

**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN**

Fakultät Physik

Physikalisches Grundpraktikum

Versuch: **KA**

Aktualisiert: am 17.04.2020

Spezifische Wärmekapazität

Inhaltsverzeichnis

1 Aufgabenstellung	2
2 Allgemeine Grundlagen	2
2.1 Spezifische und molare Wärmekapazität	2
2.2 Regel von Dulong und Petit	2
3 Kalorimeter	3
3.1 Ideales Mischungskalorimeter	3
3.2 Reales Mischungskalorimeter	4
3.3 Elektrisches Aufheizkalorimeter	4
4 Anhang	5
4.1 Zur rechnerischen Bestimmung der Sprungtemperatur	5
4.2 Beweis für die Gleichheit der Flächen	5
4.3 Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen	6
Fragen	7
Literatur	7

1 Aufgabenstellung

Bestimmen Sie die Wärmekapazität eines Aufheizkalorimeters sowie mit dessen Hilfe die spezifische und molare Wärmekapazität eines Festkörpers.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Spezifische und molare Wärmekapazität

Bei konstantem Volumen folgt aus dem 1. Hauptsatz der Wärmelehre, dass die einem Körper der Masse m zugeführte Wärmeenergie ΔQ der Erhöhung der inneren Energie ΔU entspricht und somit eine Temperaturerhöhung $\Delta T \sim \Delta U$ bewirkt. Der Proportionalitätsfaktor C bezeichnet die *Wärmekapazität* des Körpers:

$$\Delta Q = \Delta U = C \cdot \Delta T \quad \rightarrow \quad C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \tag{1}$$

Die Wärmekapazität ist zum einen materialspezifisch und hängt aber zum andere auch von der Masse m bzw. der Stoffmenge ν des Körpers ab (extensive Größe). Mithilfe der *spezifischen Wärmekapazität* c (der Wärmekapazität pro Masseneinheit) bzw. der *molaren Wärmekapazität* c_{mol} (der Wärmekapazität pro Stoffmenge) betrachtet man ausschließlich die Materialeigenschaft (intensive Größe):

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T} \qquad c_{\text{mol}} = \frac{C}{\nu} = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T} \tag{2}$$

Die SI-Einheiten der verschiedenen Wärmekapazitäten lauten also:

$$[C] = \frac{\text{J}}{\text{K}} \qquad [c] = \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \qquad [c_{\text{mol}}] = \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Die spezifische und die molare Wärmekapazität sind über die *molare Masse* M verknüpft:

$$c_{\text{mol}} = \frac{m}{\nu} \cdot c = M \cdot c$$

2.2 Regel von Dulong und Petit

Die spezifische Wärmekapazität $c(T)$ fester Stoffe ist temperaturabhängig (Abb. 1). Bei höheren Temperaturen ist jedoch die maximale Anzahl von näherungsweise sechs Freiheitsgraden angeregt, jeweils drei in kinetischer und potentieller Energie von Schwingungen der Atome im Festkörper. Somit wird c temperaturunabhängig.

Nach dem Gleichverteilungssatz wird dann pro Teilchen (Atom bzw. Molekül) und pro Freiheitsgrad die thermische Energie $k_B T/2$ aufgenommen mit k_B als Boltzmann-Konstante. Jedes Atom hat also eine innere Energie $U_A \approx 3k_B T$. Für die Stoffmenge ν ergibt sich somit

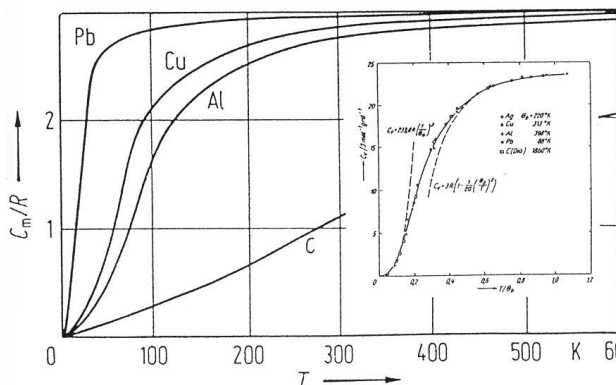


Abb. 1: Spezifische (molare) Wärmekapazität einiger Metalle (Einsatz: Verlauf für kleine Temperaturen) mit R als universelle Gaskonstante.

