

## Spezifische Wärmekapazität fester Körper

Stichworte: 1. Hauptsatz der Thermodynamik, Kalorimetrie, spezifische Wärme, Regel von Dulong-Petitsche Regel

### 1 Grundlagen

Die Temperatur ist ein Maß für die Bewegungsenergie der Teilchen, aus denen ein Körper (fest, flüssig, gasförmig) aufgebaut ist. Die Zufuhr von äußerer Energie (z. B. durch elektrisches Aufheizen eines Drahtes) erhöht also seine Temperatur. Zwischen zwei Körpern unterschiedlicher Temperatur findet ein Temperatenausgleich statt, wenn Energie, die man jetzt **Wärme** nennt, vom wärmeren zum kälteren Körper übertreten kann. Solange kein Phasenübergang (Schmelzen, Verdampfen) eintritt, ist Wärmezufuhr immer mit Temperaturerhöhung (und umgekehrt) verbunden.

Die Fähigkeit, Wärme aufzunehmen, ist als die **Wärmekapazität**  $C$  eines Körpers definiert:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (1)$$

Zur Temperaturänderung  $dT$  ist die Wärme  $dQ$  erforderlich. Die Wärmekapazität  $C$  hängt von der Art des Körpers ab, sowie von seiner Masse  $m$  bzw. Molzahl  $\nu$ . Deshalb findet man die eigentliche Stoffkonstante, die

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dT} \quad \text{spezifische Wärmekapazität bzw.} \quad (2a)$$

$$c_m = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{dQ}{dT} \quad \text{molare Wärmekapazität.} \quad (2b)$$

Zwischen der spezifischen und der molaren Wärmekapazität gilt folgender Zusammenhang:

$$c_m = c \cdot M \quad \text{mit } M: \text{ molare Masse} \quad (3)$$

Die Stoffgrößen  $c$  bzw.  $c_m$  hängen von der Möglichkeit der Teilchen ab, mechanische Energie zu speichern ( $1/2 kT$  pro Freiheitsgrad). Gase besitzen  $f$  Freiheitsgrade der Translation und Rotation, feste Körper maximal  $f = 6$  Freiheitsgrade aus den Schwingungsmöglichkeiten der Gitterbausteine um ihre Ruhelagen. Für die innere Energie  $U$  von  $N$  Teilchen bzw.  $\nu$  Mol eines Körpers gilt also:

$$U = f \cdot \frac{1}{2} kT \cdot N = f \cdot \frac{1}{2} RT \cdot \nu = 3RT \cdot \nu \quad \text{mit} \quad k = \frac{R}{N_A} \quad \text{und} \quad \nu = \frac{N}{N_A}. \quad (4)$$

Da  $dQ = dU$  ergibt sich für die molare Wärmekapazität

$$c_m = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{dQ}{dT} = 3R = 24,9 \frac{J}{\text{molK}} \quad (5)$$

Dieser (theoretische) Wert ist also stoffunabhängig und müsste für alle (festen) Körper gelten.



### Regel von "Dulong - Petit":

Für alle festen Stoffe ist (bei ausreichend hoher Temperatur) die molare Wärmekapazität annähernd gleich und beträgt  $c_m = 24,9 \text{ J}/(\text{mol K})$ .

Die tatsächlichen Werte von  $c$  und  $c_m$  sind außerdem nicht konstant, sondern hängen (wenn auch geringfügig) von der Temperatur ab. Deshalb müssen sie experimentell bestimmt werden.

## 2 Experimentelle Bestimmung von $c$ : Kalorimetrie

Berühren sich zwei Körper verschiedener Temperatur (oder werden gemischt), und kann man gegenüber der Umgebung eine ausreichende Wärmeisolation gewährleisten, gilt der Energiesatz:

$$Q_{\text{ges}} = \text{konstant} \quad \text{bzw.} \quad dQ_{\text{aufgenommen}} = dQ_{\text{abgegeben}} \quad (6)$$

Setzt man Gleichung 1 ein und integriert, so erhält man:

$$(m \cdot c \cdot \Delta T)_{\text{aufgenommen}} = (m \cdot c \cdot \Delta T)_{\text{abgegeben}} \quad (7)$$

Daraus folgt für zwei Körper die Mischungsregel:

$$m_1 \cdot c_1 \cdot (T_1 - T_m) = m_2 \cdot c_2 \cdot (T_m - T_2) \quad (8)$$

aus der z. B. das unbekannte  $c_1$  berechnet werden kann.

### 2.1 Versuchsaufbau: Kalorimeter

Ein Kalorimeter ist ein doppelwandiges, innen verspiegeltes Glasgefäß, dessen Raum zwischen den Gefäßwänden evakuiert worden ist, um Wärmeverluste auf ein Minimum zu reduzieren.

Ein Rührer dient der Beschleunigung des Temperatureausgleichs. Die Temperatur wird mit einem Widerstandsthermometer gemessen.

Das Sensorelement besteht aus einem Platindraht, dessen Widerstand bei  $0^\circ\text{C}$  den Wert  $R = 100 \Omega$  besitzt. Aus diesem Grund bezeichnet man diesen Temperatursensor als "PT 100". Der Platindraht befindet sich in einem Keramikröhrchen. Die Widerstandsänderung wird in einer Schaltung in eine Spannungsänderung umgesetzt. Diese wird mit Hilfe eines Analog-Digitalwandlers in eine Zahl umgeformt, deren Wert der Temperaturänderung entspricht.

In das mit Wasser gefüllte Kalorimeter wird der erhitzte Probenkörper gebracht und dann die Temperaturerhöhung bestimmt.

