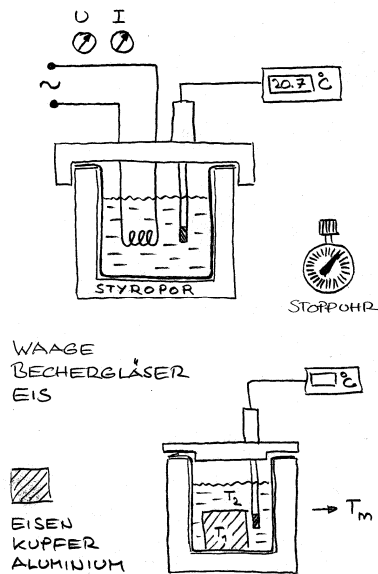


## SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT

## GPI

Stichworte

- Innere Energie und Wärme;
- 1. Hauptsatz der Wärmelehre. Wärmekapazität;
- *Du-Long-Petit'sche-Regel*.
- Phasenübergänge, Schmelzwärme.
- *Joulesche Wärme*

Ziele des Versuchs

Untersuchung der Wärmekapazität fester Körper und der Schmelzwärme des Wassers (Eises). Einführung in elementare Mess- und Auswertetechniken und Berücksichtigung systematischer Fehler.

Literatur

[1]: Kapitel 5.1, 5.2.3, 5.6.1, 5.6.2, 6.3.3

[2]: Kapitel 34.8 mit 34.15, 37.2

[3]: Kapitel 3.2.3

Aufgaben

1. Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Wasser.
2. Bestimmung der spezifischen und molaren Wärmekapazitäten von Aluminium, Eisen, Kupfer und Acrylglas (Plexiglas) und Vergleich mit der *Dulong-Petit'schen-Regel*.
3. Bestimmung der spezifischen Schmelzwärme von Eis.

Physikalische GrundlagenInnere Energie und Wärme

In einem allgemeinen physikalischen System ist die ungeordnete Energie (statistische Energie, Wärme) mit der geordneten Bindungsenergie gekoppelt und bildet die *innere Energie*  $U$  als Gesamtenergie des Systems, die sich wegen des unbestimmten Austauschs nicht weiter in Anteile zerlegen und abspalten lässt (wie Anteile potentieller Energie  $E_{\text{pot}}$  oder kinetischer Energie  $E_{\text{kin}}$  des Ladungs- oder Massenschwerpunkts des Systems). Das Wesen der statistischen Energie liegt darin, eine Ensembleeigenschaft der Teilchen und Quanten des Systems zu sein, wobei die mikroskopischen Zustände des Systems ständig fluktuieren und eine *Unbestimmtheit* des Systems erzeugen. Diese Unbestimmtheit ist physikalisch bedeutend und wird durch die *Entropie*  $S$  als wichtige Zustandsgröße des Systems ausgedrückt.

Die innere Energie steht in Zusammenhang mit den Zustandsgrößen des Systems. Sie kann durch *Arbeit*  $dW$  und *Wärme*  $dQ$  geändert werden.

Die Änderung der inneren Energie durch Arbeit ist an eine Volumenänderung gebunden:

$$(1) \quad dW = p dV$$

Wegen der oben geschilderten Kopplung mit geordneten Energieformen kann die Wärme als statistische Energieform grundsätzlich nicht als Teil des *Energiebestands* eines Systems, sondern nur als Austauschform  $dQ$  definiert werden, wobei ihr Wesen darin liegt, mit der Änderung oder dem Austausch von Entropie verbunden zu sein:

$$(2) \quad dQ = T dS$$

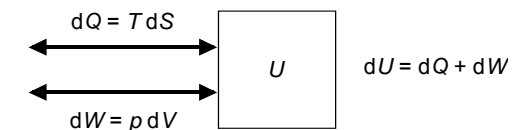
Die Temperatur stellt das *thermodynamische Potential* dar. Sie beschreibt die thermische Energie qualitativ als statistischer Parameter der Verteilung bzw. Besetzung der Zustände des Systems.

