

Kalorimetrie

Alexandra Deibl, SS 05, Florian Unfried, WS 05/06, Dominik Briselat, WS 11/12 und Lukas Heindl, SS 20

Inhalt

1	Bedeutende Größen der Thermodynamik.....	2
1.1	Innere Energie	2
1.2	Arbeit	3
1.3	Wärme	3
1.4	Wärmekapazität	3
2	Das Kalorimeter	4
2.1	Allgemeiner Aufbau eines Kalorimeters.....	4
2.2	Experiment: Kaffeebecher-Kalorimeter.....	4
2.3	Das Bombenkalorimeter	7

Einstieg 1: Im 18. Jahrhundert war man überzeugt, dass Wärme ein gewichtsloser Stoff ist, dem man den Namen „Caloricum“ oder auch „Phlogiston“ gab.

Es dauerte nicht lange, da setzte sich bei einer Reihe von Gelehrten die Meinung durch, dass Wärme etwas mit Energie, die man damals noch als „Kraft“ bezeichnete, zu tun haben muss. James Prescott Joule war einer dieser „Gelehrten“. Er hat mit Hilfe des folgenden Versuches die Begriffe von Arbeit und Erwärmung in einen Zusammenhang gebracht.

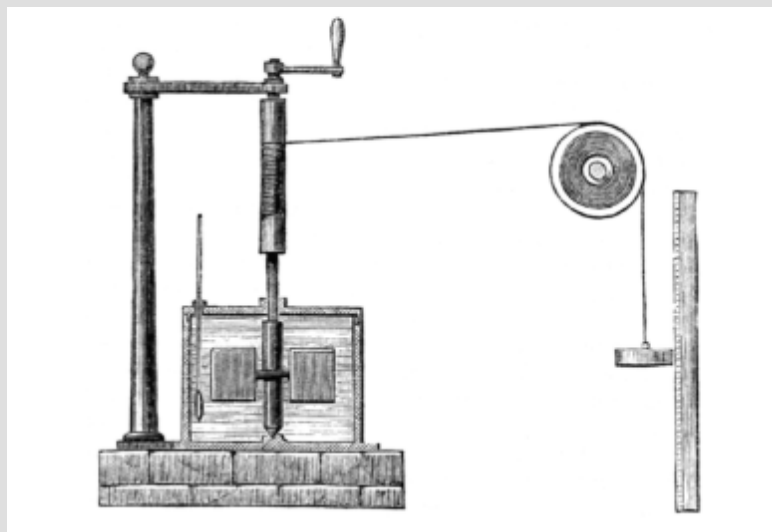


Abb. 1: Apparatur von James Prescott Joule zur Messung des mechanischen Äquivalents an Wärme, in welche die „Arbeit“ des fallenden Gewichts umgewandelt wird. [[1]]

Die absinkenden Gewichtsstücke versetzten ein Rührwerk in Rotation. Das in einem Kalorimeter befindliche kalte Wasser wurde durch das Schaufelschlagen des Rührwerkes

erwärmt und eine Temperaturerhöhung festgestellt. Mit seiner Anordnung konnte Joule einen sehr präzisen Zusammenhang zwischen der potentiellen Energie und der mit der Temperaturerhöhung verbundenen Zunahme der inneren Energie herstellen (der Begriff „innere Energie“ war damals noch nicht bekannt).

Einstieg 2: Im letzten Winter war ich mit meiner Freundin auf dem Bayreuther Christkindlesmarkt. Nachdem wir uns alle Stände angesehen hatten, waren wir ziemlich durchgefroren und wollten uns mit einem heißen Getränk aufwärmen. Ich holte mir einen warmen Schnaps, wohingegen meine Freundin mit einem Tee zurückkam. Daraufhin meine ich zu ihr, sie solle sich lieber auch einen Schnaps holen, denn der wärmt sie viel besser auf als der Tee. Sie jedoch behauptete, dass der Tee viel wirkungsvoller und nebenbei auch gesünder sei. Auch von meinem Argument, dass ein Schnaps zusätzlich noch von innen heraus wärmt, konnte sie nicht von ihrer Meinung abbringen. So kamen wir ins Grübeln, wie sich nun beweisen ließe, wer denn recht hat und wodurch sich Tee und Schnaps in dieser Hinsicht unterscheiden.

