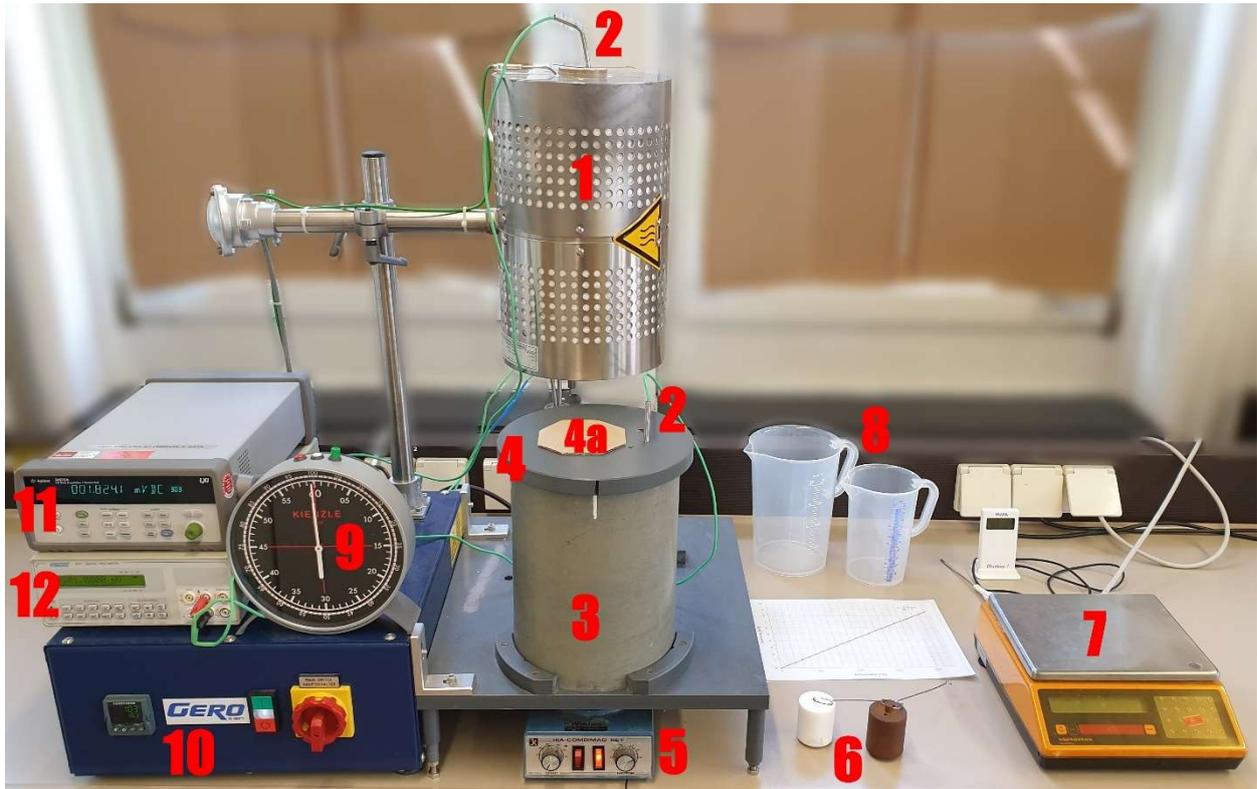


SPEZIFISCHE WÄRME



1. Versuchsplatz

- 1 – Aufheizofen
- 2 – Thermoelemente
- 3 – Kalorimeter - im Inneren befindet sich ein Magnetrührfisch
- 4 – Kalorimeterdeckel mit Abdeckung (4a) und Thermoelement (2). An der Innenseite des Deckels befindet sich der Fangkorb für die Proben (6)
- 5 – Magnetrührer
- 6 – Proben
- 7 – Waage
- 8 – Messbecher
- 9 – Stoppuhr
- 10 – Steuerung/Temperaturregelung für den Aufheizofen
- 11 – Datalogger (zeigt die Temperatur/Spannungswerte [mV] der Probe im Aufheizofen)
- 12 – Multimeter (zeigt die Temperatur/Spannungswerte [mV] des Wassers im Kalorimeter)

