

# Versuch 31: Mischungsmethode in der Kalorimetrie

(durchgeführt am 12.09.2018 bei Nico Strauß)  
Andréz Gockel, Patrick Münnich  
20. September 2018

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Ziel des Versuchs</b>	<b>2</b>
<b>2 Aufbau</b>	<b>2</b>
<b>3 Auswertung und Fehleranalyse</b>	<b>2</b>
3.1 Teil A - Kalibrierung des Messfühlers . . . . .	2
3.1.1 Durchführung . . . . .	2
3.1.2 Ergebnisse . . . . .	3
3.2 Teil B - Bestimmung von der Wärmekapazität des Kalorimeters: $C_{kal}$ . . . . .	3
3.2.1 Durchführung . . . . .	3
3.2.2 Theorie . . . . .	3
3.2.3 Auswertung . . . . .	4
3.2.4 Diskussion . . . . .	5
3.3 Teil C - Bestimmung von der Spezifischen Wärmekapazität von Festkörpern . . . . .	6
3.3.1 Durchführung . . . . .	6
3.3.2 Theorie . . . . .	6
3.3.3 Auswertung . . . . .	6
3.3.4 Diskussion . . . . .	7
<b>4 Anhang</b>	<b>8</b>

## 1 Ziel des Versuchs

Der Versuch ist in drei Teile geteilt, welche dazu dienen, mit Hilfe einer geeigneten Wärmeenergiebilanz die Wärmekapazität zu bestimmen. Im Teil A kalibriert man das Messgerät und stellt das Programm, LabVIEW, ein. Im Teil B wird mittels Extrapolationsverfahren die Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmt. Für die Messungen wurde ein Temperaturmessfühler, der durch einen DAQ zu einem Computer verbunden wurde verwendet, dadurch konnten die Messdaten mittels dem Programm LabVIEW gespeichert werden. Im Teil C wurde die Wärmekapazität von zwei Festkörpern bestimmt.

## 2 Aufbau

Der Messfühler ist per Kabel an den PC gebunden, an dem LabVIEW läuft. Zwei mit Wasser gefüllte Behälter sind vorhanden. Eins davon ist auf einer Heizplatte, das andere besteht aus Eiswasser.

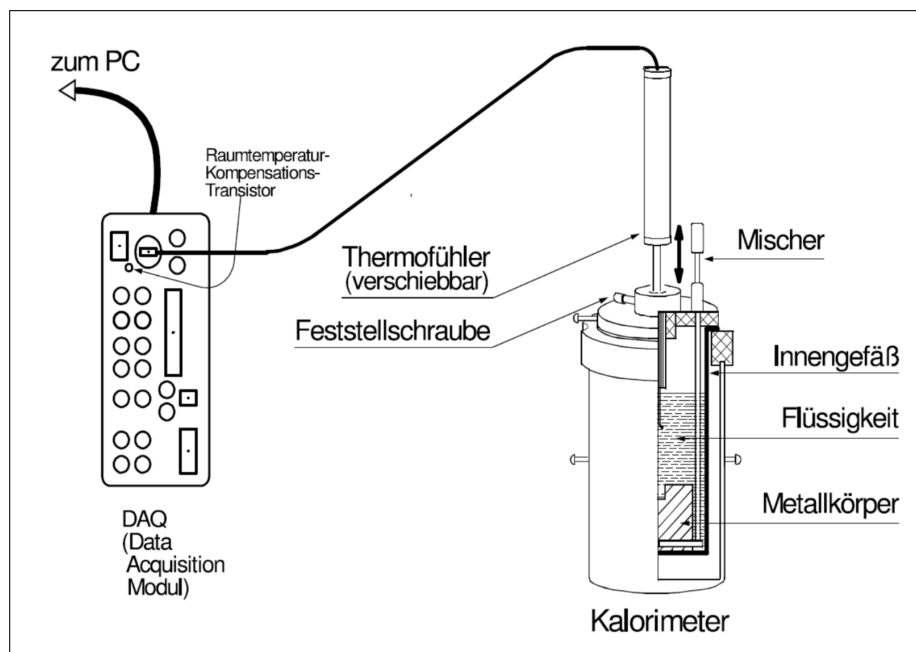


Abbildung B1: Der Aufbau

## 3 Auswertung und Fehleranalyse

### 3.1 Teil A - Kalibrierung des Messfühlers

#### 3.1.1 Durchführung

Zuerst vervollständigt man LabVIEW, sodass die Temperatur und die Zeit nach der Messung in eine Datei abgespeichert wird.

