

Kalorimetrische Bestimmung der Sorptionswärme

Anleitung zum Gebrauch des Kalorimeters

Report

Author(s):

Popper, Rudolf

Publication date:

1971

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006117379>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Int. Bericht HP/AC/CAL/3/1

Kalorimetrische Bestimmung der Sorptionswärme
Anleitung zum Gebrauch des Kalorimeters

R. Popper

Zürich, 14. September 1971

1 Grundprinzip der Kalorimetrie

Bei der Sättigung der Anziehungskräfte des festen Sorbens durch Sorbat-Moleküle verlieren diese einen Teil ihres Energieinhaltes, der als Sorptionswärme frei wird. Die Sorptionswärme kann man als Temperaturänderung des Kalorimeters bestimmen. Dabei wird in einem Vergleichsversuch dem Kalorimeter eine solche Wärmemenge geliefert, die der Temperaturänderung beim Hauptversuch entspricht.

2 Definitionen

Die Oberflächenschicht des Sorbens wird zusammen mit der sorbierten Schicht als eine selbständige Phase, die die Eigenschaften einer Lösung aufweist, betrachtet. Die Gleichgewichtsbedingungen sind dann zwischen dieser Phase und dem Sorbat formuliert [Kelsey und Clarke 1956].

Die thermodynamischen Größen sind durch folgende Indexe gekennzeichnet:

- Index S kennzeichnet Änderungen des Sorbent-Sorbat Aggregates,
- Index 0 kennzeichnet Funktionen des Sorbens in Abwesenheit des Sorbats,
- Index 1 kennzeichnet Funktionen der reinen Sorbat-Flüssigkeitsphase,
- Index g kennzeichnet Funktionen der reinen Sorbat-Gasphase.

Die Wärmemenge, die bei einer Sorption frei wird, ist von der sorbierten Menge n_S abhängig. Die Wärmemenge ist unterschiedlich, wenn die Sorption auf einem reinen oder mit Sorbat schon teilweise gesättigten Sorbens verläuft.

2.1 Die differentielle Sorptionswärme

Die differentielle Sorptionswärme q ist als die freigewordenen Wärmemenge, die bei einer Sorption von 1 Mol Sorbat durch einen Sorbent, der schon n_S Mol Sorbat auf 1 Gramm des Sorbens enthält, definiert.

2.2 Die integrale Sorptionswärme

Die integrale Sorptionswärme Q_{int} ist als die freigewordene Wärmemenge, die bei einer Sorption von 1 Mol Sorbat durch eine solche Menge des reinen Sorbens aufgenommen wird, dass die sorbierte Menge n_S Mol/Gramm ist (d.h. an $1/n_S$ Gramm des Sorbens) definiert.

Wenn 1 Gramm des reinen Sorbens m Gramm des Sorbats aufnimmt, ergibt sich die integrale Sorptionswärme durch folgende Gleichung [Kelsey und Clarke 1956]:

$$\Delta H_{SL} = (1 + m) \cdot H_S - H_0 - m \cdot H_L \quad (2-1)$$

H_{SL} integrale Sorptionswärme, wenn Sorbat eine Flüssigkeit ist.

$$\Delta H_{SG} = (1 + m) \cdot H_S - H_0 - m \cdot H_G \quad (2-2)$$

ΔH_{SG} integrale Sorptionswärme, wenn Sorbat ein Gas ist.

Der Zusammenhang zwischen q und Q_{int} ergibt sich durch folgende Gleichung:

$$q = \frac{dQ_{int}}{dn_S} \quad (2-3)$$

Da bei einer Adsorption die Sorptionswärme immer frei wird, weisen die Größen q und Q_{int} immer einen Minuswert auf.

2.3 Die Benetzungswärme

Die Benetzungswärme ist als die Wärmemenge, die bei einer kompletten Benetzung des Sorbens durch eine Flüssigkeit frei wird, definiert.

R. Popper: Kalorimetrische Bestimmung der Sorptionswärme

Bei der Berührung von gegenseitig nichtmischbaren Phasen nehmen die Phasen solche Form und Stellung ein, dass die freie Enthalpie ΔG einen minimalen Wert aufweist.

Die Summe von allen freien Enthalpieänderungen den Phasengrenzen und Potentialenergien sind beim Gleichgewicht minimal:

$$\Delta G = \sum_i A_i \cdot E_i + E_{POT} = 0 \quad (2-4)$$

wobei A_i die Oberfläche ist.

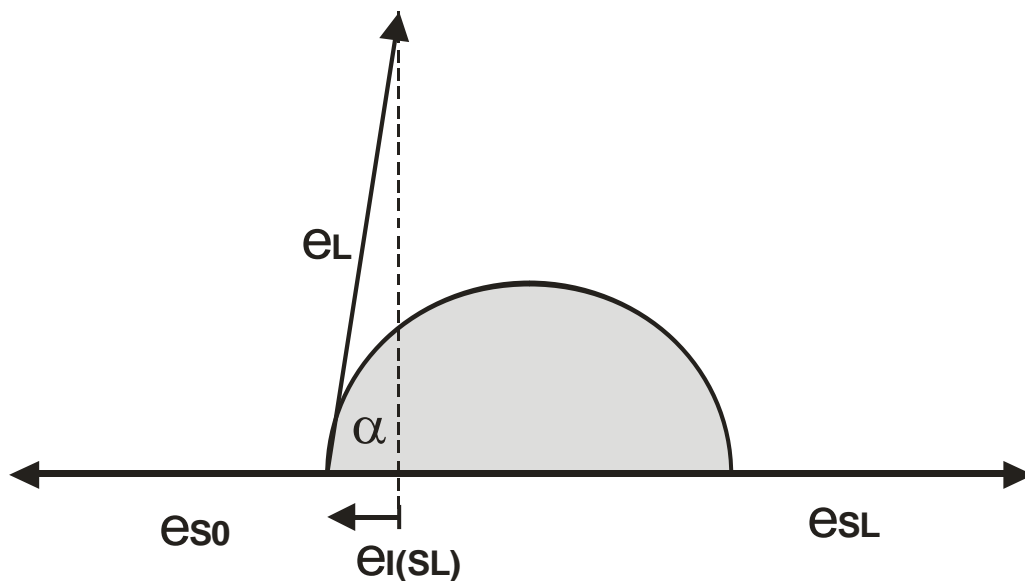
Bei Vernachlässigung der Gravitation bekommt man:

$$\Delta G = \sum_i A_i \cdot E_i = 0 \quad (2-5)$$

Bei der Benetzung eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit sind die Gleichgewichtsbedingungen folgendermassen definiert:

$$dG = E_{S0} dA_{S0} + E_L dA_L - E_{SL} dA_{SL} = 0 \quad (2-6)$$

Bei der Benetzung entsteht eine neue Oberfläche, die sich aus der Oberfläche des reinen Festkörpers und der reinen Flüssigkeit zusammensetzt.



Bezieht man die Oberflächenenergie e auf die Flächeneinheit des Systems und projiziert man die Oberflächenenergie der Flüssigkeit in die Festkörperebene gelangt man zu:

$$e_{S0} + e_L \cdot \cos \alpha - e_{SL} = 0 \quad (2-7)$$

$$e_{I(SL)} = e_L \cdot \cos \alpha \quad (2-8)$$

wobei $e_{I(SL)}$ die Benetzungsenergie und α der Randwinkel ist.