2. Allgemeines zum Versuch

Unter der **Wärmekapazität** C eines Körpers versteht man den Quotienten aus der ihm zugeführten Wärmemenge ΔQ und der dadurch hervorgerufenen Änderung ΔT seiner Temperatur für den Grenzfall infinitesimal kleiner Änderungen:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1)$$

Ihre Einheit ist $[C] = \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Die spezifische Wärme c (besser **spezifische Wärmekapazität**) eines einheitlichen Stoffes ist der Quotient aus der Wärmekapazität des aus ihm bestehenden Körpers und dessen Masse m , also

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \cdot \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2)$$

Ihre Einheit ist $[c] = \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Die Größe $\bar{C} = c \cdot M$ ($M = \text{Molmasse}$) bezeichnet man als die Molwärme (besser **molare Wärmekapazität**).

Wird die Temperatur eines einheitlichen Stoffes durch Wärmeaustausch mit der Umgebung geändert, so ist die hierbei gemessene Wärmekapazität abhängig von der gleichzeitigen Änderung anderer thermodynamischer Variablen. Laufen keine chemischen Reaktionen ab und spielen äußere elektrische bzw. magnetische Felder keine Rolle, so sind insbesondere die gleichzeitigen Änderungen des Druckes p und des Volumens V zu betrachten. Es werden folgende Fallunterscheidungen getroffen:

Isochore Prozesse (Volumen konstant)

In diesem Fall wird die Wärmekapazität unter der Bedingung gemessen, dass das Volumen des betrachteten Systems konstant gehalten wird (und auch keine anderen Arbeiten am System geleistet werden). Auf diese Weise ist C_V , die Wärmekapazität bei konstantem Volumen, definiert als:

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V \quad (3)$$

Unter der oben genannten Voraussetzung gilt für den ersten Hauptsatz:

$$\Delta U = \Delta Q \quad (\text{da } \Delta W = 0) \quad (4)$$

(U : **innere Energie**)

Aus (3) und (4) wird dann

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ \bar{C}_V = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V \\ c_V = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{array} \right. \quad (5)$$

Isobare Prozesse (Druck konstant)

In diesem Fall wird die Wärmekapazität unter der Bedingung des konstanten Drucks gemessen. Sind außer der Volumenarbeit $p \cdot dV$ keine anderen Arbeiten am System zugelassen, so lässt sich C_p , die Wärmekapazität bei konstantem Druck, wie folgt definieren:

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p \quad (6)$$

Unter den oben angegebenen Bedingungen folgt aus der Definition der **Enthalpie** ($H = U + pV$) und dem 1. Hauptsatz für die Änderung der Enthalpie H :

$$\Delta H = \Delta Q \quad (7)$$

Aus (6) und (7) folgt

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \\ \bar{C}_p = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p \\ c_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \end{array} \right. \quad (8)$$

Im Allgemeinen ist \bar{C}_p größer als \bar{C}_V , da gegen den äußeren Druck zusätzlich Volumenarbeit geleistet werden muss. So erhält man für

- ideale Gase: $\bar{C}_p = \bar{C}_V + R$
- Festkörper: $\bar{C}_p \approx \bar{C}_V (\approx 3 R, \text{ s. u.})$

Gegenüber Gasen ist für Festkörper i. d. R. die zu leistende Volumenarbeit und damit der Unterschied zwischen \bar{C}_p und \bar{C}_V gering. Es lässt sich folgender *allgemein gültiger Zusammenhang* ableiten, der hier ohne Beweis¹ angegeben werden soll:

$$\bar{C}_p - \bar{C}_V = \frac{1}{\kappa} \cdot T \cdot \bar{V} \cdot \alpha^2 \quad (9)$$

