

T1 WÄRMEKAPAZITÄT EINES KALORIMETERS

PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

Wichtige physikalische Grundbegriffe: Erster Hauptsatz der Thermodynamik, Wärmemenge, Wärmekapazität, Richmannsche Mischungsregel, Arbeit von Gleich- und Wechselstrom, Wärmeaustauschkorrektur (s. Skript „Einführung in die Messung, Auswertung und Darstellung experimenteller Ergebnisse in der Physik“).

Wärme ist eine Energieform, die zwischen Körpern ausgetauscht wird oder in andere Energieformen umgewandelt werden kann. Führt man einem Körper der Masse m die Wärmemenge dQ zu, dann ist die sich einstellende Temperaturerhöhung dT proportional zur zugeführten Wärmemenge

$$dQ = m \cdot c \cdot dT \quad (1)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor c als spezifische Wärmekapazität mit der SI-Einheit $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ bezeichnet wird und eine Stoffkonstante ist. Aus (1) ergibt sich

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dT} \quad (2)$$

Das Produkt

$$C = m \cdot c \quad (3)$$

mit der SI-Einheit $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ nennt man Wärmekapazität des Körpers.

Zur Bestimmung von Wärmemengen benutzt man sog. Kalorimeter, wobei anisotherme Ausführungen mit sehr gut wärmeisolierten Gefäßen am häufigsten verwendet werden. Führt man einem mit Wasser der Masse m_W (teilweise) gefüllten Kalorimeter eine Wärmemenge ΔQ zu, dann werden außer dem Wasser auch alle Teile des Kalorimeters wie z.B. Gefäßwandung, Thermometer und Rührer erwärmt. Die gesamte Wärmekapazität der Versuchsanordnung setzt sich also aus der des Wassers ($m_W \cdot c_W$) und der des Kalorimeters (C_K) zusammen

$$\Delta Q = (m_W \cdot c_W + C_K) \cdot \Delta T \quad (4)$$

Die spezifische Wärmekapazität von Wasser hat als Stoffkonstante den Wert $c_W = 4,1813 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (bei 25°C). Die Bestimmung der Wärmekapazität C_K des Kalorimeters ist rechnerisch nur näherungsweise möglich, deshalb wird sie i.a. experimentell ermittelt.

1. Elektrische Methode: Fließt durch einen Ohmschen Leiter (Heizspirale), an dem die Spannung U anliegt, der Strom I , dann entsteht im Zeitintervall Δt in ihm eine der elektrischen Energie äquivalente Wärmemenge

$$\Delta Q = U \cdot I \cdot \Delta t \quad (5)$$

Überträgt man diese Wärmemenge an das Wasser (Masse m_W) und das Kalorimeter (Wärmekapazität C_K), dann steigt die Wassertemperatur gemäß (4). Bei verlustloser Wärmeübertragung sind beide Wärmemengen gleich (Energieerhaltungssatz) und es gilt

$$U \cdot I \cdot \Delta t = (m_W \cdot c_W + C_K) \cdot \Delta T \quad (6)$$

so dass C_K bestimmt werden kann.

2. Mischungsmethode: Fügt man kaltem Wasser der Masse m_1 und Temperatur T_1 in einem Kalorimeter warmes Wasser der Masse m_2 und Temperatur T_2 hinzu, so findet ein Wärmeaustausch statt, bis das gesamte Wasser die Mischungstemperatur T_m angenommen hat. Aus dem Energieerhaltungssatz folgt, dass die vom warmen Wasser abgegebene Wärmeenergie $\Delta Q_2 = m_2 \cdot c_W \cdot (T_2 - T_m)$ gleich der vom kalten Wasser und dem Kalorimeter aufgenommenen Wärmeenergie $\Delta Q_1 = (m_1 \cdot c_W + C_K) \cdot (T_m - T_1)$ sein muss. Der Energieerhaltungssatz in dieser speziellen Form des Austausches von Wärmemenge heißt *Richmannsche Mischungsregel* und ergibt die Gleichung

$$(m_1 \cdot c_W + C_K) \cdot (T_m - T_1) = m_2 \cdot c_W \cdot (T_2 - T_m) \quad (7)$$

zur Bestimmung der Wärmekapazität C_K des Kalorimeters.

T1 WÄRMEKAPAZITÄT EINES KALORIMETERS

AUFGABEN

1. Bestimmung der Wärmekapazität C_K nach der elektrischen Methode gemäß (6).
2. Für alle Messgrößen aus Aufgabe 1 bestimme man zufällige und systematische Abweichungen sowie die Messunsicherheiten und stelle sie (tabellarisch) zusammen.
3. Bestimmung der Wärmekapazität C_K nach der Mischungsmethode mit (7).
4. Für alle Messgrößen aus Aufgabe 3 bestimme man zufällige und systematische Abweichungen sowie die Messunsicherheiten und stelle sie (tabellarisch) zusammen.
5. Für beide Methoden führe man eine Bestimmung der Messunsicherheit der Wärmekapazität durch und vergleiche die Endergebnisse miteinander.