Durch Einsetzen der Gl.2-8 in die Gl.2-7 bekommt man:

$$e_{I(SL)} = e_{SL} - e_{S0} \quad (2-9)$$

Je nachdem wie sich der Randwinkel α ändert, können bei einer Benetzung eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit grundsätzlich drei Fälle auftreten:

1. $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ unvollständige Benetzung $e_{S0} < e_{SL}$
2. $90^\circ < \alpha < 180^\circ$ keine Benetzung $e_{S0} > e_{SL}$
3. $\alpha = 0^\circ$ vollständige Benetzung $e_{S0} = e_{SL} - e_L$

Durch folgende Überlegung kann man die Oberflächenenergie e durch die Enthalpie H ersetzen:

Die thermodynamische Definition der inneren Energie eines Systems ist:

$$e = h - p \cdot V \quad (2-10)$$

Für die Enthalpieänderung dh gilt:

$$dh = de + p \cdot dV + V \cdot dp \quad (2-11)$$

oder

$$h = e + p \cdot \Delta V \quad (2-12)$$

Bei Benetzung eines Festkörpers mit der Flüssigkeit ist die Volumenänderung so klein (etwa 10^{-8}cm^3), dass man das zweite Glied der Gl.2-12 vernachlässigen kann und so die Enthalpie der Oberflächenenergie bei der Benetzung gleichstellen:

$$h \approx e \quad (2-13)$$

Ähnlich, wie die Gl.2-8 gilt für die Benetzungswärme $h_{I(SL)}$ pro Sorbens-Oberflächeneinheit:

$$h_{I(SL)} = h_{SL} - h_{S0} \quad (2-14)$$

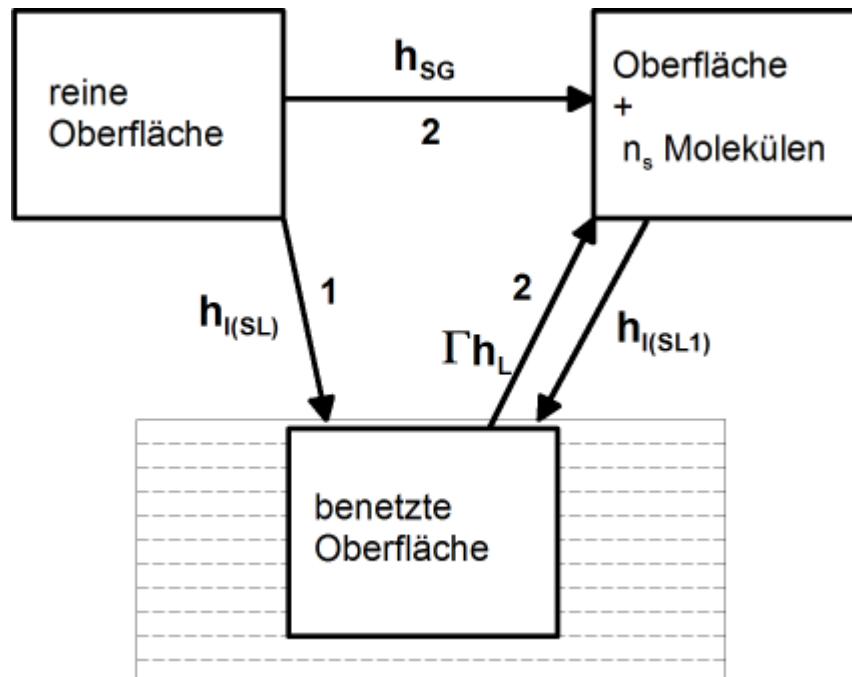
wobei

h_{SL} Enthalpie der Festkörper/Flüssigkeit-Zwischenphase,

h_{S0} Enthalpie Festkörper/Vakuum-Zwischenphase

bedeuten.

Wie man aufgrund von Benetzungswärme auf die differentielle Sorptionswärme schliessen kann ist aus dem folgenden Schema ersichtlich:



- Wobei
- 1 der erste Weg,
 - 2 der zweite Weg,
 - h_{SG} integrale Sorptionswärme,
 - $h_{I(SL1)}$ die freigewordene Wärme bei der Benetzung des Sorbenten der schon n_S Moleküle des Sorbates enthält,
 - h_L Kondensationswärme pro Molekül des Dampfes der benetzenden Flüssigkeit,
 - $\Gamma = n_S / \Sigma$ Oberflächenkonzentration des Sorbates,
 - Σ spezifische Oberfläche des Sorbenten.

Damit der zweite Weg dem ersten Weg gleich wird, müssen die adsorbierten Moleküle von der Flüssigkeit verdampft werden. Dann entspricht erst die Enthalpieänderung des ersten Weges derjenigen des zweiten Weges:

$$h_{I(SL)} = h_{SG} + h_{I(SL1)} - \Gamma \cdot h_L \quad (2-15)$$

oder

$$h_{SG} = h_{I(SL)} - h_{I(SL1)} + \Gamma \cdot h_L \quad (2-16)$$

2.4 Thermodynamik der Sorption

2.4.1 Die isosterische Sorptionswärme

Die isosterische Sorptionswärme q_{st} , bzw. die Sorptionswärme q_w , kann durch Verwendung der Clausius-Clapeyron Gleichung aus Sorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden:

$$-\frac{q_{st}}{2.3 \cdot R} = \left(\frac{\partial \log p}{\partial (1/T)} \right)_{A,ns} \quad (2-17)$$

oder

$$-\frac{q\omega}{2.3 \cdot R} = \left(\frac{\partial \log p}{\partial (1/T)} \right)_{\phi} \quad (2-18)$$

wobei R Gaskonstante,
 p Partialdruck der Gasphase,
 T Temperatur.

2.4.2 Die integrale Sorptionswärme

Die integrale Sorptionswärme kann man aus kalorimetrisch bestimmten Benetzungswärmen des vorher verschieden befeuchteten Sorbens berechnen [Kelsey und Clarke 1956, Chessick und Zettlemyer 1959].

Die Benetzungswärme wird als die Sorptionswärme - die bei der Benetzung bestimmter Menge des Sorbens, dessen Sorbatkonzentration bekannt ist - frei wird, bestimmt.

Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist die freigewordene Wärme pro Gramm des Sorbens gleich:

$$\int_0^{\text{gesättigt}} \left(\frac{\partial H_{SL}}{\partial n_S} \right)_{T,p} dn_S \quad (2-19)$$

Wenn man auch die Sorptionswärme bei Benetzung des trockenen Sorbens misst, ergibt sich die integrale Sorptionswärme für irgendeine Sorbatkonzentration durch folgende Gleichung:

$$\int_0^{n_S} \left(\frac{\partial \Delta H_{SL}}{\partial n_S} \right)_{T,p} dn_S = \int_0^{\text{gesättigt}} \left(\frac{\partial \Delta H_{SL}}{\partial n_S} \right)_{T,p} dn_S - \int_{n_S}^{\text{gesättigt}} \left(\frac{\partial \Delta H_{SL}}{\partial n_S} \right)_{T,p} dn_S \quad (2-20)$$

Diese Gleichung gilt unter der Bedingung, dass die Benetzungswärme von dem Weg, auf dem man die vollständige Benetzung erreicht, unabhängig ist.

Der Zusammenhang zwischen integraler Benetzungswärme und isosterischer Sorptionswärme ergibt sich durch folgende Gleichung:

$$\int_0^{\text{gesättigt}} \left(\frac{\partial \Delta H_{SL}}{\partial n_S} \right)_{T,p} dn_S - \int_{n_S}^{\text{gesättigt}} \left(\frac{\partial \Delta H_{SL}}{\partial n_S} \right)_{T,p} dn_S = \int_0^{\Gamma} q_{st} d\Gamma - \Gamma \cdot \Delta H_L \quad (2-21)$$

Wobei Γ Oberflächenkonzentration ($\Gamma = n_S / \Sigma$),
 Σ spezifische Oberfläche des Sorbens,
 ΔH_L Kondensationswärme.

3 Kalorimetrische Vorrichtung

Die ganze kalorimetrische Vorrichtung setzt sich aus zwei Grundeinheiten zusammen:

1. Die kalorimetrische Einheit (Abb. 3-1 und 3-4)
 - a. Reaktionsgefäß
 - b. Thermostat
 - c. Rührereinrichtung
 - d. Probenbehälter
 - e. Vorrichtung für Erzeugung und Messung des benötigten relativen Dampfdruckes.
2. Die elektrische Ausrüstung (Abb. 3-2 und 3-3)
 - a. Temperaturfühler (Thermistor)
 - b. Temperaturmessgerät
 - c. Akkumulator
 - d. Elektronischer Kompensationsschreiber
 - e. Kalibrationsheizung
 - f. Elektrische Schaltuhr
 - g. Gleichspannungspotentiometer
 - h. Spiegelgalvanometer
 - i. Rührwerk

3.1 Das eigentliche Flüssigkeitskalorimeter

Das Flüssigkeitskalorimeter setzt sich aus einem versilberten Deward-Gefäß (A) mit Inhalt 500 ml und einem dazupassenden Deckel, in dessen Schliffen ein Thermistor (B), ein Probenbehälter (C) und eine Kalibrationsheizung (D) eingelassen sind, zusammen. Zusätzlich befindet sich am Deckel des Reaktionsgefäßes ein quecksilberschlossener Durchgang für einen Rührwerk (E). Der Probenbehälter ist mit einem Kolben (F), in dem sich eine Salzlösung (bzw. Phosphorpentoxid) zur Erzeugung des benötigten relativen Dampfdruckes befindet, sowie einem Oelmanometer (G) mit einem Kolben (I) für ein Trocknungsmittel, gekoppelt. Diese sind an die gleiche Vakuumleitung angeschlossen. Die Messung des Ölstandes in den Manometersäulen wird durch ein Messmikroskop (K) von 0.002 mm Ablesegenauigkeit durchgeführt. Die Vorrichtung ist in ein Thermostatbad (H) von ca. 75 l Inhalt eingetaucht.