¹ s. Wedler, 4. Auflage, Kap. 1.1.13

$$\alpha: \text{isobarer Volumenausdehnungskoeffizient: } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\kappa: \text{isotherme Kompressibilität: } \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Diesen Zusammenhang kann man sich plausibel machen, wenn man bedenkt, dass die Differenz $\bar{C}_p - \bar{C}_V$ die bei der Erwärmung zu leistende Druck-Volumenarbeit (pro Temperaturintervall) beschreibt. Diese Arbeit sollte mit dem Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität des Mediums zusammenhängen.

Die Gleichungen (5) und (8) weisen auf den engen Zusammenhang zwischen spezifischer Wärmekapazität und dem energetischen Zustand des betrachteten Systems hin. Dieser energetische Zustand ist gekennzeichnet durch die Verteilung der Gesamtenergie auf mögliche innere Bewegungsfreiheitsgrade, z.B. die der **Translation**, **Rotation** und **Oszillation** bei einem Gasmolekül.

Nach dem Gleichverteilungsgesetz der Energie entfällt auf jeden Freiheitsgrad die gleiche Energie, die den mittleren Wert $\frac{1}{2} kT$ (für ein **Molekül**) bzw. $\frac{1}{2} RT$ (für ein **Mol**) hat. Die einzelnen Freiheitsgrade werden in oben angegebener Reihenfolge mit steigender Temperatur nacheinander angeregt, so dass die spezifische Wärmekapazität sich im Allgemeinen mit der Temperatur verändert.

Eine Deutung der experimentellen $C(T)$ - **Kurven** mit Hilfe klassischer Theorien ist kaum möglich, da die atomaren Bewegungsmechanismen quantenmechanischen Prinzipien unterliegen. Aufgrund der Quantisierung werden Bewegungsmodi mit Energien wesentlich größer als kT gar nicht angeregt. Lediglich in charakteristischen Temperaturbereichen, bei denen einige Freiheitsgrade voll angeregt und andere voll eingefroren sind, stimmen klassische Theorie und Quantenmechanik überein. Für die gesamte **Innere Energie** U erhält man dann (für ideale Gase):

$$U = U_0 + (f_t + f_r + 2f_{os}) \cdot \frac{k \cdot T}{2} \quad \text{für ein Molekül}$$

bzw.

$$\bar{U} = \bar{U}_0 + (f_t + f_r + 2f_{os}) \cdot \frac{R \cdot T}{2} \quad \text{für ein Mol} \quad (10)$$

f_t = Anzahl der Translationsfreiheitsgrade

k = Boltzmannkonstante

f_r = Anzahl der Rotationsfreiheitsgrade

R = Gaskonstante

f_{os} = Anzahl der Oszillationsfreiheitsgrade²

U_0, \bar{U}_0 = Nullpunktsenergie

² Für Schwingungen ergibt sich eine Komplikation in der Terminologie.

Einen Freiheitsgrad stellt man sich oft als eine Möglichkeit der Bewegung des Moleküls vor. Mathematisch präziser formuliert, zählen die Freiheitsgrade die quadratischen Beiträge zur Energie eines Moleküls ab. Für die Translationsfreiheitsgrade sind dies die Terme $\frac{1}{2} m v_x^2$, $\frac{1}{2} m v_y^2$ und $\frac{1}{2} m v_z^2$ (also 3). Für die Rotation sind es $\frac{1}{2} I_x \omega_x^2$, $\frac{1}{2} I_y \omega_y^2$ und $\frac{1}{2} I_z \omega_z^2$, wobei I das Trägheitsmoment für Drehungen um die jeweilige Achse ist. (Achtung, es treten nicht immer alle Terme auf, bei linearen Molekülen tritt z.B. aus quantenmechanischen Gründen keine Rotation um die Moleküllängsachse auf.)