1 Bedeutende Größen der Thermodynamik

1.1 Innere Energie

Man stelle sich vor, man habe eine beliebige Menge eines Stoffes, dann besitzt dieser eine Energie, die als Innere Energie U bezeichnet wird. Diese setzt sich aus verschiedenen Energiekomponenten dieses Stoffes zusammen:

- Zum einen aus der Bindungsenergie der Nukleonen, also aus den Kräften, die im Atomkern zwischen Protonen und Neutronen herrschen,
- zum anderen aus der Bindungsenergie der Elektronen in den Atomen.
- Ein weiterer Einflussfaktor ist die kinetische Energie der Atome und Moleküle, also die Energien, die in deren Bewegungen stecken
- und auch die potentiellen Energien der Atome und Moleküle, also die Lageenergien, welche durch Wechselwirkungen mit äußeren Feldern, beispielsweise der Gravitation, zustande kommen, wirken sich auf die Innere Energie des Stoffes aus.

Die innere Energie ist eine Zustandsgröße in dem Sinne, dass ihr Zahlenwert nur vom momentanen Zustand des Systems abhängt, nicht aber vom Weg, über den ein System in diesen Zustand gekommen ist. So besitzt eine Probe von 1 L Wasserstoffgas bei einer Temperatur von 500 K und einem Druck von 100 kPa immer dieselbe Innere Energie, unabhängig davon, wie die Probe und deren Zustand hergestellt wurden.

Die reine innere Energie U lässt sich in vielen Fällen berechnen, ist im Allgemeinen jedoch nicht von Interesse. Die **Änderung der inneren Energie** bei einer Reaktion dagegen hat deutlich mehr Relevanz. Die Innere Energie eines Systems kann sich nur verändern, wenn Energie in Form von **Arbeit w** oder in Form von **Wärme q** übertragen wird. [2]

Für die Änderung ΔU der inneren Energie gilt also:

$$\Delta U = \Delta w + \Delta q \quad (1)$$

Wendet man auf diese Formel die Bedingungen eines isolierten Systems an, bei dem kein Energieaustausch mit der Umgebung stattfindet, so kann sich die innere Energie eines isolierten Systems nicht verändern. Daher gilt in diesem Fall:

$$\Delta U = 0 \quad (2)$$

Diese Aussage ist der **erste Hauptsatz der Thermodynamik**. Er besagt, dass die innere Energie eines isolierten Systems konstant ist. Dies bedeutet insbesondere, dass Energie

nicht erzeugt oder vernichtet werden kann, es ist nur eine Umwandlung verschiedener Energieformen ineinander möglich. [2]

Durch Umstellen von Formel (1) nach Δq erhält man:

$$\Delta q = \Delta U - \Delta w \quad (3)$$

In einem System, in dem keine Arbeit verrichtet werden kann, ist eine Änderung der inneren Energie also nur durch Übertragung von Wärme möglich:

$$\Delta U = \Delta q \quad (4)$$

1.2 Arbeit

Arbeit wird beispielsweise beim Aufblasen eines Luftballons verrichtet. Um diesen aufzublähen müssen alle Atome bzw. Moleküle in die gleichen Richtungen bewegt werden. Energieübertragung in Form von Arbeit bewirkt folglich eine gerichtete Bewegung von Atomen und Molekülen in der Umgebung. In thermodynamischen Betrachtungen tritt vor allem Volumenarbeit auf. [2]