VERSUCHSHINWEISE

Das Verfahren zur Wärmeaustauschkorrektur: Bei kalorimetrischen Messungen ist ein Wärmeaustausch mit der Umgebung unvermeidlich (offenes thermodynamisches System) und meist störend. Aus dem gemessenen zeitlichen Temperaturverlauf ist er aber abzulesen (s. Abb. 1).

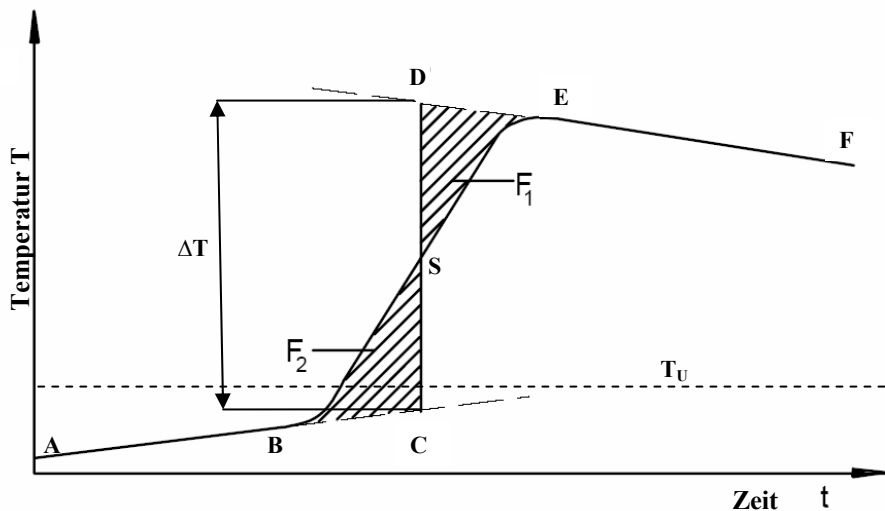


Abbildung 1: Zeitlicher Verlauf der Temperatur im Kalorimeter

In der Vorperiode erhält man den ansteigenden Kurvenabschnitt $A \rightarrow B$, in der Nachperiode den abfallenden Kurvenabschnitt $E \rightarrow F$. Das liegt daran, dass das Kalorimeter eben nicht adiabatisch bzw. isentrop ist: Die Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit im Innern gleicht sich in beiden Abschnitten jeweils (asymptotisch) an die Umgebungstemperatur T_U an, wobei der Wärmefluss proportional zur Temperaturdifferenz ist. Es lässt sich zeigen, dass der Gleichgewichtszustand zeitlich exponentiell angenommen wird. Im vorliegenden Fall ist aber die entsprechende Zeitkonstante sehr groß im Vergleich zur Messzeit, so dass die beiden Abschnitte $A \rightarrow B$ und $E \rightarrow F$ näherungsweise jeweils durch eine Gerade beschrieben werden dürfen. Dieser Sachverhalt gestattet es außerdem, in diesen Abschnitten die Messwerte in größerer zeitlicher Schrittweite aufzunehmen.

Aufgrund des real zeitlich ausgedehnten Wärmeaustausches mit der Umgebung beobachtet man einen stetigen und differenzierbaren Verlauf der Kurve im Abschnitt $B \rightarrow E$. Nur wenn die im Experiment zugeführte Wärme sofort verteilt würde, wäre die Temperaturkurve eine Sprungfunktion. Das System braucht eine gewisse Zeit, bis sich ein neues Gleichgewicht einstellen kann. Es verhält sich so, als ob es über ein ganzes Zeitintervall „verschmiert“ wäre.

Es gilt also die Endzeit der Wärmezufuhr zu finden: Sie liegt im Wendepunkt der Temperaturkurve, weil sich dort die Richtung der Krümmung ändert, also Wärmezufuhr in Wärmeverlust übergeht. Nun lässt sich aber im Abschnitt $B \rightarrow E$ die Kurve $T(t)$ nicht beliebig

T1 WÄRMEKAPAZITÄT EINES KALORIMETERS

schnell messen (mit den vorhandenen Messmitteln), so dass der Wendepunkt praktisch nicht identifiziert werden kann.

Den komplizierten Verlauf der Hauptperiode B→E kann man näherungsweise durch einfache lineare Extrapolation der Vor- bzw. Nachperiode bis zu den Punkten C bzw. D beschreiben, wobei dann im Übergang C→D ein „sprunghafter“ Temperaturanstieg (d.h. instantaner Wärmeaustausch) angenommen wird. Die beiden in der Abb. 1 gezeigten schraffierten Flächen sind ein Maß für die durch diese Näherung zuviel bzw. zuwenig angenommenen Wärmemengen. Wählt man die „Sprungstelle“ so, dass beide Flächen genau gleich groß sind, werden die Fehler der Näherung für die Wärmemengen gerade kompensiert.

