

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 Temperatúrausgleich 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 ν . Deshalb findet man die eigentliche Stoffkonstante, die

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

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

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. ν 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 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 2a 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:

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

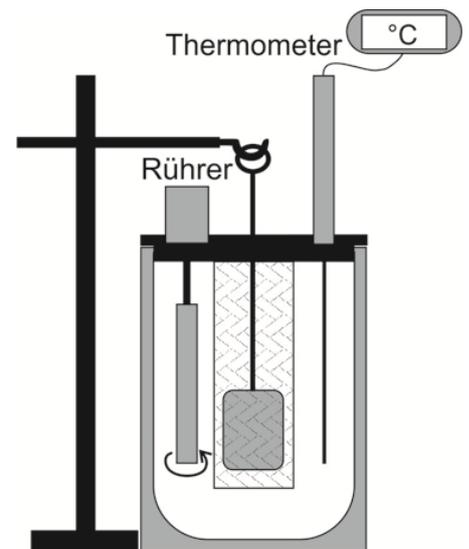
aus der z. B. das unbekannte c_1 berechnet werden kann.

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 elektrischer Rührer dient der Beschleunigung des Temperatursausgleichs. Die Temperatur wird mit einem digitalen Thermometer oder einem Temperatursensor gemessen.

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



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 gemessen werden. Dies funktioniert wieder über den Temperatursausgleich: 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_{Probe} und der Temperatur T_{Probe} in das Kalorimeter, das mit Wasser der Temperatur T_k gefüllt ist, so stellt sich eine Mischtemperatur 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_{Probe} = Temperatur Probe

m_{Probe} = Masse Probe

T_m = Mischtemperatur

T_k = Ausgangstemperatur Wasser und Kalorimeter

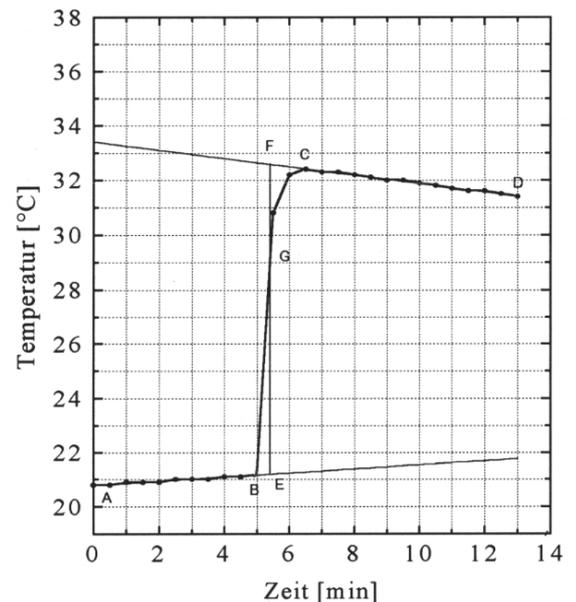
c_w = spezifische Wärmekapazität des Wassers

m_w = Masse des Wassers

C_K = Wärmekapazität Kalorimeter

2.4 Bestimmung der Mischtemperatur

Die Ausgangstemperatur T_{Probe} und die Mischtemperatur T_m müssen graphisch aus der Temperatur-Zeit-Kurve ermittelt werden. Da der Ausgleich nicht schlagartig erfolgt, sondern sich erst nach einiger Zeit einstellt, die auch vom Mischen abhängt, kann eine geringe Wärmeabgabe an die Umgebung erfolgen. Eine gute Näherung für die wahren Temperaturen T_{Probe} bzw. T_m erreicht man durch graphische Extrapolation des (linearen) Anfangs- bzw. Endteils der Kurve. Dazu stellt man die Temperatur im Kalorimeter als Funktion der Zeit grafisch dar. Man kann beweisen, dass der Fall des momentanen Temperatursausgleichs angenähert werden kann, indem man die Kurven AB und CD verlängert und eine senkrechte Gerade EF derart zeichnet, dass die schraffierten Flächen BEG und CFG gleich groß sind. Normalerweise reicht es aus, diese Geraden per Augenmaß einzuzeichnen. Die in den Punkten E und F abgelesenen Temperaturen entsprechen den Temperaturen im Fall des momentanen Ausgleichs.



3a Wärmekapazität - Durchführung mit Thermometer

Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

- 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.

