilon'}{\varepsilon' - \varepsilon_o} (T^* - T_k) \right)} \quad (24)$$

Dieser Ausdruck nimmt nach Einführung der korrigierten Probertemperatur  $T_m^*$

$$T_m^* = T_k + \frac{\varepsilon'}{\varepsilon' - \varepsilon_o} (T^* - T_k) \quad (25)$$

eine einprägsame Gestalt an, aus der die spezifische Wärme der Probe berechnet werden kann

$$c = \frac{K}{m} \cdot \frac{T^* - T_k}{T_{mo} - T_m^*} \quad (26)$$

### 3. Versuchsdurchführung:

#### 3.1 Aufheizen der Proben im Thermostat

Einbringen der Proben in den Thermostat bei eingeschalteter Thermostatheizung. Die Temperatur im Thermostat sollte  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht wesentlich übersteigen. Probe im Thermostat belassen, bis sich nach ca. 15 Minuten die Temperatur nicht mehr ändert

#### 3.2 Messung der Kalorimeterkonstanten

Prüfen Sie, dass sich im Kalorimeter keine Probe befindet! Oft wird nach der letzten Messung die Entnahme der Probe vergessen!

Wasserkreislauf öffnen, Temperaturanzeige verfolgen, bis sich nach einiger Zeit eine konstante Kühlwassertemperatur einstellt und das Kalorimeter auch diese Temperatur  $T_k$  angenommen hat.

Messwertaufnahme  $T_1(t)$  am PC starten

Nach ca. 2 Minuten Anlegen einer konstanten Heizspannung ( $U = 2..3\text{ V}$ ) für eine fest vorgegebene Zeitdauer (z.B. 200 s) an die Heizwicklung des Thermostats.

Registrieren der Abkühlung des Kalorimeters über weitere 15 Minuten. Messwertaufnahme beenden.

Einstecken des Kühlfingers in das Kalorimeter und abwarten, bis sich wieder die konstante Temperatur  $T_k$  eingestellt hat.

#### 3.3 Messung beim Mischvorgang

Achten Sie darauf, dass sich im Kalorimeter nicht noch eine Probe befindet! Oft wird nach der letzten Messung die Entnahme der Probe vergessen!

Aufsetzen des Thermostats mit aufgeheizter Probe auf das Kalorimeter. Starten der Messwertaufnahme  $T_2(t)$ .

Notieren der Probertemperatur  $T_{mo}$  !



Lösen der Probenarretierung im Thermostat und Beobachten des Temperatenausgleichs im Kalorimeter. Die Kalorimetertemperatur ist etwa 15 Minuten lang zu registrieren, danach Beenden der Messwertaufnahme.

Einstecken des Kühlfingers in das Kalorimeter und Abwarten, bis sich wieder eine konstante Temperatur  $T_k$  eingestellt hat.

Während der Mischphase ist bereits eine weitere Probe in den Thermostat einzuführen und dort auf Ausgangstemperatur aufzuheizen!

### 3.4 Fortsetzung der Messung wie bei 3.3

## 4. Versuchsauswertung:

Es wird empfohlen, die Temperaturverläufe  $T_1(t)$  und  $T_2(t)$  mit ORIGIN auszuwerten.

1. In die Berechnung der Wärmekapazität des Kalorimeters nach Gl.(4) geht die korrigierte Temperatur  $T^*$  ein. Diese erhalten Sie aus Gl.(10). Die dort benötigte Abkühlrate  $\varepsilon_0$  können Sie mit Hilfe eines Nichtlinearen Kurvenfits (Fitfunktion exponential; ExpDec1) aus dem Abfall der Kurve bestimmen. Fitten Sie die Abkühlkurve erst einige Minuten nach dem Ende der Aufheizung.
2. Die korrigierte Kalorimetertemperatur beim Mischen  $T^*(t)$  berechnen Sie analog Punkt 1., wobei jetzt der Kurvenabfall von  $T_2(t)$  zur Bestimmung von  $\varepsilon$  herangezogen wird.  
Aus dem Anstieg von  $T^*(t)$  berechnen Sie mit Hilfe eines Nichtlinearen Kurvenfits (Fitfunktion exponential; BoxLucas1) die Anstiegsrate  $\varepsilon'$ .
3. Für die Auswertung von Gl.(26) stehen Ihnen jetzt alle erforderlichen Daten  $K$ ,  $m$ ,  $T_k$ ,  $T_{m0}$ ,  $\varepsilon_0$  und  $\varepsilon'$  zur Verfügung.

