

Versuch 42 - Wärmekapazität

PAP 1

18.9.2025

Teilnehmender Student: **Paul Saß**

Gruppe: 9

Kurs: Vormittags

Tutor/in : Dimitrij Bathauer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Ziel des Versuchs	1
1.3	Messverfahren	1
1.4	Grundlagen der Physik	1
1.4.1	Wärmekapazität	1
1.4.2	Klassischer Festkörper/ Dulong-Petit	2
1.4.3	Verbesserung nach Einstein	2
1.4.4	Das Debye Modell	2
1.4.5	Wasserkalorimeter	2
1.4.6	Wärmekapazität im Kalorimeter	3
1.4.7	Siedetemperatur Wasser	3
1.4.8	Wärmekapazität Stickstoff	3
2	Durchführung	3
3	Auswertung	4
3.1	Aufgabe I	4
3.2	Aufgabe II	4
3.2.1	Vergleiche	5
3.3	Aufgabe III	5
4	Zusammenfassung und Diskussion	8
4.1	Wasserwert	8
4.2	Spezifische Wärme Kalorimeter	8
4.3	Spezifische Wärme Stickstoff	8
4.4	Debye-Temperaturen	8
4.5	Zusammenfassung	9

1. Einleitung

1.1 Motivation

Bei der Energiegewinnung durch Solarzellen stellt bislang der Energiespeicher eine Begrenzung der Effizienz dar. Da Solarzellen nur Tagsüber und bei gutem Wetter effizient funktionieren, muss die Energie gut gespeichert werden um auch Nachts oder bei Regen Energie liefern zu können. Ein Konzept für einen Energiespeicher ist das Speichern der erzeugten Wärme in Salzschnmelzen. Diese sind besonders Effizient aufgrund ihrer hohen Wärmekapazität. Das bedeutet, dass sie viel Wärme aufnehmen können, bevor sich ihre Temperatur drastisch erhöht. Doch gibt es noch effizientere Wärmespeicher? Dieses Experiment vermittelt die Größe der Wärmekapazität um ein anschauliches Verständnis dieser zu erlangen.

1.2 Ziel des Versuchs

Das Ziel des Versuchs ist es die Größen der Wärmekapazität kennen und einordnen zu lernen. Durch das bestimmen der Wärmekapazität verschiedener Materialien bei verschiedenen Temperaturen wird vermittelt, dass Wärmekapazitäten Stoff und Temperaturabhängig sind.

1.3 Messverfahren

Verwendet wird in dem ersten Teil der Versuchs ein Wasserkalorimeter. Um am Ende die Wärmekapazitäten der Stoffe zu bestimmen werden die Gewichte dieser benötigt und zunächst der Wasserwert, also die Wärmekapazität des Kalorimeters, bestimmt. Dafür wird das Kalorimeter mit etwa 50 °C warmen Wasser befüllt und in regelmäßigen Zeitabständen die Temperatur bestimmt.

Im zweiten Teil werden die großen Massen auf die Siedetemperatur von Wasser erhitzt. Anschließend werden sie in das Kalorimeter gelassen, welches mit Wasser auf Zimmertemperatur gefüllt wurde. Darauf wird die sich einstellende Maximaltemperatur abgelesen und daraus mithilfe des Wasserwerts die Wärmekapazität der einzelnen Proben bestimmt.

Zuletzt wird ein ähnliches Prinzip in Stickstoff angewandt. Die kleinen Proben befinden sich auf Zimmertemperatur. Diese werden in ein abgewogenes Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gelassen. Hört der Stickstoff auf zu siedern ist die Gleichgewichtstemperatur erreicht. Abschließend wird die Massendifferenz des Dewargefäßes bestimmt, welche der Menge des verdunsteten Stickstoffs entspricht. Damit werden erneut die Wärmekapazitäten berechnet.

1.4 Grundlagen der Physik

1.4.1 Wärmekapazität

Fügt man einem Körper eine Wärme Menge Q zu, erhöht sich seine Temperatur um ΔT . Der Zusammenhang wird als Wärmekapazität C beschrieben. Daraus abgeleitet werden die spezifische Wärmekapazität c_m und die Molwärme c_{mol} .

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (1.1)$$

$$c_m = \frac{C}{m} \quad (1.2)$$

$$c_{mol} = \frac{CM}{m} \quad (1.3)$$

Mit m als Masse und M als molarer Masse.