Es gilt:

$$w = -p \Delta V \quad (5)$$

1.3 Wärme

Die zweite Möglichkeit zum Energieaustausch eines Systems mit seiner Umgebung ist Wärme. Wird Energie in Form von Wärme übertragen, so resultiert daraus eine chaotische und ungeordnete Bewegung der Atome bzw. Moleküle. Da Wärme nur innerhalb eines Prozesses gemessen werden kann, spricht man hier von einer Prozessgröße. [2]

1.4 Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität c ist ein Maß dafür, wie viel Energie in Form von Wärme 1 kg eines Stoffes aufnehmen muss, damit sich seine Temperatur um 1 °C erhöht. Das bedeutet im Umkehrschluss also auch, dass die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes angibt, wie viel Energie in Form von Wärme 1 kg dieses Stoffes an die Umgebung abgibt, wenn er um 1 °C abkühlt. Die spezifische Wärmekapazität ist eine Stoffkonstante. [[2]]

Dabei gilt:

$$c = \frac{q}{m \Delta T} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right] \quad (6)$$

Die absolute Wärmekapazität C eines Stoffes oder beispielsweise eines Kalorimeters beschreibt, wie viel Energie in Form von Wärme von diesem aufgenommen werden muss, um dessen Temperatur um 1 °C zu erhöhen [[2]]:

$$C = \frac{q}{\Delta T} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right] \quad (7)$$

Möchte man zwei Stoffe hinsichtlich ihrer spezifischen Wärmekapazitäten c vergleichen, so müssen die übertragene Wärmemenge q und die daraus resultierende Temperaturänderung ΔT bestimmt werden.

Ein geeignetes Messgerät zur Bestimmung der übertragenen Wärmemenge beziehungsweise der spezifischen Wärmekapazität ist das **Kalorimeter**.

2 Das Kalorimeter

2.1 Allgemeiner Aufbau eines Kalorimeters

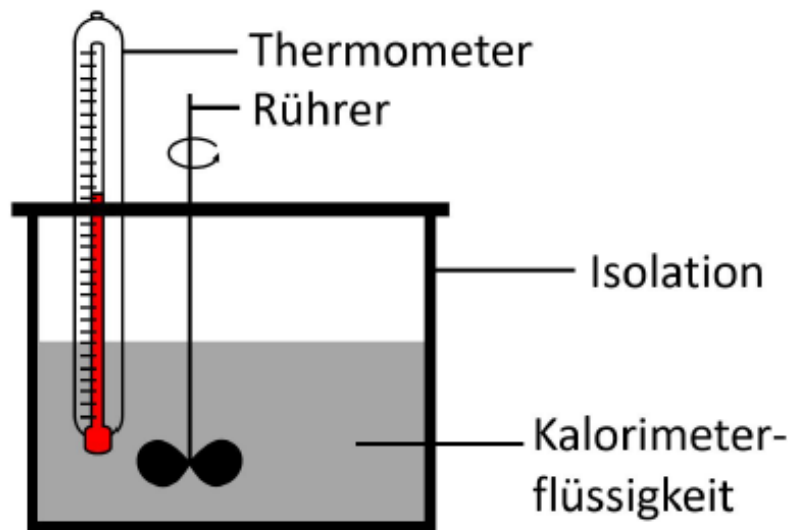


Abb. 2: Allgemeiner Aufbau eines Kalorimeters, erstellt auf Basis von [[3]].

Das Kalorimeter-Gefäß muss nach außen hin isoliert sein, damit keine Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Mit dem Thermometer wird die Temperaturänderung ΔT während der Messung bestimmt. Der Rührer sorgt dafür, dass sich die Kalorimeter-Flüssigkeit möglichst gleichmäßig erwärmt bzw. abkühlt.

Vor der Durchführung einer Messung muss das Kalorimeter kalibriert werden. [3] Das bedeutet, dass die (absolute) Wärmekapazität des Kalorimeters C_{Kal} bestimmt werden muss. Die Kalibrierung ist notwendig, da neben der Kalorimeter-Flüssigkeit, in die eine Probe gegeben wird, auch die Kalorimeter-Bauteile Energie in Form von Wärme aufnehmen und dies bei der Berechnung der spezifischen Wärmekapazität einer Probe berücksichtigt werden muss.

