

## **Bestimmung spezifischer Wärmen durch Kalorimetrie**

### ***Ziele***

- Messung der Schmelzwärme von Eis
- Messung der Verdampfungswärme von Wasser
- Messung der spezifischen Wärmekapazität von Metallen

### **1 Grundlagen**

Unter Kalorimetrie versteht man das Messen von Wärmemengen durch Beobachtung von Temperaturänderungen oder von Änderungen des Aggregatzustandes von Stoffen. Diese Messungen unterscheiden sich im Einzelnen in der angewendeten Technik, beruhen aber alle auf dem Energieerhaltungssatz. Dieser tritt bei der Verdampfungswärme in folgender Form auf: Die von einem elektrischen Heizgerät (Tauchsieder) abgegebene Energie ist gleich der zum Verdampfen einer Menge Wasser benötigten Energie.<sup>1</sup> Bei diesem Versuchsteil wird noch die Äquivalenz von elektrischer Energie und Wärmeenergie in die Argumentation einbezogen. Diese ist heute fast selbstverständlich, jedoch sollte man sich darüber klar sein, dass der dahinter stehende universelle Energiebegriff in der Geschichte der Physik erst allmählich entstanden ist. Bis vor einigen zehn Jahren war ja für Wärme ein spezielles Energiemaß üblich, die Kalorie, die dann durch das „elektrische“ bzw. „mechanische Wärmeäquivalent“ in Joule umgerechnet wurde.

Ein wenig anders ist der Ansatz bei der Bestimmung der Kondensationswärme von Wasser. Hier wird im Wesentlichen die bei der Kondensation von Dampf frei werdende Energie gleich der Änderung der Wärmeenergie eines Wasserbades gesetzt. Ähnlich bei der Schmelzwärme, wo die zum Schmelzen einer gewissen Eismenge benötigte Energie gleich derjenigen gesetzt wird, die warmes Wasser abgibt. Schließlich wird zur der Bestimmung der Wärmekapazität von Metallen eine reine Wärmebilanzgleichung zugrunde gelegt: Abgegebene Wärme = aufgenommene Wärme.

Der letztgenannte Versuchsteil ist konzeptionell der einfachste und soll daher als erster im Detail behandelt werden.

<sup>1</sup> Dies soll erst weiter unten genauer formuliert werden, da hier nur das allen Versuchsteilen gemeinsame Prinzip aufgezeigt wird.

## 1.1 Spezifische Wärmekapazität von Metallen

Die im Folgenden verwendeten Ansätze für die Wärmemengen  $\Delta Q$  sollten Ihnen bekannt sein. Falls nicht, ziehen Sie bitte ein Lehrbuch zu Rate.

Zur Messung bringt man den erwärmten Körper der Temperatur  $T_1$  in ein Kalorimetergefäß aus Edelstahl, das mit kaltem Wasser der Temperatur  $T_{\text{H}_2\text{O}}$  gefüllt ist und bestimmt die Mischtemperatur  $T_m$ . Darunter versteht man diejenige Temperatur, die sich im Gleichgewicht für beide Stoffe (also Wasser und Metall) einstellt. Das dafür zu verwendende Verfahren wird unten genauer erläutert.

Naiv könnte man die folgende Energiebilanz aufstellen:

$$\Delta Q_{\text{Abgabe}} = \Delta Q_{\text{Aufnahme}}, \text{ mit } \Delta Q_{\text{Abgabe}} = c_x m_x (T_1 - T_m) \text{ und } \Delta Q_{\text{Aufnahme}} = c_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}} (T_m - T_{\text{H}_2\text{O}}).$$

Dabei ist  $c_x$  die spezifische Wärmekapazität des Metalls  $x$ ,  $m_x$  dessen Masse, sowie  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  die entsprechenden Größen für das Wasserbad.

Bei diesem Ansatz wurde jedoch vergessen, dass auch das Innere des Kalorimetergefäßes Wärme aufnehmen kann, wenigstens soweit es in Kontakt mit dem Wasserbad steht. Es gilt weiterhin die Annahme, dass das Gefäß perfekt isoliert und auch die Innenwand nur vernachlässigbar wenig Wärme nach oben an die Umgebungsluft leitet.<sup>2</sup>

Bezeichnet man die Wärmekapazität des Kalorimeters mit  $Q_D$ , so findet man eine brauchbare Bilanzgleichung

$$c_x m_x (T_1 - T_m) = (Q_D + c_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}}) (T_m - T_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (1)$$

woraus sich leicht  $c_x$  berechnen lässt, wenn man noch die Masse  $m_x$  des Metalls bestimmt. Natürlich muss auch  $Q_D$  experimentell bestimmt werden.<sup>3</sup>

## 1.2 Schmelzwärme von Eis

Zur Zerstörung des Molekülverbandes eines festen Stoffes wird Energie (in Form von Wärme) benötigt. Während des Schmelzvorganges bleibt die Temperatur des Stoffes konstant, bis die gesamte Stoffmenge flüssig geworden ist. Die Umwandlungstemperatur ist für den untersuchten Stoff charakteristisch. Die beim Schmelzvorgang zugeführte Wärmemenge (Schmelzwärme) wird beim Erstarren des Stoffes wieder frei. Die Schmelzwärme  $Q_s$  ist der geschmolzenen Masse  $m$  direkt proportional:

<sup>2</sup> Edelstahl ist ein relativ schlechter Leiter, Glas wäre noch besser geeignet, ist aber leider zerbrechlich.