1.4.2 Klassischer Festkörper/ Dulong-Petit

In einem klassischen Festkörper sind alle Atomrumpf schwingungen nahezu harmonisch. Jeder Atomrumpf hat 3 Schwingungsfreiheitsgrade, weshalb ein mol $3N_A$ Freiheitsgrade besitzt, mit N_A als Avogadrokonstante.+

Daraus gilt nach dem Äquipartitionsprinzip, dass jeder Freiheitsgrad die mittlere Energie $\langle E \rangle = kT$ besitzt, wobei k die Boltzmannkonstante beschreibt. Daraus folgt für gesamte innere Energie eines mols $U = 3kTN_A = 3RT$. $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ beschreibt hier die universelle Gaskonstante. Daraus folgt für die molare Wärmekapazität:

$$c_{mol,DP} = 3R \quad (1.4)$$

1.4.3 Verbesserung nach Einstein

Einstein quantisierte das Modell, da es bereits bei leichten Elementen bei Zimmertemperatur fehlerhaft war. Oszillatoren besitzen gequantete Energiezustände und eine Wahrscheinlichkeit w , dass ein Zustand bei einer bestimmten Temperatur angeregt ist. Nun wurde für die Wärmekapazität pro mol N_A unabhängige 3-dimensionale Oszillatoren mit derselben Eigenfrequenz betrachtet. Diese Sicht erklärte die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur.

1.4.4 Das Debye Modell

Debye erkannte, dass die Oszillatoren nicht als unabhängig betrachtet werden konnten, sondern stark gekoppelt waren. Die Schwingungsmoden werden heute Phononen genannt. Das heißt ein mol hat $3N_A$ unterschiedliche Schwingungsfrequenzen, welche bei der Grenzfrequenz ω_D bei $3N_A$ Schwingungszuständen abgeschnitten wurden. Nach Debyes Modell gab es nur noch einen materialabhängigen Parameter, die Debye Temperatur $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k}$ mit \hbar als reduziertes Wirkungsquantum. Dementsprechend war die Wärmekapazität nur noch von $\frac{T}{\Theta_D}$ abhängig. Daher ist die Debye Temperatur die charakterisierende Eigenschaft der Wärmekapazität.

1.4.5 Wasserkalorimeter

Das Wasserkalorimeter besitzt eine eigene Wärmekapazität, den sog. Wasserwert. Dieser lässt sich durch folgenden Ausdruck berechnen.

$$W = \frac{c_w (\bar{T} - T_1) (m_w - m_k)}{T_2 - \bar{T}} \quad (1.5)$$

Dabei gelten die Bezeichnungen:

- c_w Wärmekapazität von Wasser
- m_w Masse befülltes Kalorimeter
- m_k Masse leeres Kalorimeter

- \bar{T} Gleichgewichtstemperatur
- T_1 Anfangstemperatur Wasser
- T_2 Anfangstemperatur Kalorimeter (Raumtemperatur)

1.4.6 Wärmekapazität im Kalorimeter

Für die Wärmekapazität gemessen im Kalorimeter gilt:

$$c_x = \frac{(m_W c_W + W)(\bar{T} - T_2)}{m_x(T_1 - \bar{T})} \quad (1.6)$$

Dabei gelten die gleichen bezeichnungen. Nur T_1 ist hier die Anfangstemperatur der Probe.

1.4.7 Siedetemperatur Wasser

Die Siedetemperatur von Wasser ist abhängig vom Umgebungsdruck. Ausgangspunkt sind 100°C bei 1013hPa.

$$T = 100^\circ\text{C} + 0,0276 \frac{^\circ\text{C}}{\text{hPa}}(p - 1014\text{hPa}) \quad (1.7)$$

1.4.8 Wärmekapazität Stickstoff

Die Wärmekapazität bei der Stickstoffmessung kann durch die Massendifferenz m_V des Stickstoffs bestimmt werden. Q_V bezeichnet die Verdunstungsenergie, m_x ist die Masse der Probe. T_1 ist die Temperatur der Probe und T_2 die Temperatur des Stickstoffs. Dabei gilt $Q_V = 199 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ und $T_2 = -195,8^\circ\text{C}$.

$$c_x = \frac{Q_V m_V}{m_x(T_1 - T_2)} \quad (1.8)$$

2. Durchführung

3. Auswertung

3.1 Aufgabe I

In Diagramm 1 wurden die gemessenen Temperaturen im Kalorimeter gegen die vergangene Zeit aufgetragen. Die Werte stammen aus Tabelle 2. Durch Verlängerung des linearen Anteils zum Anfangszeitpunkt $t = 0s$ konnte die Gleichgewichtstemperatur \bar{T} abgelesen werden. Der Fehler wird mithilfe einer Fehlergeraden bestimmt. Durch die Differenz der Werte bei $t = 0$ ergibt sich der Fehler:

$$\underline{\underline{\bar{T} = (48,6 \pm 0,4)^\circ\text{C}}}$$

$$\Delta\bar{T} = \bar{T} - \bar{T}_{\text{Fehler}} \quad (3.1)$$

Aus der Gleichgewichtstemperatur \bar{T} lässt sich die Wärmekapazität des Kalorimeters also der Wasserwert mit Gleichung 1.5 berechnen:

$$\underline{\underline{W = (95 \pm 17) \frac{\text{J}}{\text{K}}}}$$

Der Fehler folgt nach dem Fehlerrechner aus dem Skript:

$$\frac{\Delta W}{W} = \sqrt{\frac{\Delta T^2 (T_2 - T_1)^2}{(T - T_1)^2 (T - T_2)^2} + \frac{\Delta T_1^2}{(T - T_1)^2} + \frac{\Delta T_2^2}{(T - T_2)^2} + \frac{\Delta m_k^2}{(m_k - m_w)^2} + \frac{\Delta m_w^2}{(m_k - m_w)^2} + \frac{\Delta c_w^2}{c_w^2}} \quad (3.2)$$

Vergleicht man den erhaltenen Wert mit dem Literaturwert von $70 \frac{\text{J}}{\text{K}}$ so ergibt sich eine Abweichung des Messwerts von $1,5 \sigma$

3.2 Aufgabe II

Für die Berechnung der spezifischen Wärme muss zuerst die Siedetemperatur des Wassers bei gemessenem Luftdruck berechnet werden. Dabei gilt nach Gleichung 1.7 für die Siedetemperatur T_1 mit einem gemessenen Luftdruck von 1012,3 hPa:

$$T_1 = (99,9806 \pm 0,0028)^\circ\text{C}$$

Daraus ergibt sich für die spezifische Wärmekapazität c_m nach Gleichung 1.6 und die Molwärme $c_{mol} = c_m \cdot M$ mit M als molarer Masse:

Material	$m_{kw}[g]$	$T_{vor}[^\circ\text{C}]$	$T_{nach}[^\circ\text{C}]$	$c_m[\text{J/gK}]$	$c_{mol}[\text{J/molK}]$
Graphit	$592,47 \pm 0,01$	$24,30 \pm 0,07$	$28,70 \pm 0,09$	$0,77 \pm 0,02$	$9,25 \pm 0,24$
Alu.	$622,29 \pm 0,01$	$30,6 \pm 0,1$	$35,7 \pm 0,1$	$0,84 \pm 0,03$	$22,7 \pm 0,8$
Blei	$623,28 \pm 0,01$	$28,00 \pm 0,08$	$31,20 \pm 0,09$	$0,13 \pm 0,01$	27 ± 2

Tabelle 3.1: Wärmekapazitäten gemessen im Kalorimeter

Dadurch, dass beim Thermometer ein systematischer Fehler vorhanden ist, wird zuerst die Differenz $A = \bar{T} - T_2$ berechnet, da sich dort dieser Fehler aufhebt. Bei der restlichen Fehlerrechnung wurde der systematische Fehler berücksichtigt.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta c_m}{c_m}\right)^2 &= \frac{c_w^2 \Delta m_k^2}{(W - c_w m_k + c_w m_w)^2} + \frac{c_w^2 \Delta m_w^2}{(W - c_w m_k + c_w m_w)^2} \\ &+ \frac{\Delta T^2}{(T - T_2)^2} + \frac{\Delta T_2^2}{(T - T_2)^2} + \frac{\Delta W^2}{(W - c_w m_k + c_w m_w)^2} \\ &+ \frac{\Delta c_w^2 (m_k - m_w)^2}{(W - c_w m_k + c_w m_w)^2} + \frac{\Delta m_x^2}{m_x^2} + \frac{\Delta A^2}{A^2} \end{aligned} \quad (3.3)$$

3.2.1 Vergleiche

Die Werte werden nun mit den Literaturwerten verglichen. Zusätzlich wird die spezifische Wärmekapazität mithilfe Dulong-Petit berechnet:

$$c_{DP} = 3 \frac{R}{M} \quad (3.4)$$

Mit $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ als universelle Gaskonstante und M als molare Masse. Daraus lässt sich folgende Tabelle erstellen.

Material	$c_m [\text{J/gK}]$ gemessen	$c_m [\text{J/gK}]$ Literatur	σ_{Lit}	c_{DP}	σ_{DP}
Graphit	$0,77 \pm 0,02$	0,709	3	2,077	70
Alu.	$0,84 \pm 0,03$	0,90	2	0,925	2,8
Blei	$0,13 \pm 0,01$	0,129	0,1	0,120	1

Tabelle 3.2: Vergleiche der Wärmekapazitäten

3.3 Aufgabe III

Im letzten Teil werden die Molwärmen und spezifischen Wärmekapazitäten mithilfe Gleichung 1.8 bei der Temperatur von Siedendem Stickstoff berechnet.

