

Spezifische Wärmekapazität von Festkörpern

Die spezifische Wärmekapazität von Stoffen beschreibt die benötigte thermische Energie um 1 kg dieses Stoffes um 1 K zu erwärmen. Bei Festkörpern wird die Wärme in elastischen Schwingungen der Atome/Moleküle um ihre Gleichgewichtslage gespeichert. Diese Schwingungen werden Phononen genannt. Die Kalorimetrie ist ein wichtiges Mittel um Phasenübergänge von Stoffen zu bestimmen, z.B. die Schmelztemperatur. Die moderne Variante als *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) ist ein weit verbreitetes Verfahren zur Untersuchung der Reinheit von chemischen Proben, da sich durch Verunreinigungen der Schmelzpunkt und die Wärmekapazität ändert.

1 Lernziele

- Mischtemperatur von Flüssigkeiten und Festkörpern in Flüssigkeiten
- spezifische Wärmekapazität c in $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
- molare Wärmekapazität C in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
- Wärmekapazität von Metallen nimmt mit der Temperatur zu, Zusatzmaterial
- Gesetz von Dulong-Petit: für hohe Temperaturen ist $C_{\text{Metall}} \approx 3R = 24.9 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
- Unterschied zwischen Interpolation und Extrapolation von Daten

2 Experimenteller Aufbau

- Kalorimeter
- Digitalthermometer mit $u(\vartheta) = 0.1 \text{ K}$
- Waage und Probenkörper aus Aluminium und Kupfer
- Wasserkocher und Wasser mit $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4186 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
- Magnetrührer
- Flüssiger Stickstoff
- mm-Papier für die Auswertung
- ausgedruckte Vorlage mit halblogarithmischer Skala
- praktisch: die Android-APP [Interval timer](#) von der Firma dreamspark



3 | Messung - | Durchführung - | Auswertung

3.1 Mischtemperatur Wasser im Kalorimeters

Mit der Android-App *Interval Timer* können Sie sehr bequem einen Timer für alle 30s einrichten: Training und Pause mit 00:30 und 30 Sets, damit es auf keinen Fall stoppt während Ihrer Messung.

- 1) Messen Sie die Leermasse des Kalorimeters mit Deckel und Thermometer, sowie die Temperatur ϑ_k des kalten Wassers (*griechisch-theta*-wenn die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ angegeben wird).
- 2) Das Kalorimeter wird zu ca. 40% mit 90°C heißem Wasser befüllt und geschlossen. Die Masse wird erneut gemessen, um die Masse m_w des heißen Wassers zu bestimmen.
- 3) Protokollieren Sie alle 30s über 4 Minuten die Temperatur des Wassers. Mischen Sie dann zügig kaltes Wasser hinzu, so dass ein Füllstand von ca. 80% erreicht wird - **die Zeitmessung und Protokollierung alle 30s wird nicht angehalten.**
- 4) Protokollieren Sie für weitere 4 Minuten die Temperatur des Wassers.
- 5) Messen Sie die Masse des Kalorimeters mit dem Wasser um die Masse m_k des zugegebenen kalten Wassers zu bestimmen.

3.2 Diagramm $\vartheta(t)$ und Berechnung der Mischtemperatur

- a) Erstellen Sie aus Ihrer Messserie zur Wassermischung ein Temperatur-Zeit Diagramm $\vartheta(t)$ auf mm-Papier. Verwenden Sie geeignete Achseneinteilungen.
- b) Lesen Sie die *extrapolierten* Temperaturen des warmen Wassers ϑ_w und der Mischtemperatur ϑ_m zum Zeitpunkt der Zugabe des kalten Wassers aus Ihrem Diagramm ab, siehe Zusatzmaterial.