Die Wärme ist keine integrierbare Funktion eines Systems und es gibt keine Zustandsgröße "Q". Gleichung (2) stellt ihre Definition als Energieform dar, wobei sich als integrale Form bei einer abgeschlossenen Zustandsänderung eine gesamte, umgesetzte *Wärmemenge*  $\Delta Q$  ergibt.

Der *1. Hauptsatz der Wärmelehre* bezieht die innere Energie als Teil der Gesamtenergie und die Wärme als Austauschform von Energie in den Energieerhaltungssatz ein:

$$(3) \quad E_{\text{gesamt}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + U = \text{const} \quad \text{und}$$

$$(4) \quad dU = dQ + dW$$

Wärmekapazität

Wärme verursacht entweder eine Temperaturänderung oder eine Änderung der inneren Struktur des Systems (Phasenumwandlungen; s.u.). Für den ersten Fall bezeichnet man als *Wärmekapazität*  $C$  das Verhältnis von ausgetauschter Wärme und Temperaturänderung:

$$(5) \quad C = \frac{dQ}{dT}$$

Die Wärmekapazität hängt im Allgemeinen von der Temperatur ab, d.h.  $C = f(T)$ , und zusätzlich von den mit dem Prozess verbundenen Zustandsänderungen. Festkörper und Flüssigkeiten haben sehr kleine Ausdehnungskoeffizienten, so dass Druck und Volumen als konstant betrachtet und der Austausch von Arbeit bei einer begleitenden Volumenänderung vernachlässigt werden können.  $C$  ist dann unabhängig von der speziellen Zustandsänderung. Zusätzlich kann die Wärmekapazität bei genügend hohen Temperaturen auch als näherungsweise unabhängig von  $T$  angenommen werden:

$$(6) \quad C = \frac{dQ}{dT} \approx \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \text{const}$$

#### Temperatenausgleich

Bringt man zwei Körper unterschiedlicher Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  in thermischen Kontakt miteinander, so findet ein Wärmeaustausch statt, bis sich eine gemeinsame (Misch-) Temperatur  $T_m$  eingestellt hat. Wegen der Energieerhaltung muss dabei die Wärme, die der heißere Körper abgibt, gleich der Wärme sein, die der kältere Körper aufnimmt:

$$(7) \quad c_1 m_1 (T_m - T_1) = c_2 m_2 (T_2 - T_m).$$

#### Spezifische Wärmekapazität und Dulong-Petit'sche Regel

Die Wärmekapazität eines Systems ist mengenproportional, wobei der auf die Masse (Einheit kg) bezogene Wert die *spezifische Wärmekapazität*  $c$  und der auf die Stoffmenge  $\nu$  (Einheit Mol) bezogene Wert die *molare Wärmekapazität*  $C_M$  genannt werden:

$$(8) \quad C = c m = C_M \nu$$

Die molare Wärmekapazität beträgt bei genügend hohen Temperaturen (Raumtemperatur) für die meisten festen Stoffe übereinstimmend etwa 25 J/(mol K). Dies Verhalten wird als *Dulong-Petit'sche-Regel* bezeichnet.

#### Phasenumwandlungen

Phasenumwandlungen sind Veränderungen der inneren Struktur des Systems, bei denen sich bei gleichbleibender Temperatur die Entropie ändert und Unstetigkeitsstellen des Temperatur-Entropie-Zusammenhangs auftreten. Einfache Beispiele sind die Umwandlungen zwischen den Aggregatzuständen gasförmig, flüssig und fest.

Die an Phasenumwandlungspunkten zu- oder abgeführte Wärme verändert nicht die Temperatur des Systems (die Wärmekapazität ist scheinbar unendlich groß), sondern kompensiert die Energie durch die Veränderung der Ordnungs- und Bindungszustände des Systems. Sie wird als *latente* oder verborgene Wärme bezeichnet; wie die Schmelz- und Verdampfungswärmen, die bei Phasenumwandlungen in der Energiebilanz zu berücksichtigen sind.