Bestimmung der Wärmekapazität der Probekörper

- 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. Lesen Sie (mindestens) 3 Minuten vor Einbringen des heißen Körpers die Temperatur des Wassers ab und protokollieren Sie diese alle 30 s. Je nach dem Unterschied gegenüber der Raumtemperatur wird man einen leichten Anstieg, einen leichten Abfall mit der Zeit oder konstante Temperatur feststellen.
- Der Körper wird in siedendem Wasser so lange erhitzt, bis er nahezu die Siedetemperatur T_{Probe} angenommen hat. Die Temperatur des kochenden Wassers lässt sich aus dem Luftdruck p (in hPa) gemäß

$$T_W = 100^\circ\text{C} + 0,0276^\circ\text{C}/\text{hPa}(p - 1013 \text{ hPa})$$

bestimmen. Notieren Sie kurz vor dem Einbringen des heißen Körpers ins Wasser seine Temperatur.

- Tauchen Sie den Körper ins Wasser und messen Sie alle 15 s unter ständigem Umrühren seine Temperatur. Auch nach Erreichen der Endtemperatur muss noch 4 bis 5 Minuten weiter gemessen werden, bis sich ein linearer Verlauf ergibt.

- Wiegen Sie nach Beendigung des Versuchs die Wasserfüllung nach, um eventuelle Verluste festzustellen.
- Verfahren Sie genauso für den zweiten Körper. Die Messung kann im selben Wasserbad durchgeführt werden. Bestimmen Sie jedoch vor jeder Messung erneut die Masse des Wassers.

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

3b Wärmekapazität - Durchführung mit PC und Cassy-Temperaturmodul

Temperaturverläufe von Wasser und Probenkörper (Aluminium und Messing)

Es werden mit 2 Thermofühlern der Temperaturverlauf von Wasser und einer Probe mittels Cassy Lab 2 aufgenommen und dabei die Wassertemperatur sowie die Aufheiz- und Abkühlphase der Probe aufgezeichnet und in Excel übertragen.

- Allgemeine Bedienungsanleitung Leybold Cassy LAB 2 siehe extra Blatt.
- Cassy starten, beide Thermofühler durch anklicken wählen. Einstellungen: Messzeit 8 Minuten, Intervall: 5s
- Wasser erhitzen, dazu den extra Temperaturfühler ins Wasser tauchen und dort belassen (evtl Temperaturkorrektur vornehmen - siehe Kasten).
- Cassy-Messung starten.
- Probe mit Temperaturfühler sofort ins bereits siedende Wasser hängen und warten, bis sich die Temperatur des Probenkörpers angeglichen hat. Wasser sollte mit dem Drehregler weiter kochend gehalten werden.
- Wasserkocher aus. Probe zügig herausnehmen und dabei weiter messen bis die Messzeit abgelaufen ist. Wasser-Thermofühler dabei im Wasser belassen.
- Tabellenwerte in Excel übertragen. Fehlende Werte "n.def" - löschen, da Excel das Diagramm ansonsten nicht darstellen kann.

Temperaturkorrektur mit Leybold Cassy, wenn bei kochendem Wasser keine 100°C angezeigt wird:

- Beide Thermofühler auswählen und testen.
- Fenster oben rechts (Einstellungen) auswählen
- \mathcal{G}_{11} oder \mathcal{G}_{12} für Wasser auswählen (je nachdem in welchem Sensor-Steckplatz dieser sich befindet).
- Korrektur-Schaltfläche mittig rechts wählen. Obere Zeile Sollwert bei kochendem Wasser auf 100°C stellen. Offsetwert merken und bei dem anderen Thermofühler mit Probe unter Offset korrigieren eintragen.
- Schließen. Messung wie beschrieben starten.

Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmen (Vorgehen siehe 3a, jedoch mit Cassy)

4 Auswertung: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

- Bestimmen Sie die Wärmekapazität des Kalorimeters.
- Wie in 2.4 beschrieben, werden aus dem Temperaturverlauf im Kalorimeter T_{Probe} und T_m bestimmt; dazu werden die entsprechenden Geraden per Augenmaß in die Graphen eingezeichnet.
- Bestimmen Sie unter Berücksichtigung der Messunsicherheit die spezifischen und die molaren Wärmekapazitäten der Probenkörper.
- Schreiben Sie in einer kurzen Zusammenfassung und vergleichen Sie Ihre Werte mit den Literaturwerten (statistisch verträglich?) und den Werten aus der Regel nach Dulong-Petit.