Zur Kalibrierung wird das Ende des Messfühlers, an dem gemessen wird, in das beheizte Wasserbad gesteckt und die Temperatur in LabVIEW an 100°C angepasst. Ist dies geschehen, so steckt man den Messfühler in das Eiswasser und stellt dies auf 0°C ein.

### 3.1.2 Ergebnisse

Bei der Kalibrierung wurden Schwankungen festgestellt. Bei dem kochenden Wasser lagen diese bei etwa  $0.5^\circ\text{C}$ , bei dem Eiswasser jedoch circa  $2^\circ\text{C}$ .

Dies liegt vermutlich aufgrund der kleinen Menge an Eiswasser, welche genutzt wurde, sowie auch daran, dass der Messfühler nicht ständig im Wasser bzw. am Eis war, da beides vorhanden ist. Ansonsten sind leichte Schwankungen nicht erstaunlich.

## 3.2 Teil B - Bestimmung von der Wärmekapazität des Kalorimeters: $C_{kal}$

### 3.2.1 Durchführung

Da genug Eiswasser nicht vorhanden ist, muss hier lauwarmes Wasser verwendet werden. Zuerst misst man die Temperaturen der beiden Wassermengen und wiegt sie, dann werden sie nacheinander in das Kalorimeter gefüllt und der Temperaturverlauf wird gemessen. Dies notiert man dann in ein Diagramm und eine Ausgleichskurve wird erstellt, mit der man die wahre Mischtemperatur berechnet.

### 3.2.2 Theorie

Da das Kalorimeter und das Mischverfahren nicht vollkommen adiabatisch sind, also zur gleichen Zeit auch ein zusätzlicher Energieaustausch stattfindet und das Kalorimeter auch Wärme aufnimmt, ist die Temperatur, die am Ende gemessen wird, nicht die wahre Mischtemperatur.

Zum Finden der wahren Mischtemperatur sucht man den Punkt, an dem man eine vertikale Gerade ziehen könnte, welche die Flächen zwischen der Kurve und den Geraden von jeweils der warmen und der kalten Wassermenge in zwei gleich große Flächen teilt.

Da unsere Werte einer  $e$ -Funktion ähneln, aber die Temperaturänderung linear verlaufen sollte, teilen wir unsere Ausgleichskurve in zwei Geraden auf, welche linear verlaufen. Zum Berechnen dieses Punktes wird die folgende Gleichung genutzt:

$$\int_{t_0}^{t_2} f_M dt - \int_{t_0}^{t_2} f_K dt + f_{Add} = \int_{t_1}^{t_0} f_H dt - \int_{t_1}^{t_0} f_M dt. \quad (1)$$

$f_K$  steht für die Gerade der Temperatur des kalten Wassers,  $f_H$  für die Gerade der Temperatur des heißen Wassers,  $f_M$  für die Gerade der Mischung, welche  $f_H$  schneidet, und  $f_{Add}$  ist das Integral von der unteren Ausgleichsgerade der Mischung, welche  $f_K$  schneidet. Die Integralgrenzen sind Zeiten,  $t_0$  die gesuchte halbierende Zeit,  $t_1$  der Schnittpunkt von  $f_M$  mit  $f_H$  und  $t_2$  der Schnittpunkt von  $f_M$  mit  $f_K$ . Da  $f_{Add}$  wesentlich kleiner ist als die rechte Seite, wenn  $f_{Add}$  bei  $t_0$  wäre, nehmen wir  $f_{Add}$  als konstant an. Dies erleichtert uns später das Auflösen des Integrals. Alle Geraden sind in Form eines Polynoms ersten Grades:

$$f = ax + b \quad (1)$$

$f_{Add}$  sieht folgendermaßen aus:

$$f_{Add} = \int_{t_3}^{t_4} f_A dt - \int_{t_3}^{t_4} f_K dt, \quad (2)$$

wobei  $t_3$  und  $t_4$  in diesem Fall 5 s und 10 s sind.