- c) Die Mischtemperatur soll auch berechnet und mit dem Messwert verglichen werden. Dazu benötigen Sie die Wassermassen und den Temperaturen vom kalten und warmen Wasser. Die Formel ist sehr einfach, da beides Wasser ist und Sie nicht die Wärmeabgabe des Kalorimeters berücksichtigen $Q_{ab} = Q_{auf} \rightarrow m_w c_{H_2O} (\vartheta_w - \vartheta_m) = m_k c_{H_2O} (\vartheta_m - \vartheta_k)$:

$$\vartheta_m = \frac{m_w \vartheta_w + m_k \vartheta_k}{m_w + m_k} \quad (1)$$

- d) Um die berechnete Temperatur mit der gemessenen zu vergleichen, müssen wir auch die Unsicherheit der berechneten Temperatur bestimmen. Dazu werden die partiellen Ableitungen der Gl. (1) benötigt und die von Ihnen abgeschätzten Unsicherheiten der Messgrößen. Notieren Sie ihre geschätzten Messunsicherheiten und berechnen Sie in der folgenden Formel die Terme einzeln und summieren Sie dann:

$$u(\vartheta_m) = \frac{m_k (\vartheta_w - \vartheta_k)}{(m_w + m_k)^2} u(m_w) + \frac{m_w (\vartheta_w - \vartheta_k)}{(m_w + m_k)^2} u(m_k) + \frac{m_w}{m_w + m_k} u(\vartheta_w) + \frac{m_k}{m_w + m_k} u(\vartheta_k). \quad (2)$$

- e) Was hat einen größeren Einfluss auf die berechnete Temperatur, die Massenbestimmung oder die Temperaturmessung?
 f) Geben Sie die berechnete Temperatur richtig gerundet mit der zugehörigen Messunsicherheit an und vergleichen Sie diese mit der mit der gemessenen Mischtemperatur. Ihre berechnete Temperatur sollte etwas kleiner sein, da das Kalorimeter auch Wärme ans Wasser abgibt.

3.3 Temperaturabnahme des Wassers durch eine Probe aus Aluminium oder Kupfer

Dieser Ablauf ist für einen Probenkörper aus Aluminium oder aus Kupfer durchzuführen. Sie bestimmen, wie viel Wärme notwendig ist, um 1 kg Cu/Al um 1 K zu erwärmen. Temperaturdifferenzen werden in K Kelvin angegeben. Wir wissen, dass für die Erwärmung von 1 kg Wasser um 1 K genau 4186 J benötigt werden, $c_{H_2O} = 4190 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dies ist sehr viel im Vergleich zu anderen Stoffen, nur Wasserstoff und Helium haben mehr. Wasser hat bei Raumtemperatur die höchste spezifische Wärmekapazität aller Flüssigkeiten und Feststoffe.

- 1) Messen Sie die Masse m_p des trocknen Probenkörpers. Notieren Sie ebenfalls die Messunsicherheit $u(m_p)$. Die Leermasse Ihres trockenen Kalorimeters mit Deckel wurde schon bestimmt.
- 2) Das Kalorimeter ist von der Messung zuvor noch zu ca. 80% mit lauwarmen Wasser gefüllt. Entfernen Sie Kondenswassertropfen auf der Innenseite des Deckels. Die Masse wird erneut gemessen, um die aktuelle Füllmasse m_{H_2O} des Wasser zu bestimmen.
- 3) Der Probenkörper muss trocken sein und wird vorsichtig und vollständig in flüssigen Stickstoff eingetaucht. **Achtung, nur unter Aufsicht des Betreuers!** Wenn der Stickstoff an dem Körper nicht mehr siedet, hat der Probenkörper eine Temperatur von exakt $\vartheta_p = -196^\circ\text{C}$ erreicht.
- 4) Während Ihr Probenkörper abkühlt protokollieren Sie alle 30 s über 4 Minuten die Temperatur des Wassers. Der Betreuer bringt den Probenkörper in Ihr Kalorimeter **NICHT ANFASSEN** und Sie verschließen es wieder - **die Zeitmessung und Protokollierung alle 30 s wird nicht angehalten**.
- 5) Protokollieren Sie für weitere 5 Minuten die Temperatur des Wassers. Mit dem Rührer können Sie das Wasser besser mischen. Notieren Sie gegebenenfalls weitere Beobachtungen.