Material	$c_m [\text{J/gK}]$	$c_{mol} [\text{J/molK}]$
Graphit	$0,5098 \pm 0,0023$	$6,123 \pm 0,027$
Alu.	$0,759 \pm 0,003$	$20,48 \pm 0,08$
Blei	$0,1298 \pm 0,0006$	$26,89 \pm 0,12$

Tabelle 3.3: Wärmekapazitäten gemessen mit Stickstoff

Dabei gilt der folgende Fehler.

$$\frac{\Delta c_m}{c_m} = \sqrt{\frac{\Delta T_1^2}{(T_1 - T_2)^2} + \frac{\Delta m_x^2}{m_x^2}} \quad (3.5)$$

Abschließend wird das Verhältnis der Molwärmen bei beiden Temperaturen bestimmt woraus die

Debye-Wärme bestimmt werden kann. Für den Fehler des Verhältnisses gilt:

$$\frac{\Delta(\frac{c_{molN_2}}{c_{molH_2O}})}{(\frac{c_{molN_2}}{c_{molH_2O}})} = \sqrt{(\frac{\Delta c_{molN_2}}{c_{molN_2}})^2 + (\frac{\Delta c_{molH_2O}}{c_{molH_2O}})^2} \quad (3.6)$$

Zuletzt lassen sich die Ergebnisse in folgender Tabelle zusammenfassen.

Eigenschaft	Graphit	Aluminium	Blei
Kalorimeter			
spez. Wärme. c_m [J/gK]	$0,77 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,03$
Molwärme c_{mol} [J/molK]	$9,25 \pm 0,24$	$22,7 \pm 0,8$	27 ± 2
In Stickstoff			
spez. Wärme. c_m [J/gK]	$0,5098 \pm 0,0023$	$0,759 \pm 0,003$	$0,1298 \pm 0,0006$
Molwärme c_{mol} [J/molK]	$6,123 \pm 0,027$	$20,48 \pm 0,08$	$26,89 \pm 0,12$
$\frac{c_{molN_2}}{c_{molH_2O}}$	$0,66 \pm 0,17$	$0,93 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,07$
Debye-Temp. Θ [K]	630 ± 30	210 ± 10	80 ± 18
Abweichung σ von Θ	50	22	0,8

Tabelle 3.4: Relevante Ergebnisse zusammengefasst

4. Zusammenfassung und Diskussion

4.1 Wasserwert

Der berechnete Wasserwert liegt bei $W = (95 \pm 17) \frac{\text{J}}{\text{K}}$. Verglichen mit dem angegebenen Wert von $70 \frac{\text{J}}{\text{K}}$ ergibt sich eine Abweichung von $1,5\sigma$. Der gemessene Wert liegt noch gut im 3σ Bereich. Deshalb ist der Wert mit dem angegebenen vereinbar und kann als genau anerkannt werden. Die größte Fehlerquelle liegt höchstwahrscheinlich in der genauen Bestimmung der Wassertemperatur vor der Messung. Durch den Einschüttvorgang konnte das Wasser Wärme an die Umgebungsluft abgeben wodurch es kälter als erwartet im Kalorimeter angekommen ist. Daraus resultierte eine kühlere Gleichgewichtstemperatur und dementsprechend ein höherer Wasserwert. Allerdings schwangt die Wärmeisolierung von Gerät zu Gerät weshalb der Vergleich nicht für alle Geräte sinnvoll ist.

4.2 Spezifische Wärme Kalorimeter

Die Ergebnisse von Aluminium mit $c_m = 0,84 \pm 0,03 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ und Blei $c_m = 0,13 \pm 0,01 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ sind mit Abweichungen von 2σ und $0,1\sigma$ als erfolgreich zu bewerten. Bei der Blei Messung hätten die Fehlerabschätzungen verringert werden können um das Ergebnis genauer eingrenzen zu können. Auffällig ist hingegen das Ergebnis von Graphit $c_m = 0,77 \pm 0,02 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$. Dieses erzielt eine Abweichung von 3σ . Dieser Bereich gilt zwar als akzeptabel jedoch muss das Ergebnis kritisch betrachtet werden. Einen Fehler könnte der Wasserwert sein, jedoch müsste dieser Fehler auch auf die anderen Werte zutreffen. Es muss auf einen systematischen Fehler geschlossen werden, bei welchem kleine Fehler in der Versuchsdurchführung passiert sind.