Der Thermostat (TH) ist mit einem Kontaktthermometer, einem Rührwerk, einem elektrischen Heizer und einer Kühlung ausgerüstet.

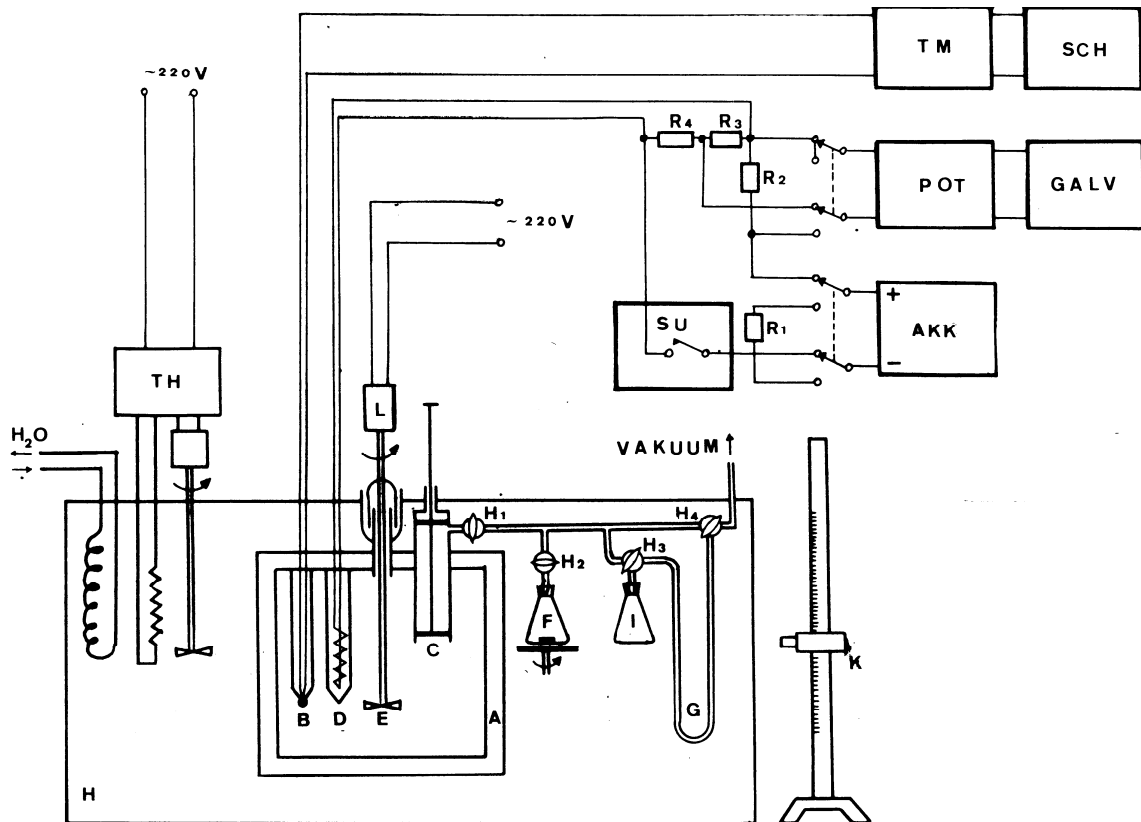


Abbildung 3-1: Schema des kalorimetrischen Systems.

3.1.1 Probenbehälter

Der Probenbehälter (Abb. 3-4) setzt sich aus einem Glasmantel (GM) von ca. 12 mm Innendurchmesser und einem verschiebbaren Teflonkolben (K) mit Führungsstab (FS) zusammen. Die drei Teflonkolben sind mittels O-Ringen (OR) versehen um diese im Glasmantel abzudichten. Dieser Probenbehälter ist mittels Vakuumbahn (VH) über Salzlösung und Oelmanometer an eine Vakuumleitung (VL) angeschlossen. Der Probenbehälter lässt sich mittels Normalschliff (NS) am Kalorimeterdeckel ansetzen.

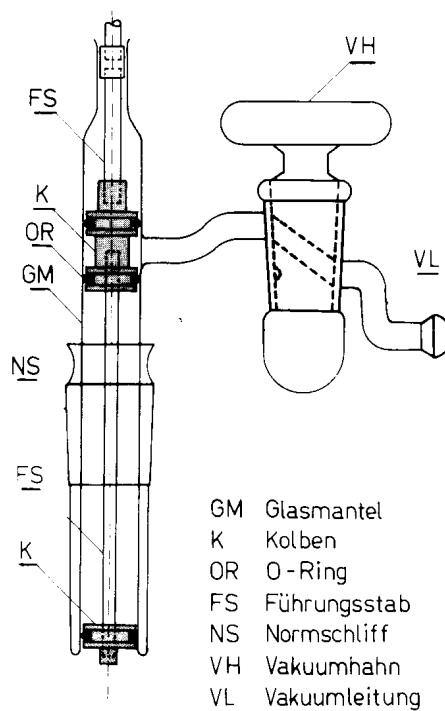


Abbildung 3-4: Probenbehälter des Flüssigkeitskalorimeters.

3.2 Die elektrische Ausrüstung

Die elektrische Ausrüstung (Abb. 3-6) setzt sich grundsätzlich aus zwei Gruppen zusammen:

- a. Ausrüstung für Temperaturmessung (Abb. 3-2)
- b. Ausrüstung für die Eichung des kalorimetrischen Systems (Abb. 3-3).

Diese zwei Gruppen sind für die kalorimetrischen Messungen funktionsmäßig miteinander eng verbunden.

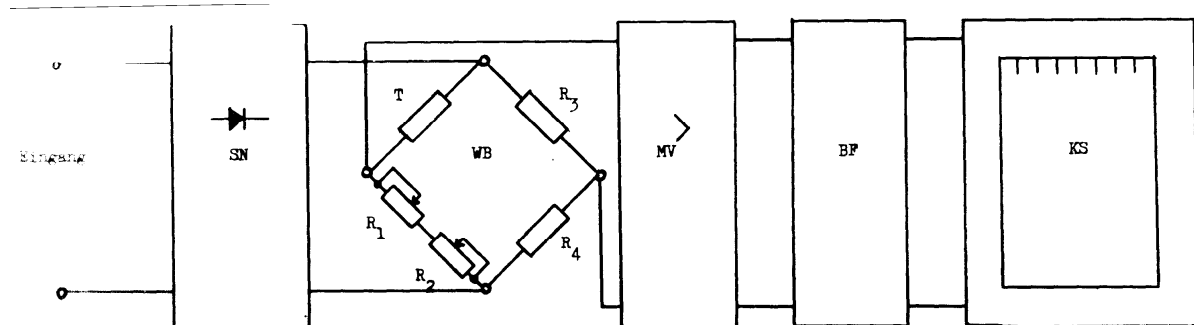


Abbildung 3-2: Blockschema der Temperaturmessausrüstung.

Legende: SN-stabilisierter Netzteil, WB-Widerstandsmessbrücke, R1-Widerstand für Grobeinstellung, R2-Widerstand für Feineinstellung, R3,R4-Standardwiderstand, T-Thermistor, MV-Messverstärker, BF- Brummfilter, KS-Kompensationsschreiber.