<sup>3</sup> Der Index  $D$  kommt daher, dass man solche Isoliergefäße in der Physik als „Dewar-Gefäße“ bezeichnet, nach dem schottischen Physiker und Chemiker Sir James Dewar.

$$Q_s = q_s \cdot m \quad (2)$$

Die spezifische Schmelzwärme  $q_s$  ist eine Stoffkonstante. (Auf die Masse bezogene Größen werden mit kleinen Buchstaben bezeichnet.)

Zur Bestimmung der Schmelzwärme von Eis bringt man Eisstücke in einem mit Wasser gefüllten Kalorimetergefäß zum Schmelzen und bestimmt die Mischungstemperatur. Die spezifische Schmelzwärme  $q_s^{\text{Eis}}$  ergibt sich dann aus der Energiebilanz zu

$$q_s^{\text{Eis}} = \frac{(Q_D + m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}})(T_{\text{H}_2\text{O}} - T_m)}{m_E} - c_{\text{H}_2\text{O}}(T_m - T_E), \quad (3)$$

mit

$Q_D$	Wärmekapazität des Gefäßes
$c_{\text{H}_2\text{O}}$	spezifische Wärmekapazität des Wassers
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	Masse des Wassers mit Anfangstemperatur $T_{\text{H}_2\text{O}}$
$m_E$	Masse des Eises mit Temperatur $T_E = 273 \text{ K}$
$T_m$	Mischtemperatur

### 1.3 Verdampfungswärme von Wasser

Hat Wasser seinen Siedepunkt erreicht, führt weitere Energiezufuhr zu keiner Temperaturerhöhung. Die zugeführte Energie wird benötigt, die Wassermoleküle aus dem Flüssigkeitsverbund zu entfernen. Unter der spezifischen Verdampfungswärme  $q_v^{\text{H}_2\text{O}}$  des Wassers versteht man die Wärmemenge, die man 1 kg Wasser von 100 °C zuführen muss, um es in Wasserdampf von 100 °C zu überführen.

### 1.4 Kondensationswärme von Wasser

Geht Wasserdampf in den flüssigen Zustand über, wird die Verdampfungswärme wieder frei. Experimentell wird die Kondensationswärme  $q_k$  durch Einleiten von Wasserdampf in ein wassergefülltes Kalorimeter ermittelt.

$$m_D q_k = (c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} + Q_D) \cdot (T_m - T_{\text{H}_2\text{O}}) - c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_D (T_D - T_m), \quad (4)$$

mit  $m_D$  als Masse des Wasserdampfes und  $T_D$  als Temperatur des Wasserdampfes.

## 2 Aufgaben und Hinweise

Bitte bedenken Sie, dass man sich mit heißem Wasser erheblich verletzen kann.

Hantieren Sie daher vorsichtig, wie Sie es vom häuslichen Kochen kennen. Dann ist der Versuch genauso gefährlich oder ungefährlich wie etwa Nudeln abkochen.

### 2.1 Allgemeine Messtechnik und Auswertung

Die Aufzeichnung von  $T(t)$  wird mit einem stabförmigen Temperatursensor durchgeführt, der sich über „Bluetooth“ mit einem Endgerät verbinden lässt. Dies kann nach Installation der „measureApp“ entweder ein Smartphone oder ein Tablet (wird bei Bedarf zur Verfügung gestellt) sein. Eine Übersicht der wichtigsten Funktionen der App sowie der QR-Code zum Download befindet sich am Messplatz.

Für die Temperaturmessung muss der Sensor zunächst vorbereitet werden. Halten Sie dazu den Schalter des Sensors solange gedrückt, bis er im Eingabemenü der App erscheint und aktivieren Sie ihn durch Anklicken. Als Abtastfrequenz sollte 5 Hz eingestellt sein. Nun kann der Temperaturverlauf  $T(t)$  durch Aktivierung des roten Buttons aufgenommen werden. Dessen erneute Aktivierung beendet die Messung.

