

# Anlage zu kalorimetrischen Versuchen

## 1 Vorkenntnisse

1. Temperatur, thermisches Gleichgewicht
2. Arbeit, Leistung, Erster Hauptsatz der Wärmelehre, Wärmekapazität

### Literatur für Vorkenntnisse:

Herkömmliches Thema *Wärmelehre* in vielen Lehrbüchern.

### Literatur für aktuelle Thematik (befand sich bis 2013 in der „Lehrbuchsammlung“):

*Regaltitel* Grundpraktikum: Ulrich; Gerthsen/Pollermann

*Regaltitel für sich*: Walcher; Kohlrausch I

*Regaltitel* Experimentalphysik – Spezialliteratur: Eder *Moderne Meßmethoden der Physik*, Teil 2

## 2 Grundlagen

**Wärme**(menge)  $Q$  ist eine Form von Energie, die sich dann bemerkbar macht, wenn sie von einem Objekt höherer Temperatur übertritt in ein Objekt niedrigerer Temperatur. Anders als in Mechanik (Arbeit = Kraft mal Weg) oder Elektrik (Arbeit = Spannung mal Ladung) erfolgt Wärmeübertritt in der Gestalt extrem vieler *statistischer* Einzelprozesse (angeregte Zustände, Translations-, Rotations-, Schwingungsbewegungen...), die der Materie (Atome, Ionen, Elektronen, Moleküle...) in der Übertritt-Region zur Verfügung stehen. Vom Objekt mit höherer Temperatur fließt ein Wärmestrom  $\dot{Q}$  (eine *Leistung*) zum Objekt mit niedrigerer Temperatur solange, bis sich die Temperaturen angeglichen haben (Thermisches Gleichgewicht). Temperatur an sich kann man nicht sonderlich präzise wahrnehmen, sehr wohl aber Temperaturunterschiede anhand des davon getriebenen Zustroms oder Abflusses von Wärmemengen!

**Kalorimetrie** heißt: Die Wärmemenge  $\Delta Q$  messen, die einem für diesen Zweck vorgesehenen Objekt, dem *Kalorimeter*, gezielt zugeführt wurde. Lästige Begleiterscheinung: In dem Zeitraum, der während der (erwünschten) Zufuhr der Wärme  $\Delta Q$  verstreicht, tritt auch eine (unerwünschte) Wärme  $\Delta q$  aus „der Umgebung“ auf das Kalorimeter über. Zwischen benachbarten Regionen unterschiedlicher Temperatur findet stets ein Wärmeaustausch statt, den man durch geeignete Maßnahmen zur *Wärmeisolation* zwar verringern, nicht aber gänzlich verhindern kann. Wir zählen  $\Delta Q$  und  $\Delta q$  positiv bei „echter“ Zufuhr, negativ bei Wärme„abfuhr“.

**Vorgehensweise** (Abb. 1), die den Einfluss von  $\Delta q$  berücksichtigt und in der Auswertung eliminiert:

- Die Temperatur  $T(t)$  des Kalorimeters wird fortlaufend über die Zeit  $t$  gemessen – in der Praxis besteht das Messprotokoll aus einer Liste mit „hinreichend vielen“ Wertepaaren (Zeitangabe, Temperatur), aus denen der Graph für  $T(t)$  „hinreichend detailliert“ zu konstruieren ist.
- Die Temperatur  $T_{\text{Umg}}(t)$  der „Umgebung“ muss von der Temperatur des Kalorimeters unabhängig sein. ( $T_{\text{Umg}}(t)$  darf variieren.)

- Der Wärmestrom  $\dot{q}(t)$  aus der Umgebung ins Kalorimeter sei proportional zum Temperaturunterschied:<sup>1</sup>

$$\dot{q}(t) \equiv \frac{dq}{dt}(t) = G \cdot (T_{\text{Umg}}(t) - T(t)) \quad (1)$$

- $\Delta Q$  wird nur im Zeitraum zwischen  $t_A$  und  $t_E$  zugeführt. In der Vergangenheit (vor  $t_A$ ) und der Zukunft (nach  $t_E$ ) wird der alleinige Einfluss von  $\dot{q}$  auf das Kalorimeter registriert!

$T_{\text{Umg}}(t)$ ,  $G$ ,  $\dot{q}$  und  $\Delta q$  muss man nicht messen; wir brauchen sie zur Rechtfertigung des Verfahrens.