Zur Messung muss das Kalorimeter fest, mit einem unbeweglichen Deckel verschlossen sein, um keine Volumenarbeit zuzulassen, denn dann gilt nach Formel (4), dass der Energieaustausch ausschließlich in Form von Wärme geschieht.

2.2 Experiment: Kaffeebecher-Kalorimeter

Der Wasserwert eines Kalorimeters wird als dessen Eichwert verwendet. Darunter versteht man die Menge an Wasser, die bei gleicher Erwärmung dieselbe Wärmemenge aufnehmen würde wie die Kalorimeter-Bauteile und die sie umgebende Luft. Heutzutage wird der Wasserwert jedoch meist direkt als die Wärmekapazität bezeichnet.

Das Kaffeebecher-Kalorimeter (vgl. Abb. 3: Aufbau eines Kaffeebecher-Kalorimeters) ist eine recht günstige Ausführung eines Kalorimeters. Dabei ist jedoch zu beachten, dass bei diesem Kalorimeter Volumenarbeit und gegebenenfalls auch ein Stoffaustausch mit der Umgebung möglich ist.

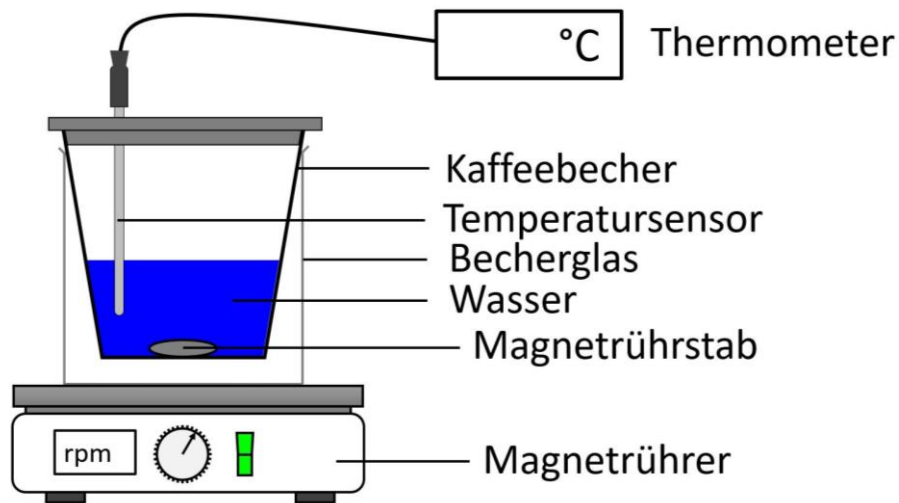


Abb. 3: Aufbau eines Kaffeebecher-Kalorimeters.

Experiment	Bestimmung des Wasserwertes eines Kaffeebecher-Kalorimeters
Materialien	- 1 Kaffeebecher (möglichst mit Deckel) - 1 Becherglas passend zum Kaffeebecher (s. Abb. 1) - 2 Bechergläser - 2 Thermometer - 1 Magnetrührer - 1 Magnetrührstäbchen - 1 Heizplatte
Chemikalien	- Destilliertes Wasser
Durchführung	Es werden 100 mL kaltes destilliertes Wasser (am besten zuvor in einem Kühlschrank gelagert) eingewogen und dessen Masse notiert. Anschließend wird das Wasser mit einem Magnetrührstäbchen in den Kaffeebecher gegeben. Dieser wird in ein passendes Becherglas gestellt, sodass er dessen Boden nicht berührt, und nach Möglichkeit mit einem Deckel mit Aussparung für einen Temperatursensor bzw. ein Thermometer verschlossen. Beides wird auf den Magnetrührer gestellt und dieser wird eingeschaltet. Nun werden weitere 100 mL Wasser auf der Heizplatte erhitzt und anschließend ebenfalls eingewogen und die Masse notiert. Danach werden die aktuellen Temperaturen von kaltem und warmem Wasser mithilfe der beiden Thermometer gemessen und ebenfalls notiert. Im Anschluss wird das warme Wasser in das Kaffeebecher-Kalorimeter gegeben. Anmerkung: Beim Einwiegen der Wassermengen ist die Masse der Bechergläser abzuziehen.
Beobachtung	Die Mischtemperatur von warmem und kaltem Wasser ist niedriger als rechnerisch erwartet.
Interpretation	Das warme Wasser gibt eine bestimmte Wärmemenge an das kalte Wasser <u>und</u> das Kalorimeter ab.

