

# Spezifische Wärmekapazität

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeine Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1	Spezifische und molare Wärmekapazität . . . . .	2
2.2	Regel von Dulong und Petit . . . . .	2
<b>3</b>	<b>Kalorimeter</b>	<b>3</b>
3.1	Ideales Mischungskalorimeter . . . . .	3
3.2	Reales Mischungskalorimeter . . . . .	3
3.3	Elektrisches Aufheizkalorimeter . . . . .	4
<b>4</b>	<b>Experimente mit automatisiertem Kalorimeter</b>	<b>5</b>
4.1	Arbeitsgänge . . . . .	5
4.2	Hinweise . . . . .	6
<b>5</b>	<b>Anhang</b>	<b>7</b>
5.1	Zur Bedienung des Programms . . . . .	7
5.2	Zum Fehlerrechnungs-Programm . . . . .	7
5.3	Beweis für die Gleichheit der Flächen . . . . .	7
5.4	$C_{mol}$ bei tiefen Temperaturen . . . . .	8
<b>6</b>	<b>Fragen</b>	<b>9</b>

# 1 Aufgabenstellung

1. Bestimmung der Wärmekapazität  $C_1$  eines Kalorimeters;
2. Bestimmung der spezifischen und molaren Wärmekapazität eines festen Körpers mit einem Aufheizkalorimeter.

## 2 Allgemeine Grundlagen

### 2.1 Spezifische und molare Wärmekapazität

Bei konstantem Volumen bewirkt die einem Körper der Masse  $m$  zugeführte Wärmeenergie  $\Delta Q$  entsprechend dem **1. Hauptsatz der Wärmelehre** eine Temperaturerhöhung  $\Delta T$ . Diese ist der spezifischen Wärmekapazität  $c$  umgekehrt proportional und dem Zuwachs an innerer Energie ( $\Delta U$ ) proportional:

$$\Delta Q = m c \Delta T = \Delta U \quad (a) \quad ; \quad \text{mit} \quad c = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (b) \quad . \quad (1)$$

Unter molarer Wärmekapazität versteht man

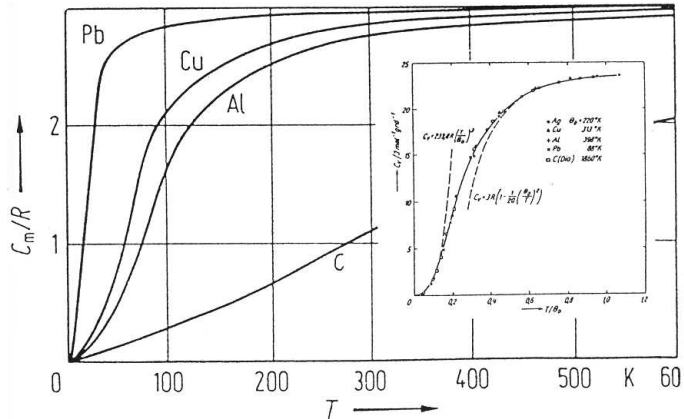
$$C_{mol} = \frac{1}{\nu} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{m}{\nu} c = M c \quad . \quad (2)$$

$\nu$ =Stoffmenge=Anzahl der Mole;  $M$  = rel. Molekül- bzw. Atom-Masse.

Maßeinheiten:  $[c] = \frac{J}{kg K}$  ;  $[C_{mol}] = \frac{J}{kmol K} = \frac{J}{M kg K}$ .

### 2.2 Regel von Dulong und Petit

Die spezifische Wärmekapazität  $c$  fester Stoffe ist temperaturabhängig (s. Abb. 1). Bei höheren Temperaturen ist jedoch die maximale Anzahl von näherungsweise 6 Freiheitsgraden, 3 für  $E_{kin}$  und 3 für  $E_{pot}$ , zu Schwingungen angeregt. Damit wird  $c$  temperaturunabhängig.



**Abb. 1:**  $c(T)$  für einige Metalle (Einsatz: Näherungen für tiefe Temperaturen)

Nach dem Gleichverteilungssatz wird dann pro Teilchen (Atom, Molekül) und pro Freiheitsgrad die thermische Energie  $kT/2$  aufgenommen. Das bedeutet pro Atom

$$U_A \approx 6 \cdot \frac{kT}{2} = 3 \cdot k T \quad . \quad (3)$$

Mit  $L (= 6,02 \cdot 10^{23})$  Atomen nimmt ein Mol des festen Körpers die Energie  $U_{mol} \approx L \cdot 3 \cdot k T = 3 R T$  auf.