Besonders auffällig ist ebenfalls die hohe Abweichung von 70σ bei Graphit von der Dulong-Petit Methode. Das Problem bei der Dulong Petit Methode ist, dass sie bei leichten Elementen wie Kohlenstoff versagt. Das kommt, da die Schwingungen sehr Hochfrequent sind und deshalb die Energiezustände nicht vollständig angeregt sondern quantisiert sind.

4.3 Spezifische Wärme Stickstoff

Zu erwarten ist, dass die gemessenen Kapazitäten etwas zu hoch sind. Der ausschlaggebende Grund dafür wäre eine Verdunstung des Stickstoffs aufgrund des Kontakts zur Luft mit Zimmertemperatur. Dadurch steigt die Massendifferenz und demnach auch die berechnete Wärmekapazität. Ebenfalls kann Stickstoff beim Sieden aus dem Dewargefäß herausprudeln, was ebenfalls zu einem erhöhten Massenverlust führt. Dieser Effekt ist auch bei dieser Messung zu erkennen:

$$c_C = 0,5098 \pm 0,0023 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \quad c_{Al} = 0,759 \pm 0,003 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \quad C_{Pb} = 0,1298 \pm 0,0006 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \quad (4.1)$$

Da diese Werte zu klein sind erkennt man aber nicht direkt, da keine Literaturwerte als Referenz angegeben sind. Daher müssen dafür die Debye-Temperaturen betrachtet werden.

4.4 Debye-Temperaturen

Die abgelesenen Debye Temperaturen sind:

$$\Theta_C = 80 \pm 18 \text{ K} \quad \Theta_{Al} = 210 \pm 10 \text{ K} \quad \Theta_{Pb} = 630 \pm 30 \text{ K} \quad (4.2)$$

Die Debye-Temperaturen sind direkt abhängig von dem Verhältnis der Wärmekapazitäten bei den beiden Messtemperaturen. Die Debye Temperatur von Blei kann mit einer Abweichung von $0,8 \sigma$ als genau betrachtet werden. Da dort ebenfalls der Wert der spezifischen Wärme als erfolgreich gemessen betrachtet wird, gilt hier auch für den Messwert bei Stickstoff, dass dieser erfolgreich gemessen wurde. Dies kann angenommen werden, da die Messtemperatur bei Stickstoff direkt abhängig von der Debye-Temperatur und der Wärmekapazität im Kalorimeter abhängt.

Auffällig sind die Debye-Temperaturen von Aluminium und Graphit. Die Abweichungen betragen hier 22σ und 50σ . Beim Aluminium ist auf einen Messfehler in der Stickstoffmessung zu schließen welcher auf die oben genannten systematischen Fehlerquellen zurückzuführen sein muss, da auch hier der Messwert aus dem Kalorimeter genau ist.

Bei Graphit ist die Ermittlung der Fehlerquelle etwas komplexer wobei natürlich die gleichen systematischen Fehler wie für das Aluminium gelten. Jedoch gilt der Literaturwert zum Vergleich für Diamant, da Graphit keine einheitliche Debye-Temperatur festgesetzt ist. Aufgrund dessen ist als Fehlerquelle hier auch der Literaturwert zu berücksichtigen. Allerdings ist die Abweichung von 50σ zu groß um es bei einer simplen Abweichung des Literaturwerts zu belassen. Die Messung muss hier als Fehlerhaft betrachtet werden. Bei Graphit wird der größte Fehler in dem unkontrollierten Verdunsten des Stickstoffs liegen. Da die Graphit-Ptobe am größten war, ist nicht auszuschließen, dass flüssiger Stickstoff durch das Sieden aus dem Gefäß gelangt ist.

4.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Versuch im allgemeinen erfolgreich war. Die Werte lagen meist in dem 3σ der Literaturwerte. Daher können diese als Bestätigung der Literaturwerte angesehen werden. Jedoch sollte die Messung der Werte des Graphits wiederholt werden, da dort der Wert der Debye-Temperatur sehr stark von dem Referenzwert abweicht.

Zu verbessern an der Versuchsdurchführung wäre das verwenden größerer Dewargefäße um einerseits die Isolation gegen die Umluft zu verbessern und andererseits das Risiko eines Massenverlustes durch das Überschwappen des siedenden Stickstoffs zu minimieren.

Dazu kommt, dass das Thermometer teilweise sehr lang gebraucht hat um eine konstante Temperatur anzuzeigen. Dies könnte besonders in der Messung des Wasserwerts Fehler hinterlassen haben. Dementsprechend wäre ein Thermometer besser geeignet, dass sich schneller einstellt.