Integrieren wir und bringen die Gleichung in Form einer quadratischen Gleichung bezüglich dem gesuchten  $t_0$ , so können wir folgendermaßen nach  $t_0$  auflösen:

$$t_{01/2} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}, \quad (3)$$

Hier sind unsere Variablen

$$A = \frac{a_K}{2} - \frac{a_H}{2}$$

$$B = b_K - b_H$$

$$C = a_M \frac{t_2^2}{2} + b_M t_2 - a_K \frac{t_2^2}{2} - b_K t_2 + f_{Add} + a_H \frac{t_1^2}{2} + b_H t_1 - \frac{a_m}{2} t_1^2 - b_m t_1.$$

Die wahre Mischungstemperatur  $T_M$  kann dann einfach von den Werten von  $f_M$  abgelesen werden. Um hieraus die Wärmekapazität  $C_{Kal}$  des Kalorimeters zu bestimmen wird

$$C_{Kal} = c_w(m_K \beta - m_H) \quad (4)$$

mit

$$\beta = \frac{T_M - T_K}{T_H - T_M}$$

verwendet. Die Variablen stehen für folgende Werte:

- $c_w$  die Wärmekapazität von Wasser
- $m_K$  die Masse des kalten Wassers
- $m_H$  die Masse des warmen Wassers
- $T_M$  die Mischungstemperatur
- $T_K$  die Temperatur des kalten Wassers
- $T_H$  die Temperatur des warmen Wassers

### 3.2.3 Auswertung

Aufgrund eines Messfehlers, aufgrund dessen die Messung zwischen der Temperaturmessung des warmen Wassers und des Kalorimeters unterbrochen wurde, wurde angenommen, dass ein 15 s Zeitraum zwischen den Messungen lag.

Mithilfe von (3) bekommen wir zwei Ergebnisse für  $t_0$ . Das größere Ergebnis ist klar das sinnvollere, da das kleinere keine gleich großen Flächen liefert.

Unser  $T_M$  liegt also bei  $(59 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Der Graph hierzu ist im Anhang zu finden.

Die Temperatur des kalten Wassers vor dem Eintauchen betrug  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  und die des warmen Wassers  $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Die Masse des warmen Wassers war  $(339.84 \pm 0.05) \text{ g}$  und die des kalten Wassers  $(221.80 \pm 0.05) \text{ g}$ . Mit (4) bekommen wir als Wert für  $C_{Kal}$   $(190 \pm 90) \text{ J/K}$ .

Zur Berechnung des Fehlers von  $C_{Kal}$  nutzen wir die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung auf (4) aus.

Unsere Einzelnen Ableitungen sehen dann folgendermaßen aus:

- $\frac{\partial C_{Kal}}{\partial m_K} = c_w \frac{T_M - T_K}{T_H - T_M}$
- $\frac{\partial C_{Kal}}{\partial m_H} = c_w$
- $\frac{\partial C_{Kal}}{\partial T_H} = -c_w m_K \frac{T_M - T_K}{(T_K - T_M)^2}$
- $\frac{\partial C_{Kal}}{\partial T_K} = \frac{-c_w m_K}{T_K - T_M}$
- $\frac{\partial C_{Kal}}{\partial T_M} = c_w m_K \frac{T_H - T_K}{(T_M - T_K)^2}$

Da  $\frac{\partial C_{Kal}}{\partial T_M} \Delta T_M$ ,  $\frac{\partial C_{Kal}}{\partial T_H} \Delta T_H$  und  $\frac{\partial C_{Kal}}{\partial T_K} \Delta T_K$  wesentlich größer sind als der Rest, können wir uns auf diese Beschränken:

$$\Delta C_{Kal} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial T_M} \Delta T_M\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial T_H} \Delta T_H\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial T_K} \Delta T_K\right)^2} \quad (5)$$

Die Berechnung des Fehlers des Mittelwerts wird durchgeführt mit:

$$s_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (6)$$

### 3.2.4 Diskussion

Aufgrund des in der Auswertung angesprochenen Messfehlers ist die Temperatur des warmen Wassers geraten, was die wahre Mischtemperatur stark beeinflusst. Ist der Zeitraum zu großzügig angenommen, so liegt die wahre Mischtemperatur höher, andersrum wenn der Zeitraum zu klein angenommen ist. Der Grund für den starken Einfluss ist, dass in (3) der Wert für  $t_1$  sich dadurch ändert, welcher in  $C$  enthalten ist. Schaut man sich das Integral (1) an, so ist offensichtlich, dass  $t_2$  als Integralgrenze bei beiden Integralen auf der linken Seite einen großen Einfluss hat.