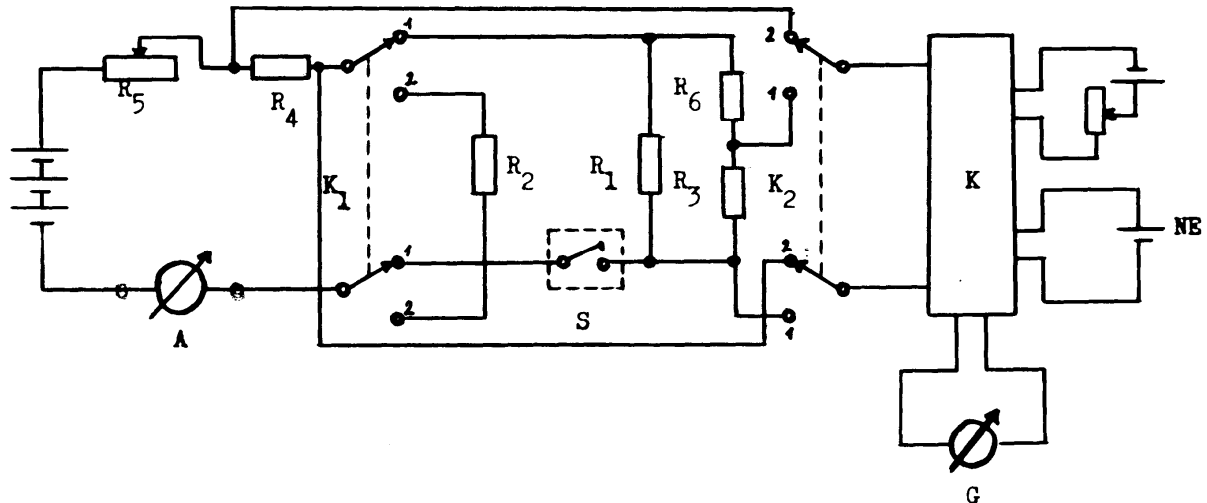


Abbildung 3-3: Schaltschema der Kalibrationseinheit.

Legende: R1-Heizwiderstand (45 Ω), R2-Balastwiderstand (45 Ω), R3 (800 Ω), R4 (4 Ω), R6 (220 Ω)-Normalwiderstand, R5 (0-250 Ω + Stufenschalter)-Widerstand zur Grobregulierung des Heizstromes, K1-Umschalter vom Heizwiderstand auf Ballastwiderstand, K2-Messumschalter Spannung/Stromstärke. K-Kompensationspotentiometer, NE-Normalelement, B-Batterie, A-Amperemeter zur Grobregulierung des Heizstromes, S-Schaltuhr.

3.2.1 Ausrüstung für Temperaturmessung

3.2.1.1 Thermistor

Als Temperaturmessfühler wird ein Präzisions-Thermistor von 3 k Ω bei 25 $^{\circ}\text{C}$ (W.C.Heraeus GmbH, Hanau BRD) verwendet. Dieser Thermistor besteht aus einem mit Araldit überzogenen Halbleiter-Kügelchen von ca. 2.5 mm Durchmesser mit Platin-Anschlussdrähten. Widerstandsänderungen dieses Thermistors infolge von Temperaturänderungen sind aus Abb. 5-4 ersichtlich. Der Thermistor ist als veränderlicher Widerstand der Widerstandsmessbrücke, über Messverstärker und Brummfilter an einen elektronischen Kompensationsschreiber angeschlossen.

3.2.1.2 Elektronisches Temperaturmessgerät

Zur Messung von Temperaturänderungen wird ein elektronisches Temperaturmessgerät (Knauer GmbH, Berlin, BRD) verwendet. Das Gerät besteht aus einer modifizierten Wheatstoneschen Messbrücke, einem Transistor-Messverstärker (Rauschen kleiner als 0.1 μV ; Empfindlichkeit umschaltbar im Verhältnis 1:2:4:8:16:32:64:128) und einem Brummfilter. Das Temperaturmessgerät ist an einen Kompensationsschreiber geschaltet. Die genauen Widerstandswerte des Widerstandsstufenschalters für Grobgleich sind in Tabelle 3-1 angegeben. Jeder Teilstrich des 10-Gang-Wendelpotentiometers entspricht 2 Ohm ($\pm 0.1\%$).

Tabelle 3-1: Widerstandswerte des Stufenschalters (Temperaturmessgerät Knauer GmbH, Berlin, BRD, Nr.710146)

Stufenschalter Position Nr.	Widerstand R (kOhm)
2	1.844
3	3.705
4	5.565
5	7.428
6	9.292
7	11.148
8	13.009
9	14.875
10	16.742
11	18.612
12	20.470

3.2.1.3 Kompensationsschreiber

Der Sechskanal-Kompensationsschreiber PR 3500 (Philips AG, Holland) mit relais-umschaltbarer Messbereicheinheit 0-100 mV (Eingangswiderstand grösser als 1000 MOhm) mit 8 Papiervorschubgeschwindigkeiten und 4 Punktfolgezeiten, dient zur Registrierung der Temperatur/Zeit-Kurve.

3.2.2 Die Kalibrationsausrüstung

Der Wärmewert des Kalorimeters wird durch elektrische Eichung bestimmt. Das Verfahren der elektrischen Kalibrierung besteht darin, dass man bei konstanter Spannung einen konstanten Gleichstrom während einer bestimmten Zeit durch das Kalorimeter schickt. Zu einer solchen elektrischen Anordnung gehören: der elektrische Heizwiderstand, das Instrument zur Zeitmessung, die konstante Stromquelle und die Einrichtung zur Messung der elektrischen Energie.

Die Schaltung ist aus Abb. 3-3 ersichtlich. Die Strom- und Spannungsmessung wird mit einem Kompensator (K) durchgeführt. Die Stromstärke wird als der Spannungsabfall an dem mit dem Heizer (R_1) in Serie liegenden Normalwiderstand (R_4) bestimmt. Die Spannung wird an dem mit dem Heizer parallelgeschalteten Spannungsteiler (R_3+R_6) gemessen.

3.2.2.1 Kalibrationsheizer

Die Kalibrationsheizung setzt sich aus einer Widerstandsspirale aus Nikrothaldraht 80 (Kanthal AG, Hallstahammar, Schweden) vom Gesamtwiderstand 45 Ohm, deren Anschlussdrähte in einem Glasbügel

mit Araldit eingegossen sind und einem Aussenschliff zum Einstecken in den Kalorimeterdeckel, zusammen.

3.2.2.2 *Elektrische Schaltuhr*

Für Ein- und Ausschalten des Heizstromes ist eine elektrische Schaltuhr mit stufenloser Einstellmöglichkeit von 0 bis 60 sec (Belastbarkeit 10 A) eingebaut.

3.2.2.3 *Kompensations- d.c. Potentiometer*

Zur Messung der Spannung und Stromstärke beim Kalibrationsvorgang ist ein Kompensationspotentiometer (Pye Unicam, Cambridge, England) mit eingebauter gesättigter Weastone-Zelle und einem eigenen Akkumulator für den Messbereich 0-1.8 V (Auflösung $10\mu\text{V}$, Genauigkeit $\pm 0.1\%$, Innenwiderstand 250 Ohm/V) geschaltet.

3.2.2.4 *Spiegelgalvanometer*

Als Null-Indikator zum d.c. Potentiometer dient ein Spiegelgalvanometer Scalamp Modell 7892/S (Pye Unicam, Cambridge, England) vom Widerstand 90 Ohm und einer Empfindlichkeit von $0.79\text{ mm}/\mu\text{V}$.

3.2.2.5 *Rührwerk*

Um die Umwälzung der Kalorimeterflüssigkeit konstant zu halten, ist ein Propellerrührer (Rühromag, Zürich, Schweiz) mit stufenloser Einstellmöglichkeit von 200-2000 U/min (Leistung 20 W) mit einem Glasrührer eingebaut.