3.4 Berechnung: spezifische $c_{Cu/Al}$ und molare $C_{Cu/Al}$ - Wärmekapazität

- a) Erstellen Sie wiederum ein Temperatur-Zeit Diagramm $\vartheta(t)$ um die Ausgangstemperatur des warmen Wassers ϑ_{H_2O} und die Mischtemperatur ϑ_m , durch Extrapolation zu ermitteln.
- b) Berechnen Sie die spezifische Wärmekapazität ihrer Probe c_p nach der Gleichung:

$$c_p = \frac{c_{H_2O} m_{H_2O} (\vartheta_w - \vartheta_m)}{m_p (\vartheta_m - \vartheta_p)}. \quad (3)$$

- c) Bestimmen Sie die ebenfalls die molare Wärmekapazität Ihres Körpers $C_{Cu/Al}$.
- d) Vergleichen Sie Ihre berechneten Wärmekapazitäten mit den Tabellenwerten in Zusatzmaterial.

3.5 Abkühlung von Wasser durch Konvektion

Es wird die Abkühlung von Wasser über einen weiten Temperaturbereich gemessen. Um dies zu beschleunigen ist ein kleiner Ventilator und ein Magnetrührer im Aufbau. Um alle 3 Minuten über zirka 45 Minuten einen Wert aufzunehmen können Sie auch die App Interval Timer benutzen.

- 1) Erstellen Sie auf mm-Papier ein Diagramm mit ΔT auf der y -Achse von 0 bis 80°C und bis 45 min. auf der x -Achse. Ein Diagramm mit halblogarithmischen Achsen erhalten Sie vom Betreuer.
- 2) Notieren Sie die angezeigte Raumtemperatur ϑ_{Raum} des Temperaturfühlers beim Magnetrührer.
- 3) Vergewissern Sie sich, dass der Lüfter läuft, das Magnetrührstäbchen im Glas ist und die Drehzahl auf 0 steht.
- 4) Füllen Sie das Glas zu zirka 80% mit sprudelnd kochendem Wasser. **! Heiß !**
- 5) Stellen Sie den Magnetrührer gerade so klein ein, dass die Flüssigkeit sich nur sehr wenig bewegt.
- 6) Starten Sie Ihre Messung und protokollieren Sie die Temperatur $\vartheta(t)$ alle 3 Minuten für 40 Minuten. Berechnen Sie währenddessen die Temperaturdifferenz $\Delta T = \vartheta(t) - \vartheta_{\text{Raum}}$ und Tragen Sie diesen Wert in Ihre Diagramme ein.

3.6 Auswertung: Berechnung des Abkühlungskoeffizienten Ihres Aufbaus

Der Wasserbecher wird durch Strahlung und durch Luftkonvektion gekühlt. Die thermisch abgestrahlte Leistung ist $\dot{Q} = \varepsilon \sigma_{\text{B}} A (T(t)^4 - T_{\text{Raum}}^4)$ mit der Temperatur T in K, der Oberfläche A , der Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma_{\text{B}} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ und dem Emissionsgrad $\varepsilon \approx 0.91$. Für kleine Temperaturunterschiede ΔT ist die abgestrahlte Leistung proportional zu ΔT . Ebenso ist die Abkühlung durch Konvektion/Verdunstung proportional zu ΔT . Beide Prozesse können zusammengefasst werden und es ergibt sich vereinfacht $d\Delta T/dt = -\alpha \Delta T$.