Das bedeutet für die molare Wärmekapazität, **Regel von Dulong-Petit**:

$$C_{\text{mol}} = c M = \frac{\Delta U_{\text{mol}}}{\Delta T} \approx \frac{3 R}{\text{mol}} = \frac{3 \cdot 8,315 \text{ kJ}}{\text{M kg K}} \approx 25 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}}. \quad (4)$$

So ist im Rahmen dieses Modells  $C_{\text{mol}}$  für alle Festkörper gleich (s. Tab. 1).

**Tab. 1:** Beispiele für molare Wärmekapazitäten bei 20°C

Stoff	$c / \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$	Molmasse $M / \text{kg}$	$c M / \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}}$
Aluminium	0,888	27,0	24,0
Eisen	0,460	55,9	25,7
Blei	0,130	207,2	26,9

### 3 Kalorimeter

#### 3.1 Ideales Mischungskalorimeter

In möglichst ideal wärmeisolierten Gefäßen, die selbst eine geringe Wärmekapazität  $C_W$  besitzen (Kalorimeter), wird z. B. nach der Mischungsmethode oder nach der Aufheizmethode die spezifische Wärmekapazität von flüssigen und festen Körpern bestimmt.

##### Bestimmung von $C_W$ :

Im Kalorimeter befindet sich die Wassermenge  $m_{w1}$  mit der Wärmekapazität  $m_{w1} c_w$  und der Anfangstemperatur  $T_1$ . Es wird die bekannte Wassermenge  $m_{w2}$  mit der (z.B. geringeren) Temperatur  $T_2$  hinzugefügt und die Mischtemperatur  $T_M$  (s. Abb. 2) gemessen. Vernachlässigt man Verluste, so folgt  $C_W$  aus der Energiebilanz,  $\Delta Q_{\text{auf}} = \Delta Q_{\text{zu}}$ , d.h.

$$(c_w m_{w1} + C_W)(T_1 - T_M) = c_w m_{w2} (T_M - T_2) \quad . \quad (5)$$

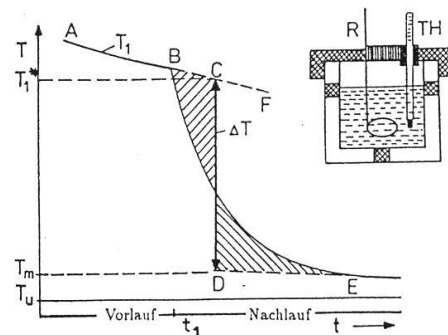
##### Bestimmung von $c_k$ :

Der Körper (oder die Flüssigkeit) der Masse  $m_k$  wird auf die Temperatur  $T_1$  aufgeheizt und in das mit Wasser der Masse  $m_w$  teilweise gefüllte Kalorimeter mit der Ausgangstemperatur  $T_2$  gebracht. Analog zu Gl. (5) folgt  $c_k$  aus

$$(c_w m_w + C_W)(T_M - T_2) = c_k m_k (T_1 - T_M) \quad . \quad (6)$$

#### 3.2 Reales Mischungskalorimeter

Die Verluste in realen Kalorimetern können berücksichtigt werden, wenn sie die linken Seiten der Gln. (5;6) betreffen im Gegensatz zu Verlusten, die ein Körper vor und während des Einbringens in das Kalorimeter erfährt. (Letztere entfallen bei einer elektrischen Heizung). Infolge einer endlichen Mischungszeit  $t_M$  und Wärmeableitung nach außen kommt es bei der vom Kalorimeter aufgenommenen Wärme zu Verlusten. Man erkennt sie an fallenden oder steigenden Kurven  $T(t)$  in den stationären Bereichen (A...C, Vorversuch) bzw. (E...F, Nachversuch) (s. Abb. 2).



**Abb. 2:** Temperaturverlauf bei der Mischung mit Verlusten

Zur Korrektur dieser Verluste extrapoliert und verbindet man die Vor- und Nach-Versuchs-Kurven dergestalt, daß die in Abb. 2 schraffierten Flächen gleich sind (s. Anhang). Der senkrechte Abstand ist die Temperaturdifferenz  $\Delta T$ .  $T_1^*$  ist die maßgebliche Anfangstemperatur und tritt an die Stelle von  $T_1$  in den Gln. (5,6). Die exakte Mischungstemperatur ergibt sich zu  $T_M = T_1^* - \Delta T$ .