3.2.2.6 *Akkumulator (Batterie)*

Als Stromquelle für die Kalibrationsschaltung wird ein Bleiakkumulator (12 V, 48 Ah) verwendet. Die Belastung dieser Stromquelle darf, um einen Spannungsabfall zu vermeiden, nur 0.1 A pro Zelle betragen. Vor dem Einschalten des Kalorimeterheizers muss diese Batterie einige Zeit über einen gleich grossen Ballastwiderstand entladen werden, wodurch man einen konstanten Heizstrom für das Kalorimeter erhält.

4 Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes

4.1 Isothermales Kalorimeter

Für schnellverlaufende Wärmeprozesse kann man das beschriebene Kalorimeter als ein isothermales betrachten. In diesem Fall ist die erzeugte Wärmemenge Q gleich:

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (4-1)$$

C Wärmekapazität des Gefäßes,
 ΔT Temperaturänderung.

Wenn der Ausschlag des Messgerätes Δx der Temperaturänderung ΔT proportional ist gilt:

$$\Delta x = g \cdot \Delta T \quad (4-2)$$

Aus den Gl. 4-1 und 4-2 ergibt sich für die erzeugte Wärmemenge Q die Gleichung:

$$Q = \frac{C}{g} \cdot \Delta x \quad (4-3)$$

Die Konstante C/g wird durch Kalibration mittels der Jouschen Wärme bestimmt. Fließt ein elektrischer Strom durch einen Leiter, so wird in ihm Wärme erzeugt. Die erzeugte Wärme erfolgt nach der Gleichung:

$$Q = U \cdot I \cdot t \cdot 0.239 \quad (4-4)$$

Wobei Q Jousche Wärme (cal),
 U Spannung (V)
 I Stromstärke (A)
 t Zeit (sec).

Man liefert dem Gefäß mittels Kalibrationsheizung eine bestimmte Wärmemenge Q und misst den Ausschlag Δx .

4.2 Anisothermales Kalorimeter

Im unserer Konstruktion ist der Mantel des Kalorimeters evakuiert, aber der Wärmeübergang zwischen dem Kalorimeter und dem Thermostat ist nicht vollständig verhindert, sodass für langsamverlaufende Wärmeprozesse das Kalorimeter als ein anisothermales funktioniert. Für die

anisotheimalen Bedingungen muss man eine Korrektur des Wärmeaustausches mit der Umgebung bestimmen [Smith und Ford 1965, Beebe und Dell 1955].

Die mit der Geschwindigkeit dQ/dt erzeugte Wärme geht durch den Mantel auf den Thermostat über mit der Geschwindigkeit:

$$\frac{dQ}{dt} = k \cdot \Delta T + C \cdot \frac{dT}{dt} \quad (4-5)$$

Wobei

C	Wärmekapazität des Gefässes,
k	Geschwindigkeit der Abkühlung,
$k \cdot DT$	Durch Abkühlung abgeleitete Wärmemenge,
$C \cdot dT/dt$	Die im Gefäss gebliebene Wärmemenge.

Durch integrieren der Gl.4-5 bei Anwendung der Gl.4-2 in Grenzen $t=0$ bis $t=t$, ergibt sich:

$$Q = \frac{k}{g} \int_0^t \Delta x \cdot dt + \frac{C}{g} \int_0^t \Delta x \cdot dt \quad (4-6)$$

Die Berechnung von Q kann man auf zwei Arten durchführen:

- Man wartet bis die Wärme nach der Beendigung des Prozesses wieder den ursprünglichen Wert erreicht hat (d.h. das zweite Glied der Gl.4-6 wird gleich 0) und Q ergibt sich aus der Fläche unterhalb der Kurve $\Delta x, t$.
- Die vollständige Abkühlung des Gefässes wird nicht abgewartet. Man stellt den adiabatischen Verlauf des Kalorimeters Δx_{ad} dar; d.h. zum wirklichen Ausschlag Δx wird eine Korrektur für die Wärmeableitung aus dem Gefäss zugezählt:

$$\Delta x_{ad} = \Delta x + \frac{k}{C} \int_0^t \Delta x \cdot dt \quad (4-7)$$

Oder auch.

$$Q = C \cdot \Delta T = \frac{C}{g} \cdot \Delta x_{ad} \quad (4-8)$$

Die gesuchte Wärme Q ergibt sich durch folgende Gleichung:

$$Q = \frac{C}{g} (\Delta x_{ad})_{max}$$

$(\Delta x_{ad})_{max}$ ist die maximale, mit der Zeit nicht mehr veränderliche Grösse des berechneten Ausschlages auf der adiabatischen Kurve, die der erzeugten Wärme entspricht.

Der Wert des Integrals in Gl.4-7 wird planimetrisch, als die Fläche unterhalb der gemessenen Kurve zwischen den Grenzen 0 und t , bestimmt. Die Konstante k/C ist dem Minuswert der Neigung der Geraden,

nach Beendigung der Wärmeerzeugung, im Koordinatensystem $\log \Delta t$, t , gleich (d.h. bei Abkühlung des Gefässes $dx/dt = -k/C x$).

Die Grösse $(\Delta X_{ad})_{\max}$ kann man in kurzer Zeit aber weniger genau durch Extrapolation des linearisierten Kühlungsverlaufes auf die Hälfte der Zeit zwischen Beginn des Temperaturanstieges und der maximaler Temperatur des Gefässes, zurückbestimmen.

Schliesslich kann man den exponentialen Kühlungsverlauf bis $t=0$ zurück extrapolieren, um den Wert $(\Delta X_{ad})_{\max}$ zu erreichen.

Für die Wärmebestimmung Q muss man die Konstante k/g (Fall a) kennen. Für den Fall b müssen die Konstanten k/C und C/g bekannt sein. Diese Werte werden durch Kalibration mittels Joulescher Wärme durch Anwendung:

- a. Stationären Methode,
- b. Puls-Methode

bestimmt.

4.2.1 Stationäre Methode

Man liefert dem Gefäss solange eine bestimmte Wärmeleistung dQ/dt bis eine konstante Temperatur erreicht ist. Diese Temperatur ist um ΔT grösser als die in der Umgebung des Gefässes:

$$\frac{dQ}{dt} = k \cdot \Delta T + C \cdot \frac{dT}{dt} \quad (4-9)$$

Wenn $dT/dt=0$

$$\frac{dQ}{dt} = k \cdot \Delta T = \frac{k}{g} \cdot \Delta x \quad (4-10)$$

Aus dem Ausschlag Δx , wird die Grösse k/g ermittelt. Aus dem linearisierten Kühlungsverlauf (nach dem Ausschalten des Kalibrationsstromes) erreicht man die Konstante C/k . Aus dieser Konstante wird die Grösse $C/g = k/g \cdot C/k$ berechnet.

4.2.2 Puls-Methode

Der Kalibrationsstrom wird ausgeschaltet, bevor das Temperaturgleichgewicht erreicht ist. Aus dem Verlauf Δx , t wird die adiabatische Kurve:

$$\Delta X_{ad} = \Delta x + \frac{k}{C} \int_0^t \Delta x \cdot dt \quad (4-11)$$

dargestellt. Aus der auf diese Art bestimmten Grösse $(\Delta X_{ad})_{\max}$ wird die Konstante C/g berechnet:

$$Q = \frac{C}{g} \cdot (\Delta X_{ad})_{\max} \quad (4-12)$$

4.3 Auswertung der Temperatur/Zeit-Kurven

Ein jeder kalorimetrischer Vorgang wird in eine Vor-, Haupt- und Nachperiode eingeteilt.

4.3.1 Graphische Auswertung

Bei der graphischen Auswertung geht man so vor, dass man die der Vor- und Nachperiode entsprechenden Geraden in den Bereich der Hauptperiode extrapoliert.

Der senkrechte Abschnitt der beiden extrapolierten Kurven ergibt zu dem Zeitpunkt t_x die gesuchte Temperaturdifferenz $\Delta T_x = T_3 - T_2$, die der entstehenden Wärmemenge direkt proportional ist, wenn die beiden Flächenstücke A und B gleich gross sind.