Im folgenden Abschnitt wird der Mischvorgang beschrieben. Eine Temperatur-Ausgleichskurve  $T(t)$  werden Sie nur dann in der in Abbildung (1) gezeigten Form erhalten, wenn Sie das bereitgestellte Rührwerk in geschickter Weise verwenden.

#### 2.1.1 Bestimmung der Mischtemperatur

Zur Ermittlung der Mischungstemperatur wird die Temperatur des Kalorimeterwassers (im Fall der Abbildung (1) warmes Wasser) bereits einige Zeit vor dem Mischvorgang mit dem Temperatursensor gemessen, danach wird der Temperaturverlauf noch genügend lange verfolgt. Da die „measureApp“ Ihnen  $T(t)$  aufzeichnet, können Sie leicht entscheiden, wie lange Sie vor und nach dem Zusammenbringen der Körper unterschiedlicher Temperatur warten müssen.

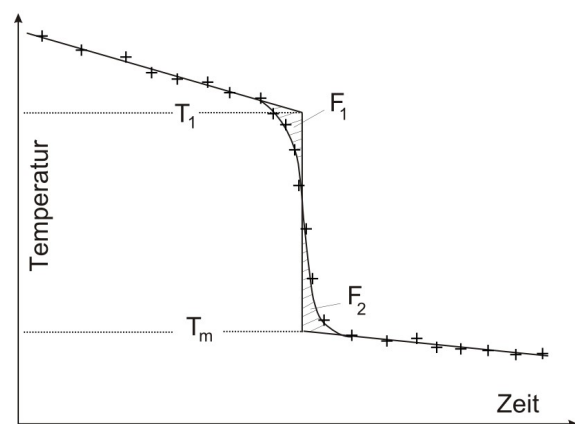


Abbildung 1: Temperaturverlauf  $T(t)$  zur Bestimmung der Mischtemperatur  $T_M$ .

Da der Wärmeausgleich eine gewisse Zeit benötigt und in dieser Zeit ein Teil der zugeführten Wärmemenge an die Umgebung abgegeben wird, erhält man eine falsche Mischungstemperatur, wenn man einen willkürlichen Ablesezeitpunkt auswählt. Man kann jedoch die wahre Mischungs-

temperatur (ohne Wärmeverluste) erhalten, wenn man auf unendlich schnellen Temperatúrausgleich extrapoliert, siehe Abbildung (1). Dabei ist der Temperaturverlauf vor dem Einbringen und nach dem Ausgleich linear zu extrapolieren und eine senkrechte Gerade derart zu legen, dass die Flächen  $F_1$  und  $F_2$  etwa gleich groß sind. Die Schnittpunkte dieser Senkrechten mit den extrapolierten Geraden ergibt die Temperaturen  $T_m$  und  $T_1$  für unendlich schnellen Temperatúrausgleich. Die Konstruktion ist plausibel, eine formale Begründung können Sie in Lehrbüchern nachlesen.

Abbildung (1) wird hier hauptsächlich deshalb gezeigt, weil sie in vielen Praktikumsbüchern als wichtig herausgestellt wird. Jedoch besitzen die mit den hier vorhandenen Geräten gemessenen Temperaturverläufe selten nennenswerte Temperaturanstiege oder -abfälle vor oder nach dem Mischen, die entsprechenden Temperaturverläufe haben also eine kaum messbare Steigung. In diesem Fall wird die in Abbildung (1) gezeigte Konstruktion natürlich überflüssig. Wenn Sie glauben, auf die genannte Konstruktion verzichten zu können, so sollten Sie dies in Ihrer Auswertung begründen.

### 2.1.2 Auswertung

Vergleichen Sie Ihre gemessenen Werte mit denen aus der Literatur und diskutieren Sie die beobachteten Abweichungen unter Berücksichtigung Ihrer Messgenauigkeit.

## 2.2 Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes

Mischt man zwei Wassermengen unterschiedlicher Temperatur in einem perfekten Isoliergefäß mit  $Q_D = 0$ , so ergibt sich ein  $T_m$ , das dem mit den relativen Wassermengen gewichteten Mittelwert der Ausgangstemperaturen entspricht.

Ist  $Q_D \neq 0$  so wird  $T_m$  anders sein, da das Kalorimetergefäß dann ja ebenfalls Wärme aufnimmt oder abgibt, je nachdem auf welcher Temperatur es vorher war.

Stellen Sie die Wärmebilanz für  $Q_D \neq 0$  auf, und zwar für den Fall, dass das Kalorimetergefäß vorher die Temperatur der kalten Wassermenge besitzt. Sie erhalten damit eine Formel zur Berechnung von  $Q_D$ .

Führen Sie den entsprechenden Versuch dreimal durch und bestimmen Sie  $Q_D$  als Mittelwert. Die Fehlerangabe kann hier ausnahmsweise statistisch ermittelt werden, obgleich nur 3 Werte vorliegen. Die Formel für den Fehler eines Mittelwertes finden Sie in der Anleitung zur Fehlerrechnung.