Stoff	$c/\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$	$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	$c_{\text{mol}}/\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
Aluminium	0,888	27,0	24,0
Eisen	0,460	55,9	25,7
Blei	0,130	207,2	26,9

Tabelle 1: Beispiele für Wärmekapazitäten von Festkörpern bei 20 °C

eine innere Energie von $U \approx 3kT \cdot \nu N_A$ mit $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}/\text{mol}$ als Avogadro-Konstante. Mit Gl. 1 und Gl. 2 führt dies auf die *Regel von Dulong-Petit* für die molare Wärmekapazität ($k_B N_A = R$):

$$c_{\text{mol}} = \frac{1}{\nu} \frac{\Delta U}{\Delta T} \approx 3R \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (3)$$

Hierbei ist $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ die universelle Gaskonstante. Im Rahmen dieses Modells ist die molare Wärmekapazität also für alle Festkörper gleich (Tab. 1).

3 Kalorimeter

3.1 Ideales Mischungskalorimeter

In einem möglichst ideal wärmeisolierten Gefäß, das selbst eine geringe Wärmekapazität C_W besitzt (ein sogenanntes *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 eine Wassermenge $m_{w,1}$ mit der Anfangstemperatur T_1 . Es wird eine bekannte Wassermenge $m_{w,2}$ mit der (z.B. geringeren) Temperatur T_2 hinzugefügt und die Mischtemperatur T_M (siehe Abb. 3) gemessen. Unter Vernachlässigung von Wärmeverlusten an die Umwelt folgt die Wärmekapazität C_W des Kalorimeters aus der Energiebilanz $\Delta Q_{\text{auf}} = \Delta Q_{\text{zu}}$:

$$(m_{w,1}c_w + C_W) \cdot (T_1 - T_M) = m_{w,2}c_w \cdot (T_M - T_2) \quad (4)$$

Hierbei ist c_w die Wärmekapazität von Wasser.

- *Bestimmung von c_k :* Der Probekörper (bzw. die Probeflüssigkeit) mit der Masse m_k wird auf die Temperatur T_1 aufgeheizt und in das teilweise mit Wasser (Masse m_w) gefüllte Kalorimeter mit der Ausgangstemperatur T_2 gebracht. Analog zu (4) folgt die Wärmekapazität c_k des Probekörpers aus der Energiebilanz:

$$(m_w c_w + C_W) \cdot (T_M - T_2) = m_k c_k \cdot (T_1 - T_M) \quad (5)$$

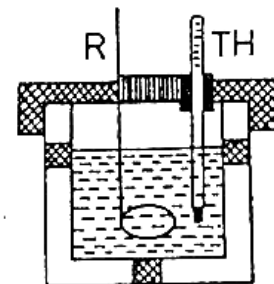


Abb. 2: Aufbauskitze

3.2 Reales Mischungskalorimeter

Die Verluste in realen Kalorimetern können dann berücksichtigt werden, wenn sie die linken Seiten der Gleichungen (4) und (5) betreffen. Verluste, die ein Körper vor und während des Einbringens in das Kalorimeter erfährt, sind zunächst keiner Quantifizierung zugänglich. (Sie entfallen aber bei einer elektrischen Heizung wie im nächsten Abschnitt.)

Infolge einer endlichen Mischungszeit und Wärmeableitung nach außen kommt es bei der vom Kalorimeter aufgenommenen Wärme zu Verlusten. Man erkennt sie in Abb. 3 an fallenden oder steigenden Kurven $T(t)$ in den stationären Bereichen (Vorversuch: Punkte A – C, Nachversuch: Punkte D – E).

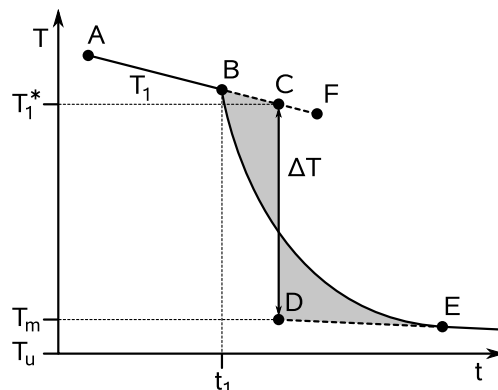


Abb. 3: Temperaturverlauf im realen Mischungskalorimeter

Zur Korrektur dieser Verluste extrapoliert man die Vor- und Nachversuchs-Kurven in den Bereich der Mischung und verbindet sie derart durch eine vertikale Linie, dass die in Abb. 3 schraffierten Flächen gleich sind (s. Anhang). Der senkrechte Abstand ist die Temperaturdifferenz ΔT . T_1^* ist die maßgebliche Anfangstemperatur und tritt an die Stelle von T_1 in den Gleichungen (4) und (5). Die exakte Mischungstemperatur ergibt sich zu $T_M = T_1^* - \Delta T$.