Berechnung:

$$C_{\text{Kal}} = c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_w \cdot \frac{T_w - T_M}{T_w - T_k} - c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_k \quad (8)$$

C_{Kal} : absolute Wärmekapazität des Kalorimeters

$c_{\text{H}_2\text{O}}$: spezifische Wärmekapazität von Wasser ($4,187 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$)

m_k : Masse des kalten Wassers

m_w : Masse des warmen Wassers

T_k : Temperatur des kalten Wassers

T_w : Temperatur des warmen Wassers

T_M : Mischtemperatur

Wenn die Wärmekapazität C_{Kal} des Kalorimeters und die spezifische Wärmekapazität c_{Kfl} der Kalorimeter-Flüssigkeit bekannt sind, so kann auch die spezifische Wärmekapazität c_{Probe} einer beliebigen Probe bestimmt werden (z.B. für Schnaps, siehe **Einstieg 2:**). Da die von der Probe aufgenommene (bzw. abgegebene) Wärmemenge gleich der von Kalorimeter und Kalorimeter-Flüssigkeit abgegebenen (bzw. aufgenommenen) Wärmemenge sein muss, gilt mit Formel (6):

$$c_{\text{Probe}} \cdot m_{\text{Probe}} \cdot \Delta T_{\text{Probe}} = (C_{\text{Kal}} + c_{\text{Kfl}} \cdot m_{\text{Kfl}}) \cdot \Delta T_{\text{Kfl}} \quad (9)$$

So ergibt sich über Formel (9) folgender Zusammenhang für die spezifische Wärmekapazität c_{Probe} der Probe:

$$c_{\text{Probe}} = \frac{(C_{\text{Kal}} + c_{\text{Kfl}} \cdot m_{\text{Kfl}})}{m_{\text{Probe}}} \cdot \frac{T_M - T_0}{T_{\text{Probe}} - T_M} \quad (10)$$

T_0 : Anfangstemperatur von Kalorimeter und Kalorimeter-Flüssigkeit

T_M : Mischtemperatur

T_{Probe} : Temperatur der Probe unmittelbar, bevor sie ins Kalorimeter gegeben wird

m_{Kfl} : Masse der eingesetzten Kalorimeter-Flüssigkeit

m_{Probe} : Masse der verwendeten Probe

Wasser hat im Vergleich zu anderen Stoffen eine sehr hohe spezifische Wärmekapazität, wie Abb. 4 zeigt:

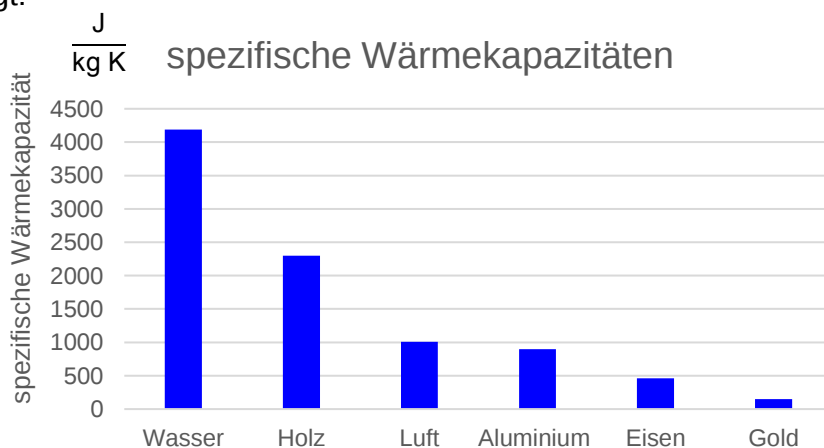


Abb. 4: spezifische Wärmekapazitäten c unterschiedlicher Stoffe im Vergleich [4].

2.3 Das Bombenkalorimeter

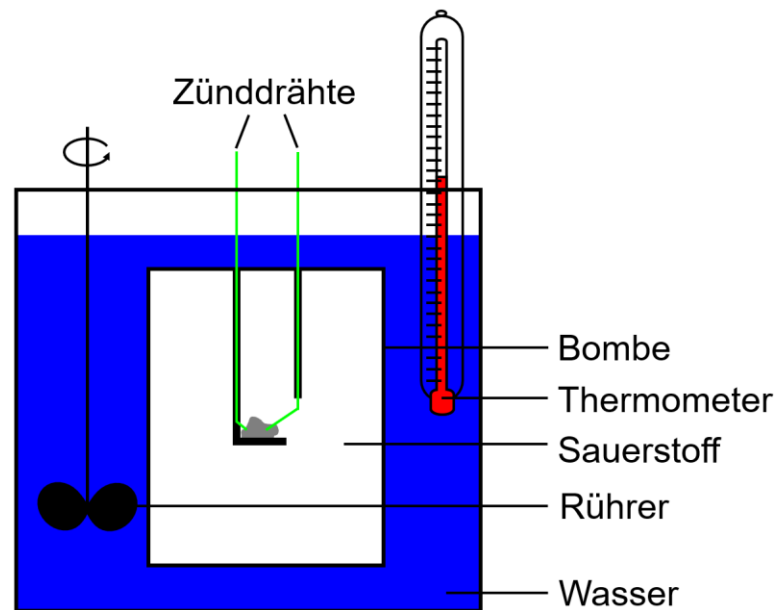


Abb. 5: Aufbau eines Bombenkalorimeters, erstellt auf Grundlage von [1].

Die Bombe ist ein stabiler Stahlbehälter, der mäßig hohen Drücken standhält. Auf einem darin befindlichen Probenhalter wird die zu analysierende Probe positioniert. Im Anschluss wird die Bombe mit reinem Sauerstoff gefüllt. In dieser Sauerstoffatmosphäre wird die Probe anschließend mithilfe von Zünddrähten vollständig verbrannt. Die dabei freiwerdende Reaktionswärme erwärmt dann das Wasser, das die Bombe umgibt, und alle anderen Bauteile des Kalorimeters.

Auch bei dieser Art von Kalorimeter ist kein Energieaustausch in Form von Volumenarbeit möglich. Das heißt, dass die gesamte bei einer Verbrennung in der Bombe freiwerdende Energie als Wärme auf Wasser und Kalorimeter-Bauteile übertragen wird.

Da das Kalorimeter selbst auch Wärme aufnimmt, muss auch dieses Kalorimeter vor einer Messung kalibriert werden. Hier geschieht das z.B. mit einer Eichprobe, deren Verbrennungswärme konstant und bekannt ist. Als eine solche Eichprobe kann beispielsweise Benzoesäure verwendet werden. [2]