### 3.3 Elektrisches Aufheizkalorimeter

Beim elektrischen Aufheizkalorimeter erfolgt die Energiezufuhr allmählich durch elektrisches Heizen. Während des Haupt-Versuchs fließt für die Zeit  $\Delta t$  (Abb. 3) durch die Heizspirale im Gefäß der elektrische Strom  $I$ . Die elektrische Arbeit  $\Delta W_{el} = P_{el} \Delta t$  wird in Form von Wärmeenergie vollständig an das Kalorimeter abgegeben.

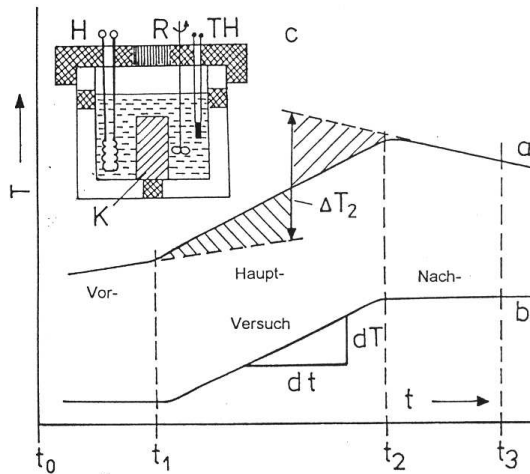
#### 1. Bestimmung von $C_1$ :

Im Gefäß befindet sich die Wassermenge  $m_w$ . Für die Zeit  $\Delta t_1$  fließt der Gleichstrom  $I_1$ , der den Temperaturanstieg  $\Delta T_1$  zur Folge hat. Wegen  $I_1 U_1 \Delta t_1 = (m_w c_w + C_W) \Delta T_1 = C_1 \Delta T_1$  folgt für die Wärmekapazität  $C_1$  der Anordnung (mit Wasser)

$$C_1 = \frac{I_1 U_1 \Delta t_1}{\Delta T_1} \quad (7)$$

#### 2. Bestimmung von $c_k$ :

Im Gefäß befindet sich neben der gleichen Wassermenge  $m_w$  auch der Körper K mit der Masse  $m_k$ .



**Abb. 3:** Prinzip eines Heizkalorimeters (Einsatz c); schematische  $T(t)$ -Verläufe im Vor-, Haupt- und Nach-Versuch; a mit, b ohne Verluste

Die Energiebilanz lautet jetzt mit der Temperaturerhöhung  $\Delta T_2$

$$I_2 U_2 \Delta t_2 = (m_w c_w + m_k c_k + C_W) \Delta T_2 = C_2 \Delta T_2 \quad (8)$$

mit  $C_2$  als Wärmekapazität von Gefäß, Wasser und Körper. Mit  $\Delta T_1$  aus Gl. (7) folgt für  $c_k$

$$c_k = \frac{1}{m_k} (C_2 - C_1) = \frac{1}{m_k} \left[ \frac{I_2 U_2 \Delta t_2}{\Delta T_2} - \frac{I_1 U_1 \Delta t_1}{\Delta T_1} \right] \quad (9)$$

**Mit Verlusten** muß man entsprechend Abb. 3 a die  $\Delta T$ -Werte durch graphische (oder rechnerische) Extrapolation ermitteln.

#### Bei zu vernachlässigenden Verlusten

kann auch die Steigung der  $T(t)$ -Kurven ausgewertet werden: Dann ergibt sich bei gleicher elektrischer Leistung

$$c_k = \frac{IU}{m_k} \left[ \frac{dt}{dT_2} - \frac{dt}{dT_1} \right] \quad (10)$$

## 4 Experimente mit automatisiertem Kalorimeter

### 4.1 Arbeitsgänge

Die rechnergeführte Meßwertaufnahme der Meßtemperatur und der Zeit ( $T(t)$ -Kurven) erfordert bestimmte Schritte bzw. ermöglicht folgende Berechnungen:

1. Start des Rechners mit "login KA". Anschließend starten des Programms mit "KA"; weiterhin:
2. im Menüpunkt "Einführung": Planung, Aufbau des Kalorimeters;
3. im Menüpunkt "Vorbereitung": Probemessung zur Bestimmung von  $I$ ,  $U$ ; Wägung des Probekörpers ( $m_k$ ); Bestimmen und Einfüllen der Wassermenge ( $m_w$  ca. 150 g); vorläufige Berechnung von  $\Delta m$ ,  $\Delta I$ ,  $\Delta U$ ; Festlegung der Zeitintervalle ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ );
4. im Menüpunkt "Messung": Prüfen der Checkliste,  
Messung 1: mit Wasser, ohne Probekörper;  $T(t)$  rechnergestützt;  $U(t)$  und  $I(t)$  manuell (mitschreiben);
5. Messung 2: mit gleicher Wassermenge und Probekörper  $T(t)$  rechnergestützt;  $U(t)$  und  $I(t)$  manuell;
6. **manuelle Auswertung:**  
Bestimmung der Mittelwerte für  $U$  und  $I$ ;  
Berechnung der endgültigen Werte von  $\Delta I$  und  $\Delta U$ ;  
Druck beider Meßwertdiagramme über den Rechner und anhand der Grafiken;  
Bestimmung von  $C_1$  aus Messung 1 mit beiden Methoden;  
Bestimmung von  $c_k$  aus Messung 1 und 2 nach Methode freier Wahl (physikalische Begründung);
7. Übertragung der manuell bestimmten Ergebnisse in den Rechner;
8. Abfrage der **vom Rechner ermittelten Ergebnisse** und Vergleich;
9. Zusammenstellung aller Ergebnisse inklusive der Fehler.

## 4.2 Hinweise

Aus Gründen der Zeitökonomie sollte während der rechnergeführten  $T(t)$ -Aufnahme (Punkte 4,5) mit Teilen der Auswertung begonnen werden. Die endgültigen Fehler  $\Delta U$  und  $\Delta I$  können erst am Ende der Auswertung bestimmt werden.

## 5 Anhang

### 5.1 Zur Bedienung des Programms

Das Programm hat eine Standard-Benutzer-Oberfläche (SAA) mit folgenden Bedienungsregeln:

1. In die Menüleiste gelangt man mit **F10**; Steuerung des Menüs mit **Cursor- und Return-Taste**.
2. **Schließen** des Textfensters (blauer Hintergrund) mit **Alt-F3**; Dialogfenster mit **Ok oder Abbruch** oder **ESC** bzw. **Ja oder Nein**. beenden.
3. Zwischen Eingabezeilen des Dialogfensters springen mit **Tabulatortaste** oder mit **hervorgehobenen Buchstaben**.
4. Beenden mit **Alt-X**.

### 5.2 Zum Fehlerrechnungs-Programm

Was macht das Rechenprogramm:

Es wird eine Ausgleichsrechnung auf der Basis zeitlich äquidistanter fehlerbehafteter Meßpunkte  $T \pm \Delta T$  durchgeführt, wobei die Zeitspanne  $t^*$  fehlerfrei ist [4].

Dazu werden für die drei zeitlichen Abschnitte von  $T(t)$  (Vor-, Haupt- und Nach-Versuch) vom Programm durchgeführt:

1. Berechnung gemittelter Temperaturmesswerte  $T(t)$  aus 100 Einzelwerten ( $T(t) = \frac{1}{100} \sum_i T_i(t)$ );
2. Berechnung der Regressions-Geraden der Form  $T(t) = a + b t$  und damit der Größen  $a$  und  $b$  für alle drei Zeitabschnitte;
3. für die  $n$  äquidistanten Zeitintervalle  $t^*$  werden die Standard-Abweichungen für die Temperatur sowie die Konstanten  $a$  und  $b$  berechnet nach den Vorschriften [3] [4]

$$s_T^2 = \frac{\Sigma(\Delta T)^2}{(n-2)} \quad ; \quad s_a^2 = s_T^2 \frac{2(2n+1)}{n(n-1)} \quad ; \quad s_b^2 = \frac{s_T^2}{t^{*2}} \frac{12}{n(n^2-1)} \quad ; \quad (11)$$

4. Ermittlung der fiktiven mittleren Zeit  $t_m$ , die einer sprunghaften Energiezufuhr entspricht. Berechnung der Flächengleichheit entsprechend Abb. 3 sowie der zugehörigen Temperaturdifferenz  $\Delta T$  und ihrer Standardabweichung  $s_{\Delta T}$ :

$$\Delta T = a_2 - a_1 + t_m (b_2 - b_1) \quad ; \text{ bzw. } s_{\Delta T} = [s_{a1}^2 + s_{a2}^2 + t_m^2 (s_{b1}^2 + s_{b2}^2)]^{1/2} \quad , \quad (12)$$

5. Anhand von Gl. (9) werden  $c_k$  und der Fehler  $\Delta c_k(\Delta m, \Delta U, \Delta I, s_{\Delta T})$  errechnet.