Es liegt für nicht zu große ΔT eine abfallende Exponentialfunktion mit dem Abkühlungskoeffizienten α vor, welcher bestimmt werden soll:

$$\Delta T(t) = \Delta T_0 e^{-\alpha t} \quad ; \quad \Delta T = \vartheta(t) - \vartheta_{\text{Raum}} \quad . \quad (4)$$

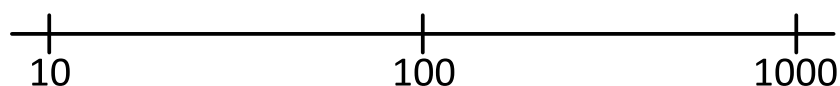
- a) Tragen Sie eine passende Gerade in der halblogarithmischen Auftragung ein. Die Messwerte bei hohen Temperaturdifferenzen können etwas von der Gerade abweichen. Diese Abweichung ist eine größere Energieabgabe als nach dem exponentiellen Gesetz weil zusätzlich Strahlung abgegeben wird.
- b) Lesen Sie den Schnittpunkt der Gerade mit der y -Achse für $t = 0$ aus Ihrer Abbildung ab. Dies ist ΔT_0 , denn es gilt $\exp(-\alpha \cdot 0) = 1$.
- c) Wir wollen auch das α bestimmen. Lesen Sie das ΔT_{end} Ihrer Gerade an $t = t_{\text{end}}$ ab. Es gilt ja $\ln(\Delta T_{\text{end}}/\Delta T_0) = -\alpha \cdot t_{\text{end}}$. Berechnen Sie α und geben Sie dies mit der richtigen Einheit an.

4 Vorbereitung, Fragen und Berechnungen vor Versuchsantritt

- 1) Was ist ein Mol und was gibt die molare Masse eines Stoffes an?
- 2) Wie ist die Umrechnung von Kelvin in $^\circ\text{C}$?
- 3) Was sind die spezifische und die molare Wärmekapazität, Zusammenhang, Formelzeichen und Einheit?
- 4) Was besagt das Gesetz von Dulong-Petit?
- 5) Was ist der Unterschied zwischen Interpolation und Extrapolation von Daten?

Berechnungen vor Versuchsantritt

- 6) Berechnen Sie die Zeit, welche ein Wasserkocher mit einer Leistung von 1000 W benötigt, um einen Liter Wasser von 10°C zum Kochen zu bringen. Der Wirkungsgrad von Wasserkochern ist 95%.
- 7) Zeichnen Sie in Ihrem Protokollbuch ein Koordinatensystem, welches 10 cm hoch und 15 cm breit ist. Überlegen Sie sich Achseneinteilungen um die folgenden Wertepaare dort so einzutragen, damit die Diagrammfläche gut ausgenutzt wird: $\{(0,70); (30,68); (60,64); (90,60); (120,35); (150,33); (180,31)\}$.
- 8) Sie wollen bei diesem Versuch ebenfalls lernen mit logarithmischen Skalen umzugehen. Unten stehende Skala ist logarithmisch, der Abstand zwischen den Skalenstrichen ist 5 cm. Berechnen Sie die Position der Punkte 50, 200 und 700 und tragen Sie diese dort ein. Hinweis: Berechnen Sie den dekadischen Logarithmus $\log_{10} x = \lg x$ der Skalenwerte und der Punkte.

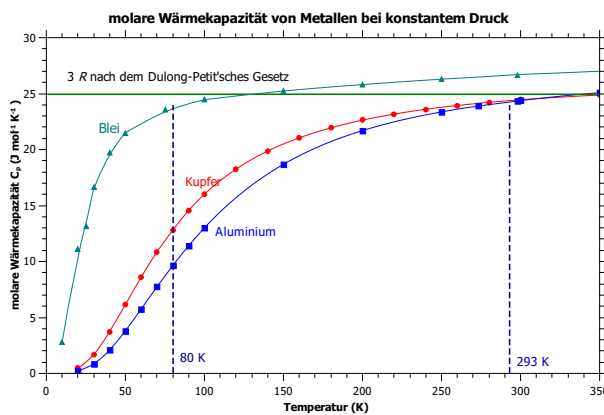


5 Literatur

- [1] W. Schenk and F. Kremer (Hrsg.), *Physikalisches Praktikum*. Springer, 14. Auflage, 2014, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-00666-2>.
- [2] D. Meschede, *Gerthsen Physik*. Springer, 25. Auflage, 2015, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-45977-5>.