Daraus lässt sich mit (5) die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v ermitteln. Für ein zweiatomiges Gasmolekül gilt z. B.:

$$f_t = 3, f_r = 2, f_{os} = 1$$

und somit

$$\bar{C}_v = \frac{7}{2} R$$

wenn alle Freiheitsgrade angeregt sind. Hier ist zu beachten, dass jede Schwingungsmode doppelt zu berücksichtigen ist, da bei einer Schwingung die Energie sowohl einen kinetischen als auch einen potentiellen Anteil enthält (vgl. Fußnote 2 auf S. 4).

Bei Flüssigkeiten und Festkörpern sind die Verhältnisse komplizierter. Der Festkörper lässt sich in idealisierter Weise durch ein Rauggitter darstellen. Um diese Gleichgewichtslagen führen die Massepunkte thermisch angeregte Schwingungen in die drei Raumrichtungen aus. Translations- und Rotationsbewegungen können die Gitterpunkte nicht ausführen. Näherungsweise lassen sich die Aussagen für ideale Gase analog übernehmen, so dass aus (10) für ideale Kristalle folgt:

$$\bar{U} = \bar{U}_0 + 3RT \quad (f_t = f_r = 0, f_{os} = 3,) \quad (11)$$

$$\bar{C}_v = 3 R$$

Auch hier treten sowohl kinetische Energie als auch potentielle Energie auf, weshalb sich die Energie pro Freiheitsgrad verdoppelt.

In der Tat wird dieser Wert von vielen kristallinen Elementen bei Zimmertemperatur erreicht (Regel von **Dulong-Petit**). Eine Ausnahme machen lediglich einige Elemente mit kleiner Atommasse (C, B, Be, Si). Hier bewirkt die geringe Masse, dass die Schwingungsfreiheitsgrade erst bei höheren Temperaturen voll angeregt sind. Dies liegt in der Quantisierung der Schwingungsenergie begründet.

Für molekulare Festkörper und Polymere liegt die molare Wärmekapazität in der Regel über dem von Dulong-Petit vorhergesagten Wert. Dies liegt daran, dass nicht nur die Schwingungen der Moleküle gegeneinander, sondern auch die *intramolekularen* Freiheitsgrade zur Wärmekapazität beitragen. Genau genommen müsste man die Wärmekapazität auf die Atome, nicht auf die

Bei den Schwingungen gibt es nun zu jeder Bewegungsmöglichkeit („Mode“) *zwei* quadratische Beiträge zur Energie, nämlich den kinetischen (z.B. $\frac{1}{2} m v_x^2$) und den potentiellen (z.B. $\frac{1}{2} \kappa x^2$, mit κ der Federkonstanten = Bindungsstärke einer chemischen Bindung). Gemäß dem Gleichverteilungssatz entfällt auf jeden Freiheitsgrad (im streng mathematischen Sinn, also auf jeden dieser beiden Terme) die mittlere Energie $\frac{1}{2} kT$. Auf die einzelne Schwingungs*mode* entfällt deshalb die Energie kT . Häufig – aber unpräzise – wird die Anzahl der Schwingungs*moden* als die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade bezeichnet. Dabei folgt man der Vorstellung, dass jeder Freiheitsgrad einer Bewegungsmöglichkeit entspricht, wie das ja für Translation und Rotation der Fall ist. Wenn man hier von der strikt mathematischen Terminologie abweicht, muss man aber den Gleichverteilungssatz umformulieren und dort nicht von „Freiheitsgraden“, sondern von „quadratischen Beiträgen zur Energie“ reden. Wie auch immer: Die mittlere Energie einer Schwingung ist (im Rahmen der klassischen Physik) kT , die mittlere Energie der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade ist $\frac{1}{2} kT$.