Diese Messung ist schwierig! Daher die folgenden Hinweise: Nehmen Sie für beide Wassermengen jeweils ca. 250 ml und bringen Sie die heißere auf möglichst hohe Temperatur, aber noch nicht auf Kochtemperatur. Sie müssen die Temperaturen genauer als  $\pm 0,5^\circ$  bestimmen, insbesondere die

Mischtemperatur, sonst können abenteuerliche Werte entstehen. Eine genaue Fehleranalyse der Formel für  $Q_D$  zeigt dies.

## 2.3 Schmelzwärme von Eis

Füllen Sie eine mit dem letzten Versuch kompatible Menge Wasser von etwa 70 °C in das Dewargefäß und bestimmen Sie die Masse durch Wägung.

Das hinzuzugebende Eis (kleine Würfel an der Eismaschine einstellen) muss möglichst trocken sein, seine Masse soll möglichst groß gewählt werden, jedoch so, dass das Eis noch vollständig schmilzt, dass also  $T_m > 273\text{ K}$  herauskommt. Eine Abschätzung der geeigneten Menge mit den Literaturwerten ist dabei hilfreich. Halten Sie diese Abschätzung im Messprotokoll fest.

Die ungefähre verwendete Eismasse bestimmen Sie dann durch Wiegen in einem Becherglas. Dabei beginnt das Eis natürlich zu schmelzen. Da das Schmelzwasser die Messung verfälschen würde, versuchen Sie das Eis zu trocknen. Legen Sie hierzu Papiertücher über das Becherglas und schütteln Sie das Wasser in die Tücher. Dann das Eis rasch in das Kalorimetergefäß geben. Durch all diese Prozeduren wird auch das Eis von der Temperatur in der Gefriertruhe auf etwa Schmelztemperatur gebracht. Die tatsächliche im Kalorimeter gelandete Eismasse können Sie nach dem Versuch durch Wiegen ermitteln.

Berechnen Sie nach Gleichung (3) die Schmelzwärme und schätzen Sie den Fehler ab.

## 2.4 Verdampfungswärme von Wasser

### 2.4.1 Vorversuch: Bestimmung der Heizleistung eines Tauchsieders mit Vorschaltgerät aus der Aufheizkurve

Füllen Sie eine geeignete Menge kaltes Wasser in das Isoliergefäß. Stellen Sie das Kalorimeter auf die Waage. Befestigen Sie den Tauchsieder und den Rührer an dem Laborstativ. Tauchen Sie den Tauchsieder unbedingt so tief in das Wasser ein, dass der Temperaturfühler des Überhitzungsschutzes gut bedeckt ist. Schließen Sie den Tauchsieder nur über das Vorschaltgerät an, welches der Leistungsreduzierung dient. Messen Sie die Aufheizkurve  $T(t)$  mit dem Temperatursensor. Aus dem Steigungsdreieck von  $T(t)$  kann man dann die Heizleistung des Tauchsieders berechnen. Die Wärmekapazität des Kalorimeters kann hier vernachlässigt werden.

### 2.4.2 Hauptversuch: Messung der Verdampfungswärme

Nach dem Erreichen des Siedepunktes messen Sie den Massenverlust als Funktion der Zeit,  $\delta m(t)$ . Wenn der Fühler des Überhitzungsschutzes trocken zu laufen droht, unterbrechen Sie die Messung und füllen Wasser nach. Teilmessungen können ohne weiteres aneinander gehängt werden.

Stellen Sie  $\delta m(t)$  grafisch dar. Berechnen Sie anhand dieser Grafik und mit der von Ihnen gemessenen Heizleistung des Tauchsieders die Verdampfungswärme. Erläutern Sie die dabei verwendete Wärmebilanzgleichung.

Diskutieren Sie (neben der üblichen Messgenauigkeit) die bei diesem Versuch augenscheinlichen systematischen Fehlerquellen.

## **2.5 Spezifische Wärmekapazität von Al, Cu und Fe**

Erwärmen Sie die Probekörper im Wasserbad bis zum Siedepunkt des Wassers im offenen Topf. Dabei stellen Sie die Metallzylinder nicht direkt auf den Gefäßboden, sondern hängen sie in das Wasserbad.

Das Eintauchen der Probekörper in das Kalorimeter muss rasch erfolgen, jedoch ohne dass Sie heißes Wasser mit übertragen (Wasser auf dem Zylinder wegblasen).

Berechnen Sie nach Gleichung (1) die spezifische Wärmekapazität der Metalle.

Berechnen Sie die molare Wärmekapazitäten und vergleichen Sie das Ergebnis mit der Regel von Dulong-Petit (siehe Lehrbuch).