#### Joulesche Wärme

Bei einem elektrischen Strom durch einen Leiter wird Energie als Wärme an den Leiter (und die weitere Umgebung) übertragen. Die umgesetzte Wärmemenge beträgt:

$$(9) \quad \Delta Q = U I \Delta t$$

wobei  $U$  die Spannung,  $I$  die Stromstärke und  $\Delta t$  das Zeitintervall sind.

#### Darstellung der physikalischen Grundlagen

(zur Vorbereitung als Teil des Berichts): Kurze Darstellung zur inneren Energie, Wärme und Wärmekapazität. Ergänzende Erklärung der Wärmeleitung für unterschiedliche Materialien. Kurze Darstellung der thermodynamischen Verhältnisse beim Schmelzen. Erläuterung der *Dulong-Petit'schen-Regel*. Aufstellung der Messgleichungen.

#### Apparatur und Geräte

Siehe Titelseite: Einfaches Kalorimeter aus einem Aluminiumgefäß mit Styropor-Isolierung; Probekörper (Aluminium, Eisen, Kupfer, Plexiglas)

Halbleiter-Widerstands-Digitalthermometer (1/10 K).

Heizeinsatz (Drahtwicklung). Netzgerät (Transformator mit stufenweise wählbarer Ausgangsspannung); zwei Digitalmultimeter für Strom- und Spannungsmessung; Verbindungskabel. Handstoppuhr(1/10s).

Verschiedene Messgefäße. Waage. Eis (Eisbox im Versuchsraum, Eismühle in der Treppenhalle).

#### Versuchsdurchführung und Auswertung

##### (Vorversuch zu Aufgabe 1 (Wasseräquivalent))

Da das Kalorimeter an allen Austauschprozessen beteiligt ist, muss dessen Wärmekapazität berücksichtigt und in einem Vorversuch ermittelt werden. Dazu wird kaltes Wasser ( $m_W \approx 300$  g,  $T_1 \approx 0$  °C) in das leere, auf Zimmertemperatur  $T_R$  befindliche Kalorimeter gefüllt. Aus der Temperaturerhöhung des Wassers auf den Wert  $T_m$  kann entsprechend (7) auf die Wärmekapazität des Kalorimeters  $C_K$  geschlossen werden:

$$(10) \quad C_K (T_R - T_m) = c_W m_W (T_m - T_1).$$

Da die spezifische Wärme  $c_W$  des Wassers zunächst nicht bekannt ist, berechnet man das Verhältnis  $C_K/c_W = m_A$ . Dieser Wert repräsentiert die Masse einer fiktiven Menge Wasser, die die gleiche Wärmekapazität wie das Kalorimeter besitzt; sie wird *Wasseräquivalent* des Kalorimeters genannt. Diese Größe lässt sich in den folgenden Messgleichungen einfach verwenden, indem man sie bei der jeweiligen Massenbilanz berücksichtigt:

$$(11) \quad m = m_W + m_A.$$

##### Zu Aufgabe 1 (Spezifische Wärme von Wasser)

Es wird die noch im Kalorimeter befindliche Wasserprobe vom Vorversuch benutzt. Durch eine kleine elektrische Heizung kann der Wasserprobe eine bestimmte Wärmemenge  $\Delta Q$  zugeführt werden. Für die Umwandlung elektrischer in thermische Energie (*Joulesche Wärme*, siehe *Versuch GLEICHSTROM/WECHSELSTROM*) gilt im Zeitintervall  $\Delta t$ :

$$(12) \quad \Delta Q = U I \Delta t,$$

wobei  $I$  die Stromstärke und  $U$  die Spannung am Widerstand ist. Die Temperaturerhöhung soll aus Genauigkeitsgründen mindestens 10 K betragen. Anfangs- und Endtemperatur sollen symmetrisch zur Zimmer-

temperatur liegen um systematische Fehler durch Wärmeaustausch mit der Umgebung wegen unzureichender thermischer Isolation des Kalorimeters möglichst gering zu halten.