3.3 Elektrisches Aufheizkalorimeter

Beim elektrischen Aufheizkalorimeter (s. Abb. 4(a)) erfolgt die Energiezufuhr allmählich durch elektrisches Heizen. Während des Hauptversuchs fließt für die Zeit $\Delta t = t_2 - t_1$ durch die Heizspirale im Gefäß der elektrische Strom I . Die aufgewendete elektrische Energie $\Delta E_{el} = P_{el} \cdot \Delta t = UI \cdot \Delta t$ geht als Wärmeenergie vollständig in das Kalorimeter über, was eine Temperaturänderung ΔT verursacht. Aus der Energiebilanz kann man auf die Wärmekapazität des Systems schließen:

$$C = \frac{UI \cdot \Delta t}{\Delta T} \tag{6}$$

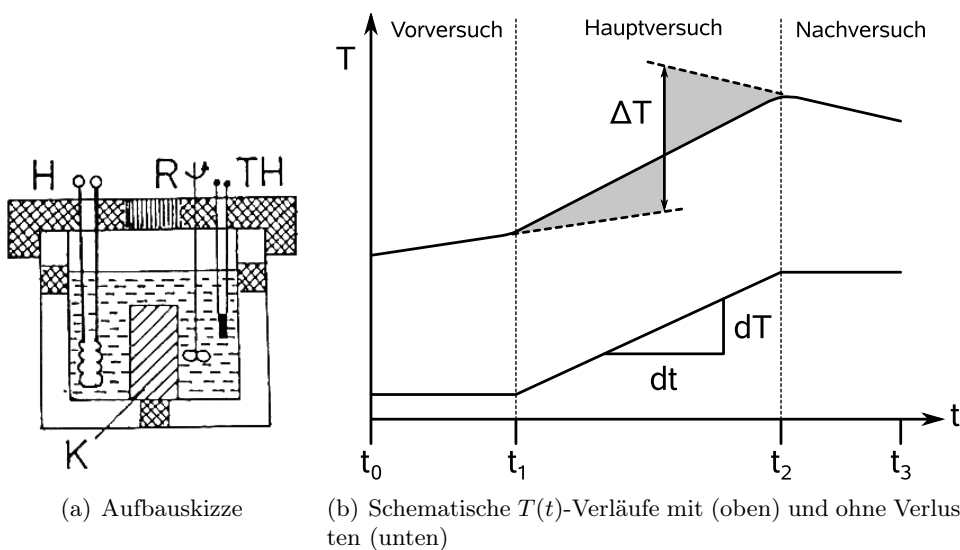


Abb. 4: Zum Heizkalorimeter

Der Versuch zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_k eines Probekörpers (bzw. einer Probeflüssigkeit) gliedert sich wiederum in zwei Teilversuche:

1. *Bestimmung von C_1* : Im Gefäß befindet sich eine Wassermenge c_w . Es wird für eine Zeit Δt_1 mit Gleichstrom (Leistung $U_1 \cdot I_1$) geheizt, was in einem Temperaturanstieg ΔT_1 resultiert. Mit Gleichung (6) ergibt sich die Wärmekapazität $C_1 = m_w c_w + C_W$.
2. *Bestimmung von c_k* : Neben der gleichen Wassermenge befindet sich im Gefäß auch der Probekörper (bzw. die Probeflüssigkeit) mit der Masse m_k . Ein analoger Heizversuch mit Gleichstrom (Leistung: $U_2 \cdot I_2$) führt über eine Heizzeit Δt_2 zu einer Temperaturänderung ΔT_2 . Es resultiert gemäß (6) die Wärmekapazität C_2 , für die gilt:

$$C_2 = m_k c_k + m_w c_w + C_W = m_k c_k + C_1$$

Die gesuchte spezifische Wärmekapazität lautet nun:

$$c_k = \frac{C_2 - C_1}{m_k} = \frac{1}{m_k} \cdot \left[\frac{U_2 I_2 \cdot \Delta t_2}{\Delta T_2} - \frac{U_1 I_1 \cdot \Delta t_1}{\Delta T_1} \right] \quad (7)$$

Liegen Verluste vor, müssen die Temperaturdifferenzen wie im vorigen Abschnitt extrapoliert werden. Bei vernachlässigbaren Verlusten kann auch die Steigung der $T(t)$ -Kurven im Hauptversuch ausgewertet werden.