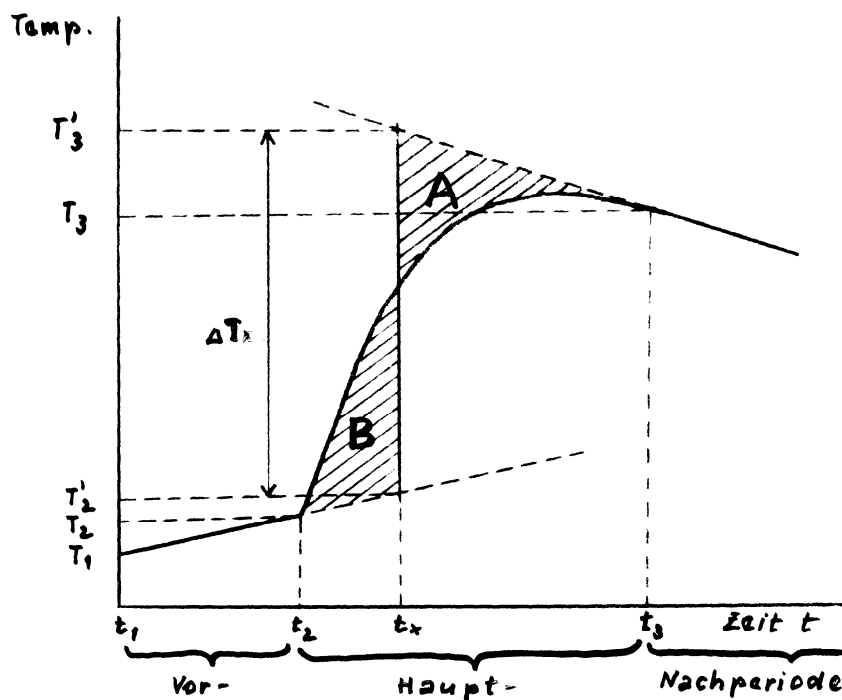


Abbildung 4-1: Schema der graphischen Auswertung.

4.3.2 Mathematische Auswertung

Für die mathematische Auswertung zur Berechnung des gesuchten Temperaturanstieges ΔT_x verwendet man die Gleichung:

$$\frac{dT}{dt} = k \cdot (T_0 - T) \quad (4-13)$$

dT/dt ist die Änderungsgeschwindigkeit der Temperatur T mit der Zeit t . Sie ist proportional der in jedem Zeitpunkt herrschenden Temperaturdifferenz $(T_0 - T)$, wobei T_0 die Umgebung bedeutet.

Durch Integration der Gl.4-13 erhält man für die Vorperiode:

R. Popper: Kalorimetrische Bestimmung der Sorptionswärme

$$T_v(t_x) = T_2 + k \int_{t_2}^{t_x} [T_0 - T_v(t)] \cdot dt \quad (4-14)$$

Wobei $T_v(t)$ die Temperatur/Zeit-Funktion innerhalb der Vorperiode ist und $T_v(t_x)$ der Funktionswert $T_v(t)$ nach der Extrapolation auf t_x .

Für die Nachperiode gilt:

$$T_n(t_x) = T_3 - k \int_{t_x}^{t_3} [T_0 - T_n(t)] \cdot dt \quad (4-15)$$

Daraus ergibt sich der gesuchte Temperaturanstieg ΔT_x als Differenz von $T_n(t_x)$ und $T_v(t_x)$:

$$\Delta T_x = T_n(t_x) - T_v(t_x) = T_3 - T_2 + k \left\{ \int_{t_v}^{t_x} T_v(t) \cdot dt + \int_{t_x}^{t_3} T_n(t) \cdot dt \right\} - kT_0(t_3 - t_2) \quad (4-16)$$

Die durch die Extrapolation verursachten Fehler kompensieren sich gerade, wenn die beiden Flächen A und B die gleiche Grösse haben. Diese Voraussetzung ergibt folgende Bedingungsgleichung für t_x :

$$\int_{t_2}^{t_x} T_h(t) \cdot dt - \int_{t_2}^{t_x} T_v(t) \cdot dt = \int_{t_x}^{t_3} T_n(t) \cdot dt - \int_{t_x}^{t_3} T_h(t) \cdot dt$$

bzw.

$$\int_{t_2}^{t_x} T_h(t) \cdot dt = \int_{t_2}^{t_x} T_v(t) \cdot dt + \int_{t_x}^{t_3} T_n(t) \cdot dt \quad (4-17)$$

wobei $T_h(t)$ eine Funktion darstellt, die durch den ausgelösten Prozess bedingt ist.

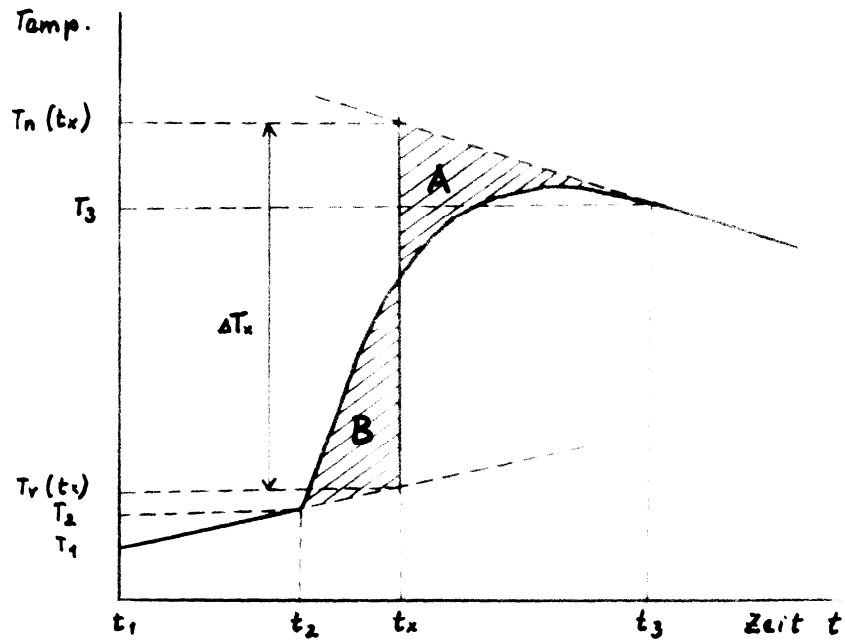


Abbildung 4-2: Schema der mathematischen Auswertung.

Durch Einsetzen der Gl.4-17 in Gl.4-16 ergibt sich:

$$\Delta T_x = T_3 - T_2 + k \cdot \left\{ \int_{t_2}^{t_3} T_h(t) \cdot dt - T_0(t_3 - t_2) \right\} \quad (4-18)$$

Führt man zur Abkürzung den Mittelwert

$$\bar{T}_h \equiv \frac{1}{t_3 - t_2} \int_{t_2}^{t_3} T_h(t) \cdot dt$$

ein, so erhält man

$$\Delta T_x = T_3 - T_2 - (t_3 - t_2) \cdot k \cdot (T_0 - \bar{T}_h) \quad (4-19)$$

Den Mittelwert des Integrals \bar{T}_h erhält man durch graphische Integration.

5 Arbeitsvorgang

Das Reaktionsgefäß *A* wird mit 250 ml dest. Wasser gefüllt und nach Abb. 3-1 zusammengestellt. Die Rührgeschwindigkeit wird mittels Rührwerkpotentiometer auf Position 2 eingestellt. Die Holzprobe wird in den vorher abgewogenen Probenbehälter *C* gebracht und an die Vakuumleitung angeschlossen. Den Glaskolben *F* füllt man mit Phosphor-pentoxid und die ganze kalorimetrische Einheit taucht man in das Thermostatbad ein. Mittels Thermostat wird das ganze System auf eine bestimmte Temperatur eingestellt.

Bei geöffneten Hahnen H_1 , H_2 und H_3 wird der Probenbehälter mit der Probe solange evakuiert, bis das Gleichgewicht erreicht wird. Um die Einwäge der konditionierten Holzprobe zu bestimmen, wird der Probenbehälter herausgenommen und abgewogen. Der Probenbehälter wird dann wieder in das Reaktionsgefäß eingesetzt und temperiert.

Das Temperaturmessgerät Abb. 3-2 wird eingeschaltet und mittels Widerstandsstufenschalter R_1 und 10-Gang-Wendelpotentiometer R_2 bei bestimmter Empfindlichkeitsstufe ein Wert zwischen 90 und 100 an der Spiegelskala des Messinstrumentes eingestellt.