### 5.3 Beweis für die Gleichheit der Flächen

Es geht um die Berechnung der vom Kalorimeter aufgenommenen (oder abgegebenen) Wärmeenergie, z.B. der linken Seite von Gl. (5), worin die Temperaturdifferenz verfälscht ist. Dies gelingt bei Berücksichtigung der an die Umgebung mit der Temperatur  $T_u$  während der endlichen Mischungszeit  $t_M$  abgeleiteten Wärmenenergie  $Q^u$ , die sich mit der Konstanten für die Kalorimeterverluste  $K$  (s. Versuch KW) aus

$$\Delta Q^u = K(T - T_u) \quad (13)$$

berechnet. Es werden zwei Abkühlungskurven (Abb. 2) verglichen:

1. Ohne Mischungsvorgang würde die Kurve  $T_1(t)$  von A über B C F .. verlaufen und die dabei verloren gegangene Wärme wäre nach Gl. (13)

$$Q_1^u = K \int_0^\infty (T_1 - T_u) dt \quad . \quad (14)$$

2. Bei dem Mischungsexperiment läuft die Kurve von A über B E und die dabei an die Umgebung abgegebene Wärme ist

$$Q_m^u = K \int_0^\infty (T_m - T_u) dt \quad . \quad (15)$$

Die Differenz beider Beträge nach Gln. (14,15)

$$Q_1^u - Q_m^u = K \int_0^\infty (T_1 - T_m) dt \quad (16)$$

stellt als Fläche die zu messende Wärmemenge (linke Seite von Gl.(5) dar. Sie muß unabhängig von  $\Delta t_m$  sein, also auch für den Idealfall  $\Delta t_m \rightarrow 0$  (Kurve A B C D E), gelten. Damit ist zu fordern, daß die Flächen (Integrale), die zu den Kurven A B E und A B C D E gehören, identisch sind. Das bedeutet aber, daß die schraffierten Flächen in Abb. 2 gleich sein müssen.

#### 5.4 $C_{mol}$ bei tiefen Temperaturen

Für tiefe Temperaturen (s. Einsatz in Abb. 1) liefert die Debye-(Quanten-) Theorie für  $C_{mol}(T)$  mit  $\Theta_D = \frac{h f_d}{k}$  als Debye-Temperatur ( $h$  Planksche,  $k$  Boltzmann-Konstante;  $f_d$  oberere Gitterschwingungsfrequenz):

1. Für  $0 < T \leq 0,1 \Theta_D$  gilt  $C_{mol} = 233,8 R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3$
2. Für  $T > 0,5 \Theta_D$  gilt  $C_{mol} = 3 R - \frac{3}{20} \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^2$ ; (s. Einsätze in Abb. 1).



## 6 Fragen

1. Wie unterscheiden sich ein ideales und ein reales Kalorimeter?
2. Wie bestimmt man Wärmemengen, spezifische und molare Wärmekapazitäten?
3. Erläutern Sie die Energiebilanz bei der Mischungsmethode zur Bestimmung von  $c_k$ !
4. Erläutern Sie die Energiebilanz bei der Aufheiz-Methode zur Bestimmung von  $c_k$ !
5. Wie kann man welche Wärmeverluste reduzieren?
6. Was besagt die Regel von Dulong-Petit? Wo gilt sie nicht mehr?
7. Welche Maßeinheiten hat die Wärmekapazität, die spezifische Wärmekapazität, die molare Wärmekapazität und die spezifische Schmelzwärme?
8. Leiten Sie die Gln. (6 bis 10) her!
9. Was kann man allgemein aussagen über  $c_p$  und  $c_v$  bei Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern?
10. Nennen und erläutern Sie 5 Möglichkeiten zur Temperatur-Messung.
11. Wie lautet der 1. Hauptsatz der Wärmelehre?

## Literatur

- [1] F. Kohlrausch, Praktische Physik, Bd. 2, Verl. Teubner 1996
- [2] W. Walcher, Praktikum der Physik, Stuttgart 1989
- [3] W. Ilberg, Physikalisches Praktikum, Stuttgart 1994
- [4] W. H. H. Gränicher, Messung beendet - was nun? Stuttgart 1996