### Messungen

Bei der Messung der spezifischen Wärmekapazität von Wasser (Wassermenge etwa 300 g) durch elektrische Wärmezufuhr soll das resultierende Temperaturintervall aus Genauigkeitsgründen etwa 10 K betragen und symmetrisch zur Raumtemperatur liegen. Hinweise zum elektrischen Aufbau sind im Platzskript angegeben. Zur Beurteilung der Messergebnisse ist es vorteilhaft, während der Heizphase die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit (etwa alle Minute) zu protokollieren und messbegleitend kritisch zu betrachten.

### Zu Aufgabe 2

Die Messung der spezifischen Wärmekapazitäten der Metalle erfolgt durch Mischexperimente. Erst wird sehr kaltes Wasser in das Kalorimeter gefüllt (etwa 200 g; im Kalorimeter mit Eis nachkühlen; das Eis dann aber vollständig entfernen oder schmelzen lassen), dann werden die auf Raumtemperatur befindlichen Probekörper dazugegeben.

### Zu Aufgabe 3 (Schmelzwärme)

Die Schmelzwärme wird aus der Abkühlung bestimmt, die schmelzendes Eis bei einer Wasserprobe verursacht. Bei Aufstellung der Messgleichung müssen drei Anteile am Wärmeaustausch berücksichtigt werden: für das Eis die Aufnahme der Schmelzwärme und die anschließende Aufwärmung von  $T_0 = 273,15 \text{ K}$  ( $= 0 \text{ °C}$ ) auf die Mischtemperatur  $T_m$  und für die Wasserprobe die Abkühlung auf die Mischtemperatur.

Als Wasserprobe wird wieder das noch im Kalorimeter befindliche warme Wasser aus dem Heizversuch benutzt. Die Eismasse sollte etwa 50 g betragen (zwei große Würfel). Das Eis aus der Kühlbox muss eine Weile in einem Wasserbad gehalten werden, um die Temperatur  $0 \text{ °C}$  anzunehmen.

### Ergänzende Fragen (optional)

1. Nach dem *Gleichverteilungssatz* beträgt die mittlere thermische Energie eines Teilchens  $\frac{1}{2} kT$  pro Freiheitsgrad (*Boltzmann-Konstante*  $k$ ). Wie viel Freiheitsgraden pro Atom entspricht der Wert der *Dulong-Petit'schen-Regel*?
2. Zu den systematischen Fehlern durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung kommen bei einem nicht vollständig geschlossenen Kalorimeter zusätzliche durch Konvektion und Verdampfung oder Kondensation. Welche Argumente ergeben sich daraus für eine günstige Wahl der Temperaturintervalle bei den Experimenten?
3. Der thermische Ausgleichsvorgang innerhalb der Probekörper wird durch eine thermische Diffusionszeit  $\tau_D$  charakterisiert, die zu  $\rho \cdot c / \lambda$  proportional ist (Dichte  $\rho$ ; spezifische Wärmekapazität  $c$ ; Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ ). Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  beträgt bei Raumtemperatur etwa  $400 \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$  für Kupfer und  $0,2 \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$  für Acrylglas. Wie groß ist das damit zu erwartende Verhältnis der Diffusionszeiten? Steht dies in Einklang mit den Beobachtungen, bzw. wie sind beobachtete Abweichungen zu erklären?

### Literaturwerte

Spezifische Wärmekapazität von Wasser bei  $20 \text{ °C}$ :

$$c_w = 4,1818 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Spezifische Schmelzwärme von Wasser:

$$\Gamma_E = 333,7 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Spezifische Verdampfungswärme von Wasser bei

$p = 1,0132 \text{ bar}$  und  $T = 373,15 \text{ K}$

$$\Gamma_{v1} = 2255,5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Spezifische Verdampfungswärme von Wasser bei

$p = 1,0132 \text{ bar}$  und  $T = 273,15 \text{ K}$

$$\Gamma_{v2} = 2500,5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

(Quelle: KOHLRAUSCH; Praktische Physik 3; p.43 B.G.Teubner Stuttgart).