### 3 Versuchsablauf: (vgl. Abb. 1)

Protokolliert wird eine Wertepaar-Liste (d.h. eine Tabelle) mit Ableseungen der Temperatur  $T$  der Kalorimeterflüssigkeit und dem zugehörigen Ablesezeitpunkt  $t$ . Details hinsichtlich Ablese-Rhythmus und Dauer des Protokollzeitraumes nennt die jeweilige Versuchsanleitung – es gilt immer das im Folgenden beschriebene dreiteilige Grundprinzip:

- (I) Eine Zeitlang werden  $(t, T)$ -Paare aufgenommen, ohne dass „absichtlicher“ Wärmeumsatz stattfindet.
- (II) Dann beginnt die Umsetzung (z.B. durch Eintauchen eines erhitzten Körpers, Einleiten von Dampf oder Betrieb der Wärmepumpe), bei der die Temperatur ansteigt (Wärmezufuhr) oder sinkt (Wärmeentzug). Dabei wird fortlaufend gründlich umgerührt und (deutlich häufiger als vorhin) abgelesen. Je nach Versuch klingt die Wärmezufuhr von allein ab, oder der Wärmeumsatz wird vom Experimentator unterbrochen. Nachdem die Temperatur ihr Maximum (bzw. Minimum) erreicht/durchlaufen hat, gilt die Wärmeabgabe an das Kalorimeter als beendet (sinngemäß bei Wärmeentzug).
- (III) Schlussphase: unter ständigem Rühren werden weitere  $(t, T)$ -Paare aufgenommen, ohne „absichtlichen“ Wärmeumsatz.

Der Temperaturverlauf  $T(t)$  wird ähnlich Abb. 1 über der Zeit  $t$  aufgetragen. Die Kurvenstücke in

(I) und (III) sollten nahezu linear sein; sie werden in den Bereich (II) hinein weitergezeichnet. Aus dem realen Experiment wird ein *Gedankenexperiment* konstruiert, dessen Temperaturverlauf  $T_{\text{ged}}(t)$  einen Sprung zum Zeitpunkt  $t_H$  aufweist, bei dem eine Wärmemenge  $\Delta Q_{\text{ged}}$  schlagartig (d.h. ideal schnell) zugeführt wird.

#### Flächenabgleich

Der Zeitpunkt  $t_H$  ist so zu wählen, dass die beiden schraffierten Flächen gleich groß sind (nach Augenmaß).

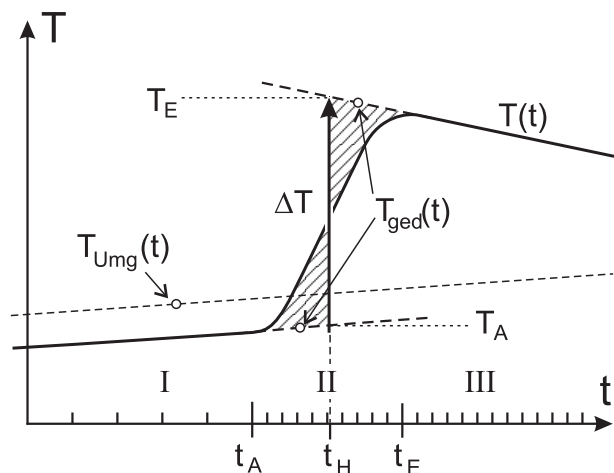


Abb. 1: Zeitlicher Temperaturverlauf im Kalorimeter

Der hiermit konstruierte Temperatursprung  $\Delta T$  beginnt bei  $T_A$  und endet bei  $T_E$ .

**Das Ergebnis für  $\Delta Q$  wird in (5) genannt.**

<sup>1</sup> Gleichung (1) ist die Entsprechung zum ohmschen Gesetz. Der Faktor  $G$  wird Wärmeleitwert genannt. Die Wärmemenge  $q$  hat die Rolle der elektrischen Ladung inne, die Temperaturdifferenz die der elektrischen Potenzialdifferenz, der Wärmeleitwert  $G$  die des elektrischen Leitwertes.

## 4 Begründung:

Das Kalorimeter besitzt die *innere Energie*  $U$ , die mittels Wärmezufuhr  $\Delta Q$  um den Wert  $\Delta U$  verändert wird. Es wird keine mechanische Arbeit am Kalorimeter verrichtet; der erste Hauptsatz der Wärmelehre besagt deshalb (Energieerhaltung!)