- Das ist auf einfachste Weise grafisch möglich, indem man die Senkrechte C→D nach „Augenmaß“ so legt, dass beide Flächen F_1 und F_2 gleich groß sind. Für weitere Berechnungen kann und muss dann die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_D - T_C$ im „sprunghaften“ Übergang C→D verwendet werden.
- Etwas aufwändiger ist ein rechnerisches Verfahren: Der Übergang B→E verläuft größtenteils in recht guter Näherung linear und die beiden Übergänge in die Asymptoten A→B und E→F sind einander sehr ähnlich, wie man feststellen wird. Damit kann man außer Vorperiode und Nachperiode auch die Hauptperiode durch eine einfache Gerade beschreiben. Die Parameter (Anstieg a und Achsenabschnitt b) dieser drei Geraden sind numerisch durch lineare Regression für die Wertepaare in den jeweiligen Abschnitten bestimmbar. Mit den drei linearen Funktionen $f_V(t) = a_V \cdot t + b_V$, $f_H(t) = a_H \cdot t + b_H$ und $f_N(t) = a_N \cdot t + b_N$ (V, H und N sind die Indizes für Vor-, Haupt- und Nachperiode) lassen sich alle notwendigen Berechnungen vornehmen. Die Zeiten für die beiden Schnittpunkte B und E ergeben sich zu $t_B = \frac{b_H - b_V}{a_V - a_H}$ und $t_E = \frac{b_N - b_H}{a_H - a_V}$. Mit gleichen

Flächen für die beiden Dreiecke BCS und DES folgt unmittelbar

$$\int_{t_B}^{t_S} \{f_H(t) - f_V(t)\} dt = \int_{t_S}^{t_E} \{f_N(t) - f_H(t)\} dt.$$

Nach Ausführung der bestimmten Integrationen und einigen (ermüdenden) Umformungen erhält man für den Zeitpunkt t_S das Ergebnis

$$t_S = \frac{t_B \cdot \sqrt{a_H - a_V} + t_E \cdot \sqrt{a_H - a_N}}{\sqrt{a_H - a_V} + \sqrt{a_H - a_N}}.$$

Die gesuchte Temperaturdifferenz ist

$$\Delta T = f_N(t_S) - f_V(t_S) = (a_N - a_V) \cdot t_S + (b_N - b_V).$$

Für Aufgabe 1 wird der Heizeinsatz in das mit 300 cm^3 Wasser gefüllte Kalorimeter getaucht (Tauchsiederprinzip) und zunächst nur der Rührer eingeschaltet. Für die Vorperiode A→B sind 5 Messungen im Abstand von 1 min auszuführen. Danach wird die Heizung eingeschaltet und für fünf Minuten alle 10 s die Temperatur, die Spannung und der Strom gemessen (Hauptperiode). In der Nachperiode E→F ist wie bei der Vorperiode zu verfahren. Die gesamte Messreihe wird zweimal aufgenommen. Zur Berechnung der Wärmekapazität C_K nach (6) werden für die Spannung U und den Strom I die Mittelwerte aus den während der Hauptperiode gemessenen Werten eingesetzt. Die Temperaturdifferenz ΔT ist mithilfe der Wärmeaustauschkorrektur sowohl rein grafisch (nach „Augenmaß“) als auch rechnerisch zu ermitteln.

Für Aufgabe 2 wird die Messunsicherheit aller Messgrößen aus zufälligen und systematischen Abweichungen ermittelt. Die zufälligen Abweichungen werden entweder durch Mittelwertbildung erfasst oder (bei zu geringer Zahl von Messwerten) aus der Ablesegenauigkeit für die Messgröße bestimmt. Die systematische Abweichung wird aus den Genauigkeitsangaben der Messgeräte abgeschätzt.

T1 WÄRMEKAPAZITÄT EINES KALORIMETERS

Für Aufgabe 3 füllt man das Kalorimeter mit 150 cm^3 Leitungswasser, schaltet den Rührer ein und misst die Temperatur T_1 . Dann gießt man 150 cm^3 Wasser von $35..45^\circ\text{C}$ dazu und misst die Mischungstemperatur T_m . Dieser Versuch wird dreimal durchgeführt (ohne Wärmeaustauschkorrektur).

Für Aufgabe 4 verfährt man analog wie bei Aufgabe 2.

Für Aufgabe 5 bestimmt man nach dem Fortpflanzungsgesetz die jeweilige Messunsicherheit der Wärmekapazität C_K nach beiden Methoden. Die Messunsicherheit welcher Messgrößen bestimmt im Wesentlichen die Messunsicherheit der Wärmekapazität C_K ?