Mit einem geeichten Bombenkalorimeter ist es möglich, die Verbrennungswärme q_v einer Probe zu berechnen. Da der Energieaustausch nur über Wärme stattfinden kann muss also gelten:

$$q_v = q_{\text{Kal}} + q_{\text{H}_2\text{O}} \quad (11)$$

Wobei q_{Kal} die von Kalorimeter-Bauteilen und $q_{\text{H}_2\text{O}}$ die von Wasser aufgenommene Wärmemenge angibt. Nachdem die Temperaturänderung ΔT mithilfe des Bombenkalorimeters bestimmt wurde, kann durch Formel (6) die Verbrennungswärme über die Wärmekapazität C_{Kal} des Kalorimeters und die spezifische Wärmekapazität $c_{\text{H}_2\text{O}}$ von Wasser wie folgt berechnet werden,:

$$q_v = C_{\text{Kal}} \cdot \Delta T + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T = (C_{\text{Kal}} + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \Delta T \quad (12)$$

$m_{\text{H}_2\text{O}}$: Masse des im Kalorimeter befindlichen Wassers

Zusammenfassung:

Die innere Energie eines Systems kann sich nur durch Verrichtung von Arbeit oder die Übertragung von Wärme ändern. In der Kalorimetrie ist es zur Bestimmung spezifischer Wärmekapazitäten nötig, dass der Energieaustausch nur in Form von Wärme abläuft. Volumenarbeit kann verhindert werden, indem man das Volumen des Systems während des betrachteten Prozesses konstant hält (vgl. Bombenkalorimeter Abb. 5: Aufbau eines Bombenkalorimeters, erstellt auf Grundlage von [1]Abb. 5). Vor einer Messung muss ein Kalorimeter stets kalibriert werden, da auch auf seine Bauteile Energie in Form von Wärme übertragen wird. Die mit Kalorimetern bestimmbaren spezifischen Wärmekapazitäten sind Stoffkonstanten, die angeben, wie viel Energie in Form von Wärme auf ein kg des Stoffes übertragen werden muss, um diesen um 1 °C zu erwärmen. Wasser hat eine sehr hohe spezifische Wärmekapazität.

Abschluss 1: *Durch die hohe spezifische Wärmekapazität vom Wasser ist viel Energie nötig, um Wasser zu erhitzen. Im Umkehrschluss bedeutet dies aber auch, dass viel Energie frei wird, wenn Wasser abkühlt. Die Tragweite des letzteren Effektes veranschaulichte die NASA mit ihrem 2011 veröffentlichten Projekt „Perpetual Ocean“ [5]. Meeresströmungen transportieren Wärme über den gesamten Planeten hinweg. So zum Beispiel auch der Golfstrom, der dafür sorgt, dass in Südengland Palmen wachsen und die Winter dort in der Regel schneefrei bleiben, obwohl Südengland deutlich nördlicher liegt als Deutschland.*

Hätte das Wasser also keine so hohe Wärmekapazität, so hätten die Ozeane einen deutlich kleineren Einfluss auf die Klimaregulation und wäre es in vielen Regionen der Erde deutlich kälter.

Abschluss 2: *Nach der Bestimmung der Wärmekapazität eines Schnapses mithilfe des Kaffeebecher-Kalorimeters muss ich leider gestehen, dass meine Freundin recht hatte und der Tee eine höhere spezifische Wärmekapazität hat als ein Schnaps. Folglich gibt der Tee mehr Wärme an den Körper ab als dieselbe Menge gleich warmen Schnapses.*

Quellen:

- [1] [https://en.wikipedia.org/wiki/Mechanical_equivalent_of_heat#/media/File:Joule%27s Apparatus \(Harper%27s Scan\).png](https://en.wikipedia.org/wiki/Mechanical_equivalent_of_heat#/media/File:Joule%27s_Apparatus_(Harper%27s_Scan).png), 16.02.2017
- [2] Atkins, P.W., de Paula, J., *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008
- [3] Hemminger, W., Höhne, G., *Grundlagen der Kalorimetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1979
- [4] Verändert nach http://schulen.eduhi.at/riedgym/physik/10/waerme/kapazitaet/start_kapazitaet.htm, 16.07.2020
- [5] <https://svs.gsfc.nasa.gov/3827>, 17.07.2020