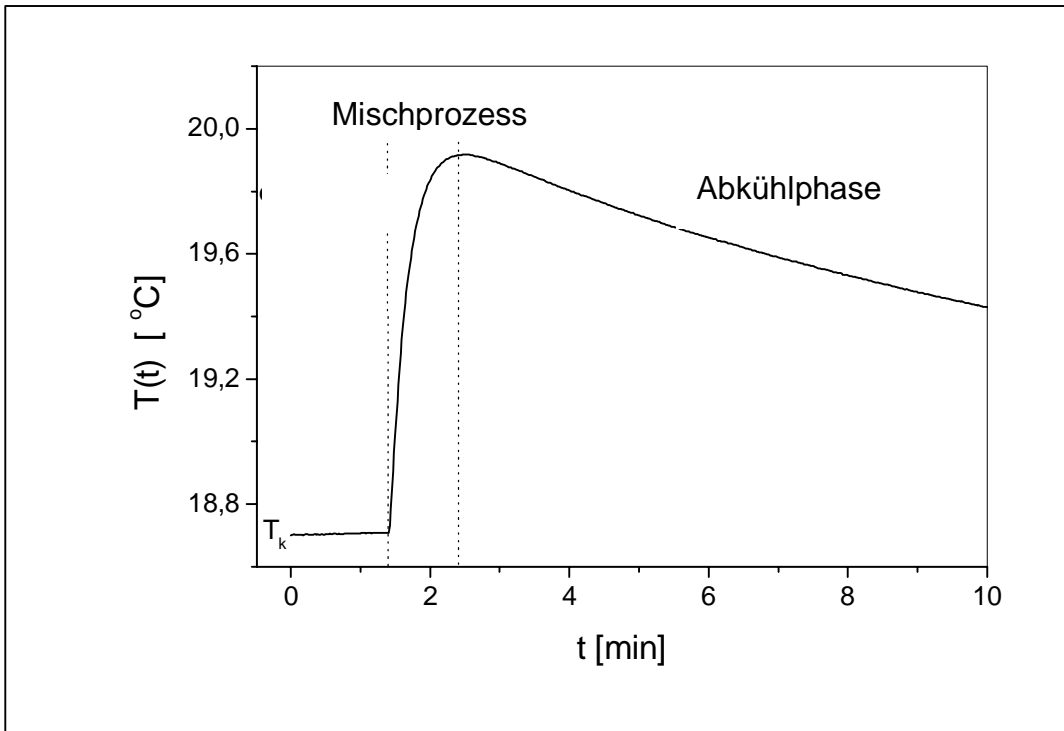


Abb. 6: Temperaturlausgleich und nachfolgende Abkühlung des Kalorimeters

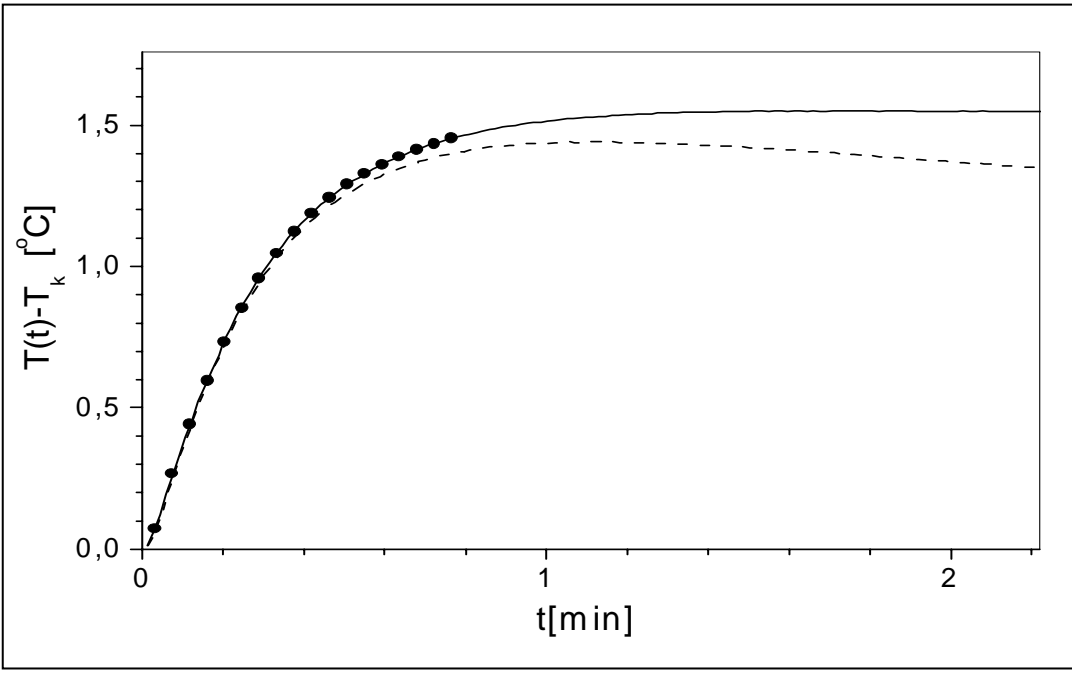


Abb.7: Bestimmung von  $\epsilon'$  aus dem Anstieg der berechneten korrigierten Temperatur  $T^*$