Durch das Eingießen des Wassers passt sich dieses an die Außentemperatur an. Dies kühlt das Wasser ab bzw. wärmt es auf. Außerdem wird bei diesem Vorgang die Isolierung des Kalorimeters unterbrochen. Dies sind beides statistische Fehler.

Da unser  $C_{Kal}$  mit  $(190 \pm 90) \text{ J/K}$  einen sehr großen Fehler von 47% hat, ist unser Wert offensichtlich nicht sehr genau. Es ist kein Literaturwert zum Vergleich vorhanden. Man muss also mit diesem offensichtlich ungenauen Wert weiterrechnen.

Zur Verbesserung der Werte könnte man außerhalb von besserem Messen destilliertes Wasser verwenden, was genauere Siede- und Schmelztemperaturen aufweisen würde. Dazu könnte man auch zwei Messapparate verwenden und ein extra Kalorimeter, damit man das dann isolierte Eiswasser sowie auch das warme Wasser messen könnte.

### 3.3 Teil C - Bestimmung von der Spezifischen Wärmekapazität von Festkörpern

#### 3.3.1 Durchführung

Ein Festkörper wird im Wasserbad erhitzt, die Temperatur gemessen, und dann ins mit kalten Wasser gefülltes Kalorimeter gefüllt. Dort wird wieder die Temperatur gemessen. Wie beim vorherigen Versuch wird hier wieder ein Diagramm aufgezeichnet und mit einer Ausgleichskurve die Mischtemperatur gefunden.

#### 3.3.2 Theorie

In diesem Teil ist es aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Stoffe nicht mehr nötig, vollkommen linear das Problem anzugehen.

Zur Bestimmung der Mischtemperatur wird dadurch einfach folgende Gleichung nach  $t_m$  aufgelöst und dann die Temperatur daraus abgelesen:

$$\int_{t_H}^{t_m} f_H dt - \int_{t_H}^{t_m} f_M dt = \int_{t_m}^{t_K} f_M dt - \int_{t_m}^{t_K} f_K dt \quad (7)$$

Gleich wie im vorherigen Teil sind  $f_H$  und  $f_K$  wieder einfach lineare Funktionen (1). Der Unterschied liegt bei  $f_M$ , welches an eine exponentielle Funktion gefittet wird:

$$f_M = a_M + b_M \exp(-c_M t) + d_M t \quad (8)$$

Um aus der Mischtemperatur die spezifische Wärmekapazität des Körpers zu bestimmen, wird die Formel (9) verwendet.

$$c_K = \frac{m_F c_F + C_{Kal} \beta}{m_K} \quad (9)$$

Hier ist  $\beta$  definiert als

$$\beta = \frac{T_M - T_F}{T_K - T_M}$$

mit  $T_M$  die Mischungstemperatur,  $T_F$  die Temperatur der Flüssigkeit und  $T_K$  die Temperatur des Festkörpers.  $m_F$  ist die Masse der Flüssigkeit,  $c_F$  die Wärmekapazität der Flüssigkeit,  $C_{Kal}$  die Wärmekapazität des Kalorimeters und  $m_K$  die Masse des Körpers.

#### 3.3.3 Auswertung

Die Wärmekapazität unseres Kalorimeters haben wir im ersten Teil berechnet, also ist sie  $(190 \pm 90)$  J/K. Die Masse der sich im Kalorimeter befindende Flüssigkeit beträgt  $(219.3 \pm 0.05)$  g. Die spezifische Wärmekapazität des Wassers beträgt 4182 J/kgK. Die Temperatur des kalten Wassers innerhalb des Kalorimeters liegt bei  $(20 \pm 0.4)^\circ\text{C}$  und die des Festkörpers vor dem Mischen  $(71.97 \pm 0.4)^\circ\text{C}$ .