$$\Delta U = \Delta Q \quad (2)$$

Die innere Energie  $U$  legt fest, welche Temperatur  $T$  im *thermischen Gleichgewicht* herrscht. Wir setzen voraus, dass unser Kalorimeter zu jeder Zeit  $t$  im *thermischen Gleichgewicht* ist (in der Praxis heißt das: rühren, rühren, rühren...) und mithin das Thermometer die allen Bestandteilen gemeinsame, einheitliche Temperatur  $T(t)$  anzeigt. Eine Änderung  $\Delta U$  führt zu der Änderung  $\Delta T$ :

$$\Delta U = C_K \cdot \Delta T \quad (3)$$

Die *Wärmekapazität*  $C_K$  unseres Kalorimeters setzt sich zusammen aus der Wärmekapazität  $K$  derjenigen Zonen von Behälter, Thermometer und Rührstab, die die Temperaturänderung der Wasserfüllung mitmachen, und der Wärmekapazität der Wasserfüllung selbst.

$$C_K = K + m_W \cdot c_W \quad (4)$$

Der Zahlenwert für  $K$  ist beim jeweiligen Versuch angegeben. Unterschiedliche Füllhöhen bedingen unterschiedliche Werte für  $K$ . Die *spezifische Wärmekapazität* des Wassers beträgt  $c_W = 4.19 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{g})$ , die Wassermenge wird durch Wägung bestimmt (oder es gibt Marken am Kalorimeter) – Anleitung beachten!

Der störende Wärmezustrom  $\dot{q}$  aus der Umgebung liefert in einer Zeitdauer Null keinen Beitrag zu  $\Delta U$ . Könnte man also irgendeine Wärmemenge  $\Delta Q$  dem Kalorimeter innerhalb eines „beliebig kurzen“ Zeitraums zuführen (*Gedankenexperiment*), dann wäre die Messung des „Temperatursprunges“  $\Delta T$  gleichwertig mit einer Messung von  $\Delta Q$ :

$$\Delta Q \stackrel{(2)}{=} \Delta U \stackrel{(3,4)}{=} (K + m_W \cdot c_W) \cdot \Delta T \quad (5)$$

Wir müssen (2) aber an die Phase (II) des realen Experiments anpassen:

$$U(t_E) - U(t_A) \equiv \Delta U_{II} = \Delta Q + \Delta q \quad (6)$$

Nun konstruieren wir unser *Gedankenexperiment* so, dass es in Vergangenheit (bis  $t_A$ ) und Zukunft

(ab  $t_E$ ) mit dem realen Experiment übereinstimmt. Wegen Energieerhaltung gilt dann auch:

$$U(t_E) - U(t_A) = \Delta Q_{\text{ged}} + \Delta q_{\text{ged}} \quad (7)$$

Wir verschieben den Beginn der Wärmezufuhr auf den späteren Zeitpunkt  $t_H$ . Ohne absichtliche Wärmezufuhr folgt die gedachte Kalorimetertemperatur  $T_{\text{ged}}$  im Zeitraum von  $t_A$  bis  $t_H$  der gestrichelten Fortsetzung bis zur Temperatur  $T_A$ . Im Vergleich zum realen Ablauf ist die gedachte Temperatur niedriger, in dieser Phase ist der Zustrom von Umgebungswärme (eine *Leistung*) beim gedachten Ablauf größer als beim realen Ablauf:

$$\begin{aligned} \dot{q}(t) &\stackrel{(1)}{=} G \cdot (T_{\text{Umg}}(t) - T(t)) \\ &\leq G \cdot (T_{\text{Umg}}(t) - T_{\text{ged}}(t)) \stackrel{(1)}{=} \dot{q}_{\text{ged}}(t) \end{aligned}$$

Zu jedem Zeitpunkt  $t$  entspricht der Temperaturunterschied (vertikale Strecke)  $T(t) - T_{\text{ged}}(t)$  der *Leistung*, die das Kalorimeter beim *Gedankenexperiment* zusätzlich erhält. Also repräsentiert die **linke schraffierte Fläche** eine Wärmemenge (eine *Energie*), die das Kalorimeter beim Erreichen des Zeitpunktes  $t_H$  nur im Gedankenexperiment aus der Umgebung erhalten hat, nicht jedoch im realen Experiment.

Die absichtliche Wärmezufuhr  $\Delta Q_{\text{ged}}$  denken wir uns „beliebig schnell“.  $\Delta Q_{\text{ged}}$  ist so bemessen, dass das Kalorimeter von der erreichten Endtemperatur  $T_E$  aus – allein unter dem Einfluss der Umgebung – wieder auf den realen Ablauf stößt (gestrichelter Verlauf im Zeitraum von  $t_H$  bis  $t_E$ ).

Eine gleichartige Betrachtung wie zuvor zeigt: Die **rechte schraffierte Fläche** repräsentiert eine Wärmemenge, die das Kalorimeter im Zeitraum beginnend bei  $t_H$  nur im Gedankenexperiment an die Umgebung abgeben wird (negative Wärmeaufnahme), nicht jedoch im realen Experiment.