Der Schreiber wird eingeschaltet und eine bestimmte Papiervorschubgeschwindigkeit und Punktfolgezeit eingestellt.

Wenn die Temperatur konstant bleibt, beginnt man mit der Wärmekapazitätsbestimmung des kalorimetrischen Systems.

Mittels Potentiometer R_5 (Abb. 3-3) stellt man den benötigten Heizstrom ein (der genaue Widerstandswert wird mittels wheatstonescher Messbrücke bestimmt). Um einen konstanten Heizstrom für das Kalorimeter zu erhalten, wird vor dem Einschalten des Kalorimeter-Heizers die Batterie einige Zeit über den Ballastwiderstand R_2 entladen (Umschalter K_1 in der Position 2). Man stellt die erforderliche Zeit an der Schaltuhr *S* ein. Für die Wärmekapazitätsbestimmung sind folgende Prinzipien zu beachten:

1. Die Wärmemenge bei der Kalibrierung soll der Wärmemenge beim Hauptversuch entsprechen,
2. Die Kalibrationszeit soll der Reaktionszeit entsprechen.

Die Strom- und Spannungsmessung wird mit dem Kompensator *K* durchgeführt. Die Stromstärke wird als Spannungsabfall U_2 an dem mit dem Heizer R_1 in Serie geschalteten Widerstand R_4 bestimmt (Umschalter K_1 in der Position 1, Umschalter K_2 in der Position 2). Die Spannung wird an dem mit dem Heizer parallelgeschalteten Spannungsteiler (R_3+R_6) gemessen (Umschalter K_1 in der Position 1, Umschalter K_2 in der Position 1). Die genauen Widerstandswerte der R_1 , R_5 und R_6 sind in Abb. 3-3 angegeben.

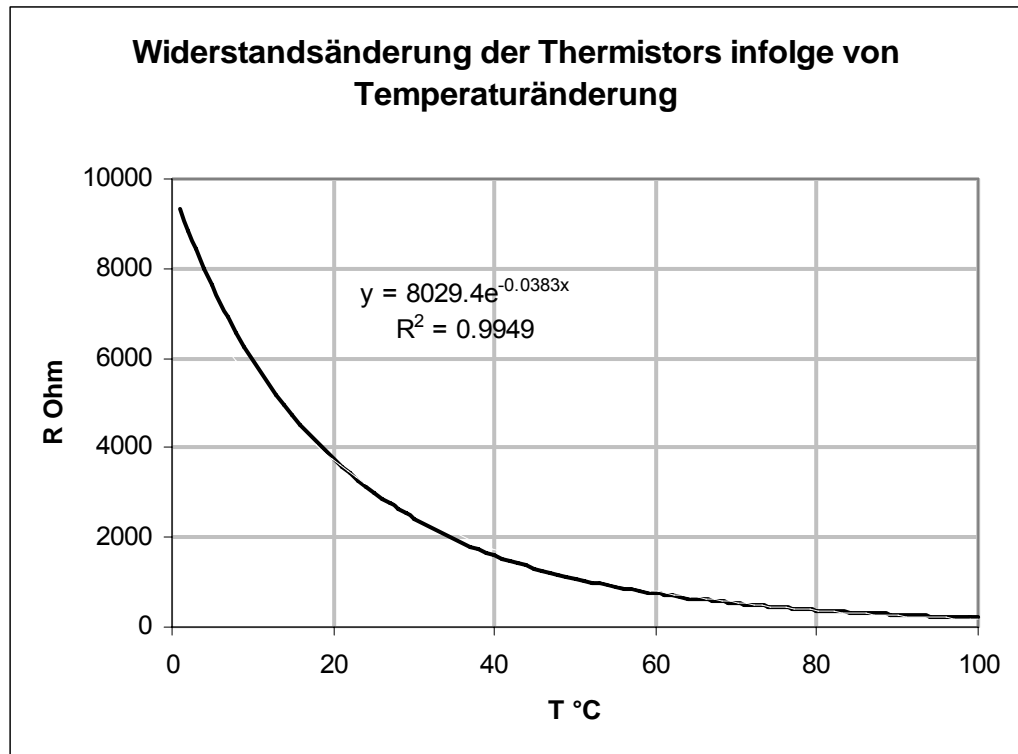


Abbildung 5-4: Widerstandsänderung des Präzisionsthermistors infolge Temperaturänderung.

Die Widerstandswerte R_3 und R_4 werden so gewählt, dass der Messbereich des Kompensators bei der Strom- und Spannungsmessung gleich bleibt.

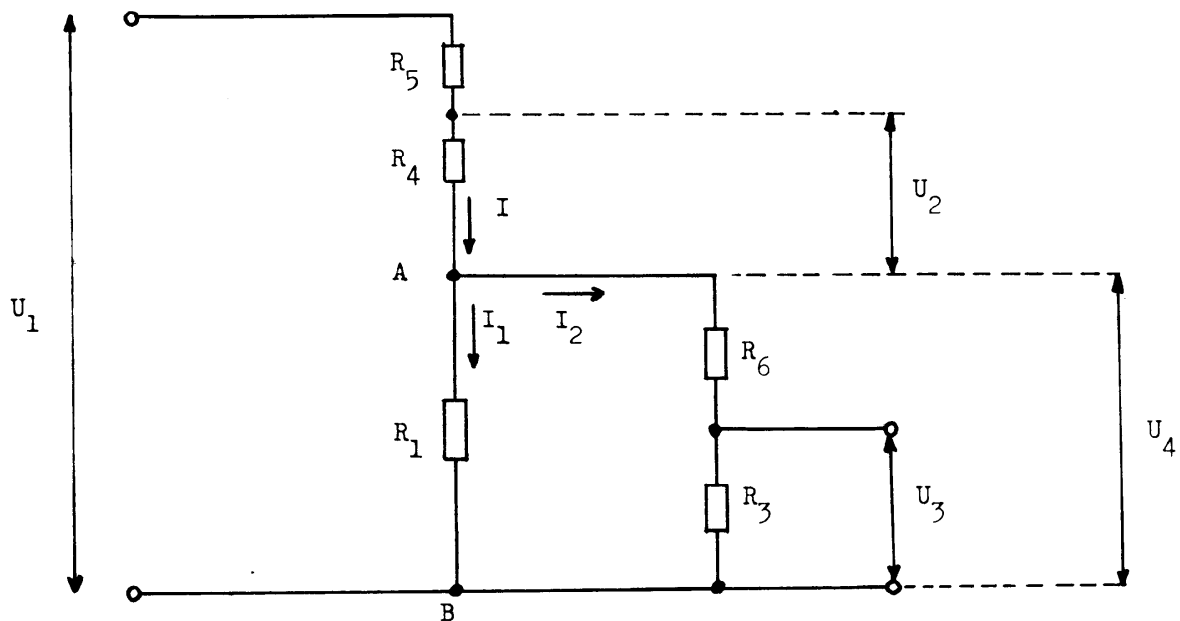


Abbildung 5-5: Ersatzschaltung der Kalibrationseinheit.

Aus der Ersatzschaltung der Kalibrationseinheit (Abb.5-5) ist ersichtlich, dass aus dem gemessenen Wert der Stromstärke J die korrigierte Stromstärke J_1 zu berechnen ist (d.h. der wirkliche Strom, der durch den Heizwiderstand R_1 fließt). Der Gesamtstrom, der in den Knoten A fließt ist gleich:

$$I = \frac{U_1}{R_5 + R_4 + \frac{R_1 \cdot (R_6 + R_3)}{R_1 + R_6 + R_3}} \quad (5-1)$$

Der Strom J_1 , der aus dem Knoten A durch den Widerstand R_1 fließt ist gleich:

$$J_1 = J - J_2 \quad (5-2)$$

Die Spannung U_4 zwischen den Knoten A und B ergibt sich aus der Gleichung:

$$U_4 = J_1 \cdot R_1 \quad (5-3)$$

oder auch

$$U_4 = I_2 \cdot (R_6 + R_3) = I \cdot (R_6 + R_3) - I_1 \cdot (R_6 + R_3) \quad (5-4)$$

Aus Gl.5-2 und Gl.5-3 ergibt sich die Grösse der Stromstärke J_1 am Widerstand R_1 :

$$I_1 = I \frac{R_6 + R_3}{R_1 + R_6 + R_3} \quad (5-5)$$

Da der Spannungsabfall U_2 am Widerstand R_4 durch folgende Gleichung gegeben ist

$$U_2 = J \cdot R_4 \quad (5-6)$$

wird der Strom J_1 der durch den Widerstand R_1 fließt:

$$I_1 = \frac{U_2}{R_4} \cdot \frac{R_6 + R_3}{R_1 + R_6 + R_3} \quad (5-7)$$

Aus dem gemessenen Spannungswert U_3 wird der Spannungsabfall U_4 am Heizwert R_1 durch folgende Gleichung berechnet:

$$U_4 = U_3 \cdot \frac{R_6 + R_3}{R_3} \quad (5-8)$$

Aus der Temperatur/Zeit-Eichkurve wird dann die Wärmekapazität des Gefässes laut Absatz 4 bestimmt.