Laut unser aus (7) berechnetes  $t_m$ , welches bei  $(29 \pm 0.5)$  s liegt, ist unsere wahre Mischtemperatur  $(44.4 \pm 0.4)^\circ\text{C}$ . Der hierzu gehörige Graph befindet sich wieder im Anhang.

Mit (9) bekommen wir dann als Wert für unser  $c_K$   $(1.40 \pm 0.12) \times 10^4$  J/kgK. Der Fehler hier wird wieder mit dem Gauß'schen Fortpflanzungsgesetz durchgeführt:

$$u_{c_K} = \sqrt{\left(\frac{c_F}{m_K} \beta \Delta m_F\right)^2 + \left(\frac{m_F}{m_K} \beta \Delta c_F\right)^2 + \left(\frac{1}{m_K} \beta \Delta C_{kal}\right)^2 + \left(\frac{c_F m_F + C_{kal}}{m_K} \beta \Delta m_k\right)^2 + \left(\frac{c_F m_F + C_{kal}}{m_K (T_K - T_M)} \beta \Delta T_M\right)^2 + \left(\frac{c_F m_F + C_{kal}}{m_K (T_K - T_M)} \beta \Delta m_k\right)^2 + \left(\frac{c_F m_F + C_{kal}}{m_K (T_K - T_M)} \beta \Delta T_K\right)^2}$$

### 3.3.4 Diskussion

Bei diesem Teil war die Messproblematik des vorherigen Versuchsteils nicht mehr vorhanden. Jedoch gibt es immer noch einen Einfluss dessen aufgrund der Inklusion von  $C_{Kal}$  in (9).

Der Literaturwert der spezifischen Wärmekapazität von dem nächsten Metal an unserem Wert, METAL ist VALUE. Mit der Formel

$$t = \frac{|x_0 - y|}{u_x} \quad (10)$$

berechnen wir eine Abweichung von  $t = ECKSDEE$  mit unserem gemessenen Wert. Dies liegt im Bereich von  $t < 2$ , was Verträglichkeit der Werte impliziert. Es ist also wahrscheinlich, dass unser Festkörper aus METAL besteht.

Die Fehler und Verbesserungsvorschläge sind hier sehr ähnlich zu denen vom ersten Teil. Hier gilt auch beim Festkörper, dass er wahrscheinlich nicht vollständig aus dem gleichen Material besteht. Beim Messen der Temperatur des Festkörpers beim Eintauchen in das Kalorimeter wird er abgekühlt. Da Metalle niedrigere Wärmekapazitäten besitzen als Wasser, wird dies in diesem Fall einen größeren Einfluss haben. Die Messung würde auch von mehreren Messapparaturen profitieren, da gleichzeitig das Wasser in dem Kalorimeter und der Festkörper gemessen werden könnten.

