

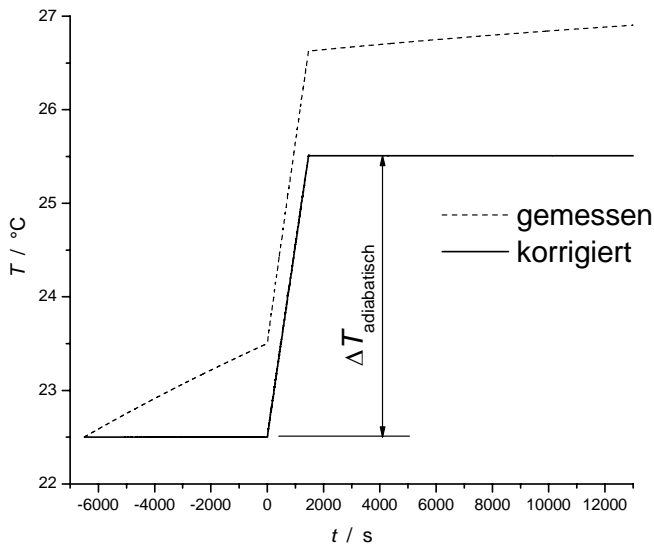
# Rechnergestützte Analyse des Temperaturanstieges in Isoperibolkalorimetern

Rauch Jürgen<sup>1</sup>

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig

Ziel ist es, den adiabatischen Temperaturanstieg in einem isoperibol betriebenen Gaskalorimeter zu berechnen. Dies geschieht mit einer Methode, die zwei Fitparameter benötigt und eine unmittelbare Beurteilung der Qualität von Messkurven aus einer elektrischen Kalibrierung oder eines Verbrennungsprozesses erlaubt. Ein vergleichbares Verfahren wurde von Grølund entwickelt [1].

Grundlage ist das Newtonsche Abkühlungsgesetz mit dessen Hilfe Wärmeverluste aus dem Messsignal herausgerechnet werden. Die heutige Computergeneration erlaubt es mit wenig Zeitaufwand, die gemessenen Temperaturkurven nach der Zeit zu differenzieren und das Rauschen in den resultierenden Datensätzen durch Mittelung zu verringern. Diese Daten werden dann gegen den Temperaturunterschied der gemessenen Temperatur zu der des Wärmebades aufgetragen. Dadurch ist es möglich, auf Vor- und Nachperiode das Newtonsche Abkühlungsgesetz gleichzeitig anzuwenden. In dieser Newton-Darstellung besteht dann ein



linearer Zusammenhang zwischen Vor- und Nachperiode, der ebenfalls in der Hauptperiode vorhanden ist. Diese lineare Abhängigkeit in Form eines Aufheiz- oder Kühlprozesses ist durch lineare Regression mit zwei Parametern charakterisiert. Rücktransformation der unabhängigen Variable in der Newton-Darstellung auf die Zeitachse und Integration des gefundenen Aufheiz- oder Abkühlprozesses liefert die zeitliche Abhängigkeit des Temperaturanstieges aufgrund des Wärmeaustausches des inneren Kalorimetergefäßes mit dem Temperaturbad. Subtraktion dieses Temperaturanstieges vom gemessenen Temperatursignal liefert den

adiabatischen Temperaturanstieg. Die Steigungen von Vor- und Nachperiode im korrigierten Messsignal sind null und die Hauptperiode wurde auf diese Weise ebenfalls um das Aufheizen oder Abkühlen des inneren Kalorimetergefäßes gegenüber dem Temperaturbad korrigiert.

Voraussetzung für den linearen Zusammenhang zwischen Vor- und Nachperiode in der Newton-Darstellung ist die Gültigkeit des Newtonschen Abkühlungsgesetz. In der Newton-Darstellung ist dies direkt erkennbar, wenn sich die Vorperiode linear bis zur Nachperiode extrapolieren lässt. Ist das nicht der Fall, dann liegen Wärmeverluste aufgrund von Konvektion und/oder Strahlung vor. Schwankungen der Temperatur des Wärmebades oder in der Wirksamkeit von Wärmelecks lassen sich in der Newton-Darstellung ebenfalls ausgezeichnet erkennen. Dadurch ist es möglich, die Unsicherheit von Wiederholbarkeitsmessungen abzuschätzen und die Qualität der Messungen zu beurteilen.

[1] F. Grølund, J. Chem. Thermodynamics **1990**, 22, 563-572

<sup>1</sup> Juergen.Rauch@ptb.de