6 Zusatzmaterial

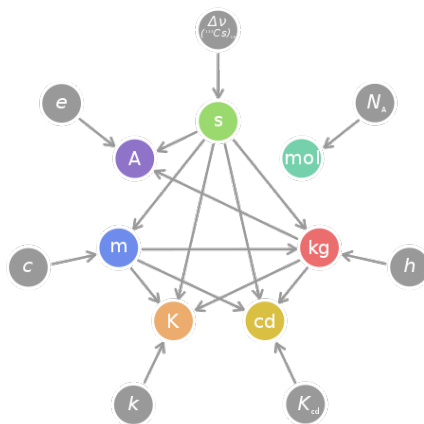
- Die molaren Massen von Kupfer und Aluminium sind $M_{Cu} = 63.54 \text{ gmol}^{-1}$, $M_{Al} = 26.98 \text{ gmol}^{-1}$
- Stickstoff siedet unter Normaldruck bei 77 K. Dies ist die Temperatur des verwendeten flüssigen Stickstoffs. Jede zugeführte Wärme führt *nicht* zur Erhöhung der Temperatur der Flüssigkeit sondern zum Verdampfen von Flüssigkeit. Analog wird Wasser im Kochtopf nicht heißer als 100 °C.
- Die Wärmekapazität von Wasser ist $c_{H_2O} = 4186 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1} = 1 \text{ kcal}$. Jetzt verstehen Sie den Umrechnungsfaktor zwischen cal und J bei den Energieangaben auf Lebensmitteln.
- Die allgemeine Gaskonstante ist $R = k_B N_A = 8.31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, was somit fest definiert ist nach dem neuen SI-System.



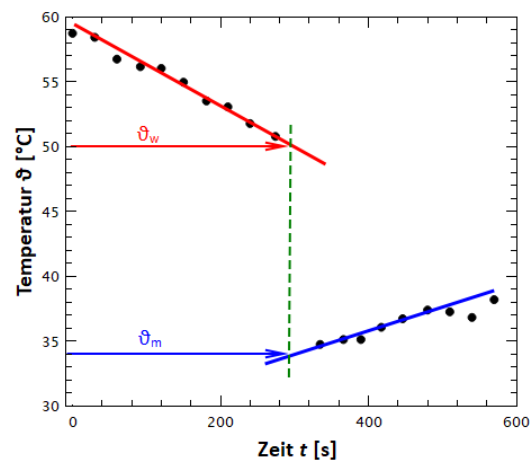
Diese Abbildung zeigt die Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität C_p von Metallen bei einem konstantem Druck von 1 bar.

Bei 80 K ist $C_{Cu}^{80K} = 12.85 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ und $C_{Al}^{80K} = 9.63 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, sowie bei Raumtemperatur von 20 °C ist $C_{Cu}^{293K} = 24.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $C_{Al}^{293K} = 24.1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

- Das SI-Einheitensystem wurde 2019 umgestellt und unter anderem das Ur-Kilogramm in Paris zur Definition abgeschafft. Seit 2019 werden die fundamentalen Basiseinheiten über sieben Naturkonstanten definiert, welche per Definition keine Unsicherheit mehr ausweisen, sie sind exakt festgelegt. Nicht die Lichtgeschwindigkeit c wird in Meter pro Sekunde gemessen sondern der Meter über die Lichtgeschwindigkeit definiert. Das Kelvin ergibt sich aus der zahlenmäßig festgelegten Boltzmann-Konstante $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, usw. Siehe auch den Wikipedia Artikel https://de.wikipedia.org/wiki/Internationales_Einheitensystem und nebenstehende Abbildung.



Die SI-Basisgrößen und die zugehörige Naturkonstante zur Definitionen (seit Mai 2019)



Extrapolation zur Bestimmung der Temperatur des warmen Wassers ϑ_w und der Mischtemperatur ϑ_m . Hier, wenn ein sehr kalter Körper in das warme Wasser gegeben wird und die Durchmischung nicht optimal ist.