Wenn die Temperatur wieder konstant bleibt, beginnt man mit der Wärmekapazitätsmessung der Holzprobe. Mittels Führungsschneide des Probenbehälters wird die Probe in das Reaktionsgefäss hineingebracht und die Temperatur/Zeit-Kurve am Schreiber registriert.

Der gleiche Vorgang wird mit einer auf bestimmten relativen Dampfdruck vorkonditionierten Holzprobe vorgenommen. Dabei wird anstelle von Phosphorpentoxid eine bestimmte gesättigte Salzlösung in den Glaskolben F (Abb. 3-1) eingefüllt und das Gleichgewicht abgewartet. Mittels Oelmanometer G und Kathetometer K wird der relative Dampfdruck kontrolliert.

Die integrale Sorptionswärme wird dann gemäss der in Absatz 2.4.2 beschriebenen Methode ausgewertet.

Ein Beispiel der Wärmekapazitäts- und Abkühlungskonstantenbestimmung des Reaktionsgefäßes, sowie die statistische Auswertung der Messungen bei verschiedenen Wärmemengen Q und Empfindlichkeitsstufen E des Temperaturmessgerätes sind aus Abb. 5-6 und 5-7 ersichtlich.

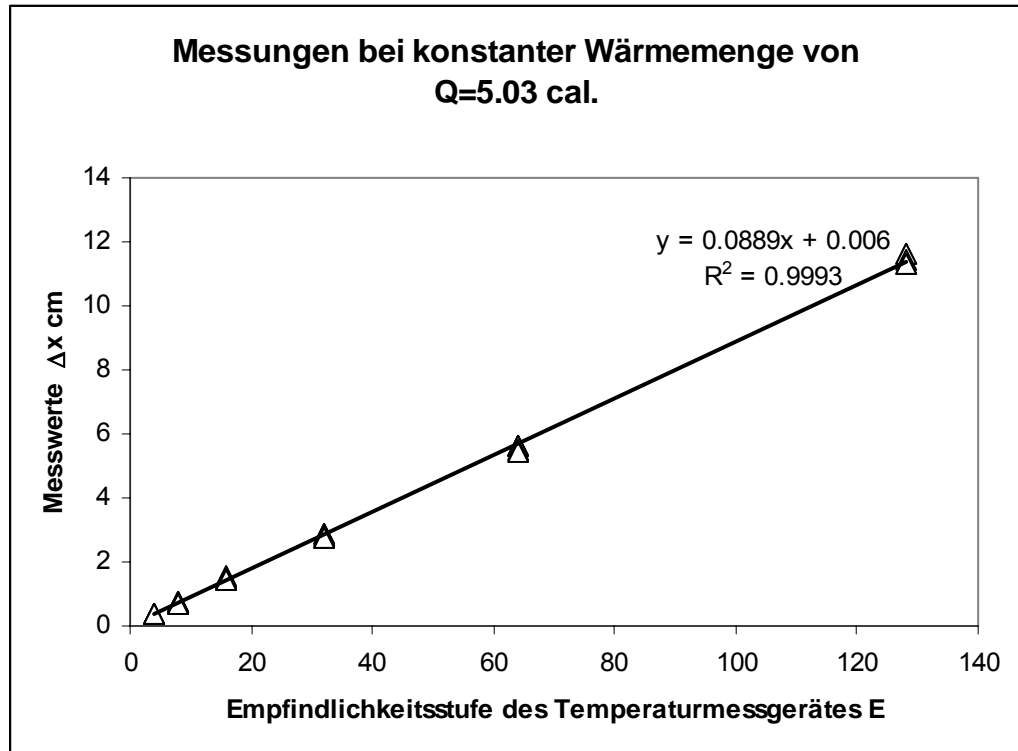


Abbildung 5-6: Messungen Δx bei konstanter Wärmemenge $Q=5.03$ cal und variabler Empfindlichkeitsstufen E des Temperaturmessgerätes.

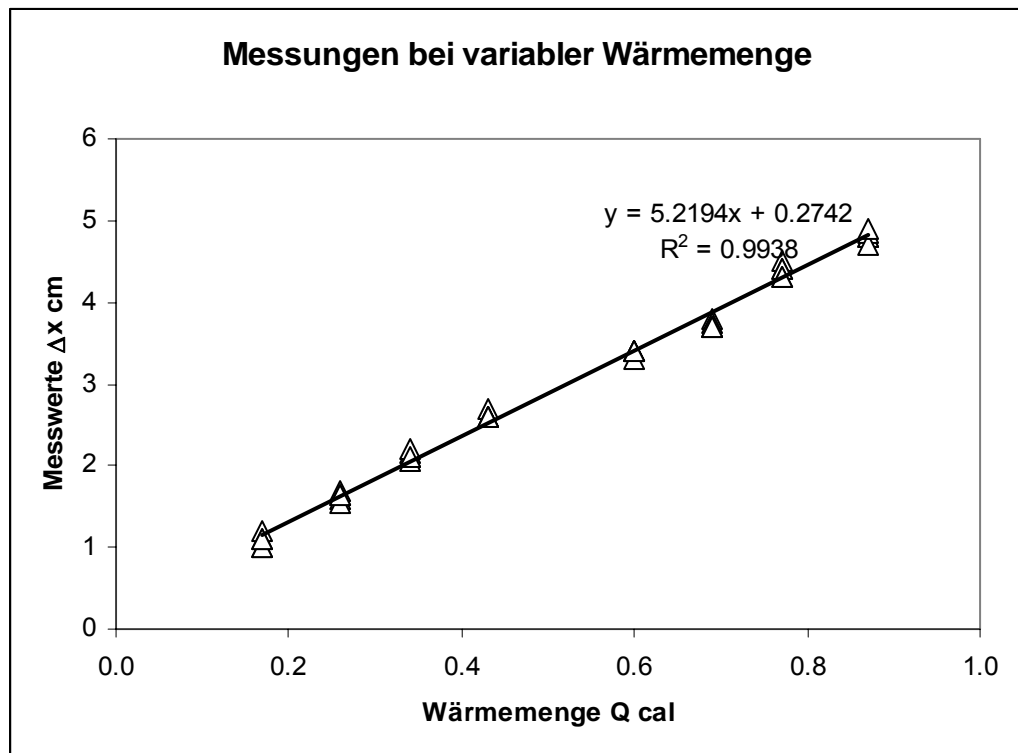


Abbildung 5-7: Messungen bei variabler Wärmemenge Q und maximaler Empfindlichkeitsstufe E des Temperaturmessgerätes.

6 Literatur

1. Hill, T.L. (1952): Advances in Catalysis 4, 211.
2. Kelsey, K.E.; Clarke, L.N. (1956): The heat of sorption of water by wood. Australian J. App. Sci. 7, 160-175.
3. Chessick, J.J.; Zettlemyer, A.C. (1959): Immersional heats and the nature of solid surfaces. Advances in Catalysis, XI, Academic Press, New York.
4. Smith, W.R.; Ford, D.G. (1965): J. Phys. Chem. 69, 3587.
5. Beebe, R.A.; Dell, R.M. (1955): J. Phys. Chem. 59, 746.
6. Geisler, G. (1963): Ausgewählte phys. Methoden der org. Chemie, Akad.-Verlag Berlin, Band I, S. 70.