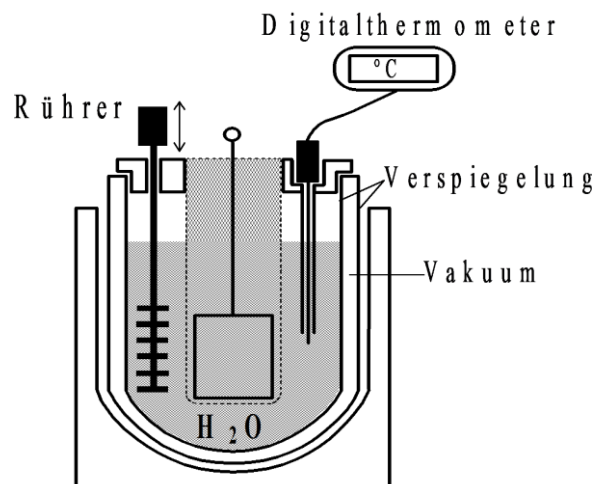


Abb. 1: Kalorimeter

## 2.2 Wärmekapazität Kalorimeter

Da auch das Netz, der Rührer und die Kalorimeterwand Wärme aufnehmen, muss dies durch die Wärmekapazität des Gefäßes berücksichtigt werden.

Die Wärmekapazität des Gefäßes  $C_G$  kann man nicht berechnen, sondern muss man messen. Dies funktioniert wieder über den Temperaturnausgleich: Man gießt eine bekannte Wassermasse  $m_W$  bekannter Temperatur  $T_h$  in das leere, zimmerwarme Gefäß (Temperatur  $T_k$ ) und bestimmt die Mischungstemperatur  $T_m$ . Die Energiebedingung lautet:

$$m_w c_w (T_h - T_m) = C_G (T_m - T_k) . \quad (9)$$

So erhält man für die zu bestimmende spezifische Wärmekapazität  $C_G$ :

$$C_G = \frac{m_w c_w (T_h - T_m)}{T_m - T_k} \quad (10)$$

$T_k$  = Ausgangstemperatur des Kalorimeters  
 $T_m$  = Mischtemperatur  
 $T_h$  = Ausgangstemperatur des Wassers

$c_w$  = spezifische Wärmekapazität des Wassers  
 $m_W$  = Masse des Wassers

Die gesamte Wärmekapazität des Kalorimeters ergibt sich somit aus der Wärmekapazität  $C_G$  des Gefäßes und der Wärmekapazität des Wassers.

## 2.3 Wärmekapazität Probenkörper

Bringt man einen Körper der Masse  $m_{\text{Probe}}$  und der Temperatur  $T_{\text{Probe}}$  in das Kalorimeter, das mit Wasser der Temperatur  $T_k$  gefüllt ist, so stellt sich eine Mischungstemperatur  $T_m$  ein. Es gilt:

$$m_{\text{Probe}} c_{\text{Probe}} (T_{\text{Probe}} - T_m) = m_w c_w (T_m - T_k) + C_K (T_m - T_k) . \quad (11)$$

$T_{\text{Probe}}$  = Temperatur Probe  
 $m_{\text{Probe}}$  = Masse Probe  
 $T_m$  = Mischtemperatur  
 $T_K$  = Ausgangstemperatur Wasser und Kalorimeter

$c_w$  = spezifische Wärmekapazität des Wassers  
 $m_W$  = Masse des Wassers  
 $C_K$  = Wärmekapazität Kalorimeter

### 3 Durchführung

- Um die Wärmekapazität des Kalorimeters zu bestimmen, wiegen Sie in das raumwarme und trockene Kalorimetergefäß Wasser von genau bekannter Temperatur (ca. 40°C) ein. Nach **vorsichtigem** Umrühren stellt man nach 1-2 Minuten eine etwas niedrigere Mischtemperatur fest. Mit Hilfe der Wärmebilanz berechnet man die Wärmekapazität des Kalorimeters.
- Bestimmen Sie die Massen der Probenkörper.
- Wiegen Sie in das Kalorimeter eine so große Wassermenge von ca. Zimmertemperatur ein, dass der Probekörper im Netz gut bedeckt werden kann.
- Der Körper wird in siedendem Wasser so lange erhitzt, bis er die Siedetemperatur  $T_{\text{Probe}}$  angenommen hat. Diese ist auf dem abgelesenen und auf 0 °C korrigierten Barometerstand zu ermitteln.
- Bestimmen Sie nun die Wärmekapazität Ihrer beiden Probenkörper, indem Sie jeden auf definierte Temperatur bringen (siedendes Wasser, Siedepunkt auf aktuellen Luftdruck korrigiert), danach ins Kalorimeter tauchen und die Temperaturänderung des Kalorimeterwassers messen. Berechnen Sie die Unsicherheit der Wärmekapazitäten. Lesen Sie erst die Temperaturen ab, wenn sie über einen Beobachtungszeitraum von 1 Minute stabil stehen.
- Wiegen Sie ach Beendigung des Versuchs die Wasserfüllung nach, um eventuelle Verluste festzustellen.

*Notieren Sie die Messunsicherheiten der Messgeräte für eine spätere Auswertung (gegebenenfalls ihre Schätzwerte).*

### 4 Auswertung: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

- Bestimmen Sie die Wärmekapazität des Kalorimeters.
- Bestimmen Sie unter Berücksichtigung der Messunsicherheit die spezifischen Wärmekapazitäten der Probenkörper.
- Schreiben Sie in einer kurzen Zusammenfassung, was mit welcher Methode gemessen wurde, und vergleichen Sie Ihre Werte mit den Literaturwerten (statistisch verträglich?) und die Literaturwerte mit den nach Dulong-Petit ausgerechneten.