4    Anhang



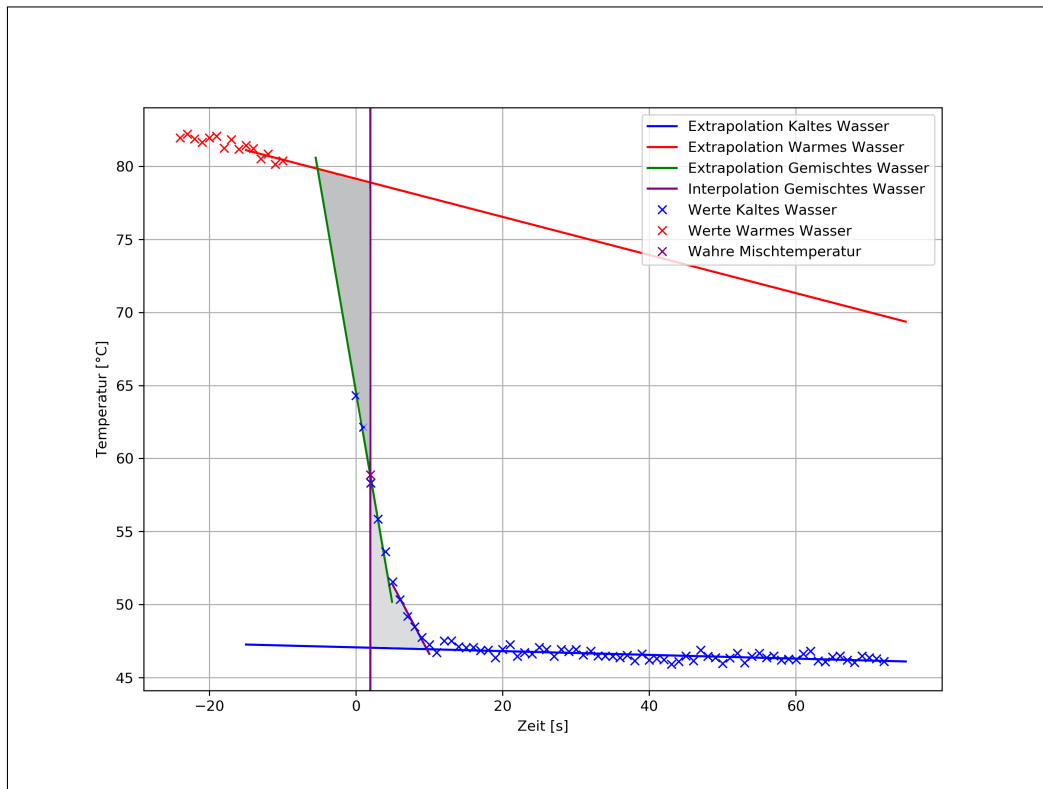


Abbildung B2: Extrapolation und wahre Mischtemperatur für den ersten Versuchsteil

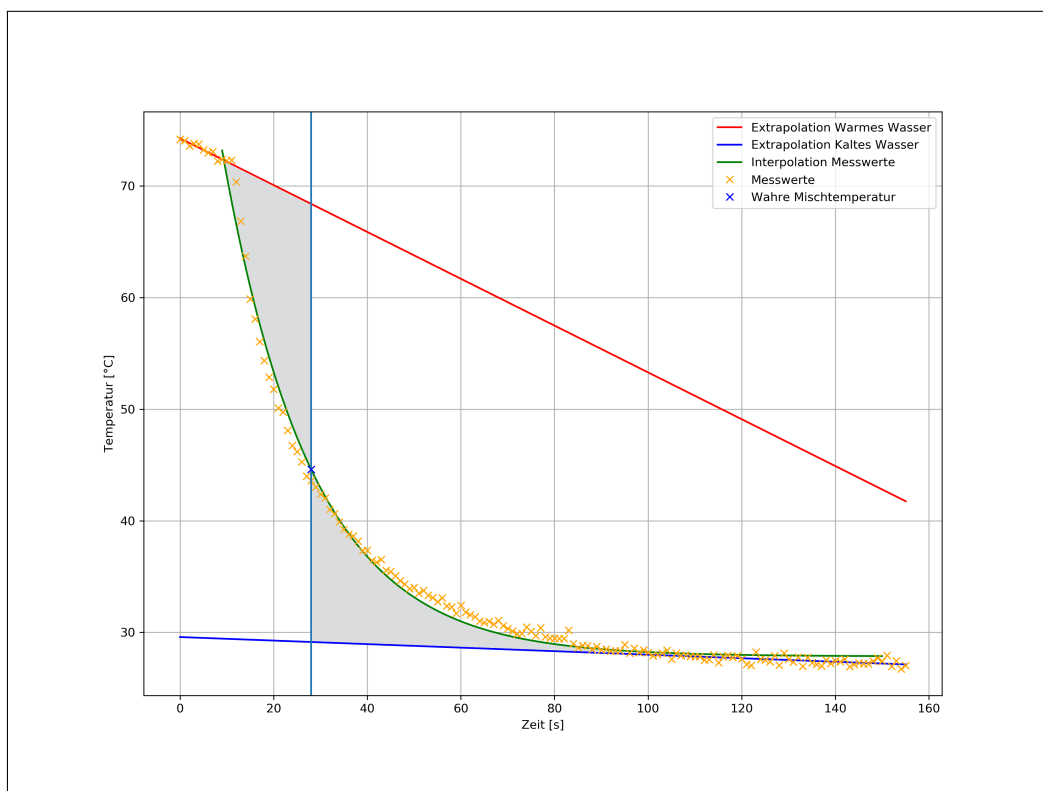


Abbildung B3: Extrapolation und wahre Mischtemperatur für den zweiten Versuchsteil