4 Anhang

4.1 Zur rechnerischen Bestimmung der Sprungtemperatur

Die Sprungtemperatur ΔT kann über eine Ausgleichsrechnung auf der Basis zeitlich äquidistanter fehlerbehafteter Messpunkte $T \pm \Delta T$ ermittelt werden, wobei der zeitliche Abstand t^* zwischen den Messpunkten als fehlerfrei angenommen werden kann [4]. Man geht wie folgt vor:

1. Berechnung der Regressionsgeraden $T(t) = a + b \cdot t$ (also Bestimmung der Koeffizienten a und b) für alle drei Abschnitte der $T(t)$ -Kurve (Vor-, Haupt- und Nachversuch)
2. Berechnung der Standardabweichungen der Temperatur (und daraus der Koeffizienten a und b) an den Grenzen n äquidistanter Zeitintervalle t^* [3] [4], wiederum für alle Abschnitte der $T(t)$ -Kurve

$$s_T^2 = \frac{\sum_i (\Delta T_i)^2}{n-2} \quad s_a^2 = s_T^2 \cdot \frac{2(2n+1)}{n(n-1)} \quad s_b^2 = \frac{s_T^2}{t^{*2}} \cdot \frac{12}{n(n^2-1)}$$

3. Ermittlung der fiktiven mittleren Zeit t_m sowie der zugehörigen Temperaturdifferenz ΔT , die einer sprunghaften Energiezufuhr entspricht, aus der Forderung gleicher Flächen entsprechend Abb. 4(b)

$$\Delta T = (a_2 - a_1) + (b_2 - b_1) \cdot t_m \quad s_{\Delta T} = \sqrt{s_{a_1}^2 + s_{a_2}^2 + (s_{b_1}^2 + s_{b_2}^2) \cdot t_m^2}$$

4. Ermittlung von c_k durch (7) sowie des Fehlers Δc_k aus Fehlerfortpflanzung von (7)

4.2 Beweis für die Gleichheit der Flächen

Es geht um die Berechnung der vom Kalorimeter aufgenommenen (oder abgegebenen) Wärmeenergie, z.B. der linken Seite von (4), worin die Temperaturdifferenz verfälscht ist. Dies gelingt bei Berücksichtigung des an die Umgebung mit der Temperatur T_u abfließenden Wärmestromes \dot{Q}^u , der

proportional zur Temperaturdifferenz ist und sich mit einer *Konstanten für die Kalorimeterverluste* K wie folgt berechnet

$$\dot{Q}^u = \frac{dQ^u}{dt} = K \cdot (T(t) - T_u)$$

Damit wird klar, dass das Integral

$$Q^u = K \cdot \int_0^\infty (T(t) - T_u) dt = \text{konst}$$

den gesamten Wärmeverlust während des Versuchs beschreibt, dadurch der gesamten eingetragenen Wärmeenergie entsprechen muss und somit konstant ist. Da dieses Integral proportional zum Integral der Messkurve $T = f(t)$ ist, müssen demnach die Flächen in Abb. 3 so gewählt werden, dass sie gleich groß sind.

4.3 Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen

Für tiefe Temperaturen (s. Einsatz in Abb. 1) liefert die quantenmechanische *Debye-Theorie* für die Wärmekapazität von Festkörpern:

$$c_{\text{mol}}(T) = \frac{12\pi^4}{5} \cdot R \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \quad \text{für } 0 < T \leq 0,1 \cdot \Theta_D$$
$$c_{\text{mol}}(T) = 3R \cdot \left[1 - \frac{3}{20} \cdot \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2\right] \quad \text{für } T > 0,5 \cdot \Theta_D$$

Hierbei ist $\Theta_D = h \cdot f_d / k$ die *Debye-Temperatur*, und f_d die obere Gitterschwingungsfrequenz.

Autorenschaft

Diese Versuchsanleitung wurde in ihrer ursprünglichen Form von L. Jahn, B. Wehner, J. Pöthig und J. Stelze erstellt und von M. Kreller, J. Kelling, F. Lemke und S. Majewsky bearbeitet. Aktuelle Änderungen werden von der Praktikumsleitung durchgeführt.

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 Aufheizmethode zur Bestimmung von c_k !
5. Wie kann man welche Wärmeverluste reduzieren?
6. Was besagt die Regel von Dulong-Petit? Wann gilt sie, und wann nicht?
7. Welche Maßeinheiten hat die Wärmekapazität, die spezifische Wärmekapazität, die molare Wärmekapazität und die spezifische Schmelzwärme?
8. Leiten Sie die Gleichungen (4) bis (7) her!
9. Was kann man allgemein über c_p und c_v bei Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern aussagen?
10. Nennen und erläutern Sie fünf Möglichkeiten zur Temperaturmessung!
11. Wie lautet der erste Hauptsatz der Wärmelehre?

Literatur

- [1] F. Kohlrausch, *Praktische Physik, Band 2*, Teubner-Verlag, Stuttgart 1996
- [2] W. Walcher, *Praktikum der Physik*, Teubner-Verlag, Stuttgart 1989
- [3] W. Ilberg (Hrsg.), M. Krötzsch (Hrsg.) et. al., *Physikalisches Praktikum für Anfänger*, Teubner-Verlag, Leipzig 1994
- [4] W. H. Gränicher, *Messung beendet, was nun?*, vdf, Hochschulverlag an der ETH Zürich, Zürich 1996