Legt man den Zeitpunkt  $t_H$  derart, dass beide Flächen gleich groß ausfallen, so unterscheiden sich reales und gedachtes Experiment **nicht** hinsichtlich der zwischen  $t_A$  und  $t_E$  mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemengen:  $\Delta q = \Delta q_{\text{ged}}$ .

Mit (6, 7) folgt jetzt  $\Delta Q = \Delta Q_{\text{ged}}$ , mithin wurde in beiden Fällen die gleiche Wärmemenge  $\Delta Q$  absichtlich zugeführt. Für das Gedankenexperiment ist  $\Delta Q$  aus (5) bekannt, dies ist also zugleich das Ergebnis des realen Experimentes.

## 5 Begründung durch Nachrechnen (bei Interesse)

Die vorangegangene verbal-argumentative Begründung lässt sich durch eine formal-mathematische Betrachtung untermauern:

Vorgegeben (wie bereits in den Graphen eingezeichnet) seien die von der Zeit  $t$  abhängigen Temperaturfunktionen  $T(t)$  und  $T_{\text{ged}}(t)$ . Auch  $T_{\text{Umg}}(t)$  ist vorgegeben (obschon nicht messtechnisch dokumentiert).

Es gelte Gleichung (1) für den Wärmestrom  $\dot{q}(t)$  (Eintritt<sup>2</sup> von Umgebungswärme pro Zeiteinheit) in das Kalorimeter für den Ablauf des realen Experiments; ganz analog gelte für den Wärmestrom  $\dot{q}_{\text{ged}}(t)$  des Gedankenexperiments

$$\dot{q}_{\text{ged}}(t) = G \cdot (T_{\text{Umg}}(t) - T_{\text{ged}}(t)) \quad (8)$$

Wärmeübertritte im Zeitintervall  $[t_A, t_E]$ , aufgespalten in  $[t_A, t_H[$ ,  $[t_H, t_H]$  und  $]t_H, t_E]$ :

$$\begin{aligned} \Delta q &= \int_{t_A}^{t_E} \dot{q} dt = \int_{t_A}^{t_H} \dot{q} dt + 0 + \int_{t_H}^{t_E} \dot{q} dt \\ \Delta q_{\text{ged}} &= \int_{t_A}^{t_E} \dot{q}_{\text{ged}} dt = \int_{t_A}^{t_H} \dot{q}_{\text{ged}} dt + 0 + \int_{t_H}^{t_E} \dot{q}_{\text{ged}} dt \end{aligned}$$

Um wieviel unterscheiden sich  $\Delta q$  und  $\Delta q_{\text{ged}}$  ?

$$\begin{aligned} \Delta q_{\text{ged}} - \Delta q &= \int_{t_A}^{t_E} G \cdot (T_{\text{Umg}}(t) - T_{\text{ged}}(t)) dt - \int_{t_A}^{t_E} G \cdot (T_{\text{Umg}}(t) - T(t)) dt \\ &= G \cdot \int_{t_A}^{t_E} (T(t) - T_{\text{ged}}(t)) dt \\ &= G \cdot \left( \underbrace{\int_{t_A}^{t_H} (T(t) - T_{\text{ged}}(t)) dt}_{\text{linke schraffierte Fläche}} \underbrace{+0}_{\text{an Sprungstelle}} - \underbrace{\int_{t_H}^{t_E} (T_{\text{ged}}(t) - T(t)) dt}_{\text{rechte schraffierte Fläche}} \right) \end{aligned}$$

### Beobachtungen:

- Die Umgebungstemperatur wird aus der Bilanz eliminiert.
- Links ist  $T(t) \geq T_{\text{ged}}(t)$ , rechts hingegen  $T_{\text{ged}}(t) \geq T(t)$ .  
Damit das letzte, rechte Integral positiv ist, mussten Minuend und Subtrahend vertauscht werden – deshalb das Minuszeichen vor dem rechten Integral. . .
- Wird  $t_H$  derart gewählt, dass die zwei Flächen gleich groß sind, dann haben *realer Ablauf* und *Gedankenexperiment* gegenüber der Umgebung dieselbe Energiebilanz ( $\Delta q = \Delta q_{\text{ged}}$ ), und wegen (6) und (7) gilt dann auch  $\Delta Q = \Delta Q_{\text{ged}}$ .

<sup>2</sup> ist  $\dot{q}$  negativ, so geht der Wärmestrom aus dem Kalorimeter heraus in die Umgebung