Moleküle beziehen. Wenn man dies tut, findet man jedoch i.d.R. Werte unterhalb von $3R$, weil die Schwingungen der leichten Atome gegen einander bei Raumtemperatur nicht angeregt werden. Die experimentelle Bestimmung von c_p erfolgt nicht direkt durch Messung des Differentialquotienten (8), sondern durch Bestimmung des Differenzquotienten ($\Delta H / \Delta T$). Da c_p im Allgemeinen bei $T > 300$ K temperaturabhängig ist, bestimmt man bei dieser Methode einen Mittelwert $\langle c_p \rangle$ der spezifischen Wärme, welcher der wahren spezifischen Wärmekapazität umso näher kommt, je kleiner ΔT ist.

Es gilt bei konstantem Druck:

$$\Delta H = H_{T_2} - H_{T_1} = m \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = m \cdot \langle c_p \rangle \Delta T \quad (12)$$

Wird zusätzlich im Temperaturintervall $T_1 < T < T_2$ bei T_U eine Phasenumwandlung erster Ordnung (' \rightarrow ") durchlaufen, z.B. Verdampfung oder Kristallisation, so beträgt die Enthalpiedifferenz

$$\Delta H = m \cdot \int_{T_1}^{T_U} c_p' dT + \Delta_U H + m \cdot \int_{T_U}^{T_2} c_p'' dT \quad (13)$$

($\Delta_U H$ Umwandlungsenthalpie)

Die Kurve $H(T)$ hat bei $T=T_U$ einen Sprung und die Kurve $c_p(T)$ eine Unstetigkeitsstelle, verbunden mit einem Sprung. Bei einphasigen Umwandlungen (Umwandlung 2. Ordnung, z. B. bei der **Curie - Temperatur** von Fe) hat die $H(T)$ - Kurve einen Knick und die $c_p(T)$ - Kurve weist einen charakteristischen Λ -Verlauf auf (Λ -**Umwandlung**). Es tritt keine zusätzliche Umwandlungswärme in Erscheinung. Messungen der spezifischen Wärme sind somit geeignet, Umwandlungserscheinungen zu studieren. Diese Technik führt im englischen den Namen „differential scanning calorimetry (DSC)“. Im vorliegenden Versuch werden Umwandlungen nicht betrachtet.

Die Enthalpiedifferenz ΔH in Gl. (12) wird folgendermaßen bestimmt:

Der Probekörper, der auf die Temperatur T_2 erwärmt wurde, wird in ein **adiabatisches** Kalorimeter eingebracht, wodurch sich dessen Temperatur von T_0 auf T_1 erhöht.

Als Bilanz ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Kalorimeter}} &= \Delta H_{\text{Körper}} \\ C'(T_1 - T_0) &= m \cdot \langle c_p \rangle (T_2 - T_1) \end{aligned} \quad (14)$$

C' ist die Wärmekapazität des Kalorimeters (oft Wasserwert genannt), die durch eine Kalibrierungsmessung (s. Versuchsdurchführung) ermittelt werden kann. Um eine möglichst große Annäherung der mittleren c_p -Werte an die wahren c_p -Werte zu erhalten, empfiehlt es sich,

die Differenz zweier ΔH -Werte zu bilden und aus dieser Differenz und der nun wesentlich geringeren Temperaturdifferenz den Mittelwert $\langle c_p \rangle$ zu berechnen.

$$\frac{\Delta H_{(T_3-T_1)} - \Delta H_{(T_2-T_1)}}{(T_3-T_1)-(T_2-T_1)} = \frac{\Delta H_{(T_3-T_1)} - \Delta H_{(T_2-T_1)}}{(T_3-T_2)} = m \cdot \langle c_p \rangle \quad (15a)$$

$$T = \frac{T_3 + T_2}{2} \quad (15b)$$

Aus der Beziehung

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{c}_p}{T} dT \approx \frac{\bar{c}_p}{T} \Delta T \quad (16)$$

lässt sich die zu einem Temperatursprung ΔT gehörende **Entropieänderung** ΔS berechnen.

3. Orientieren Sie sich über

- Grundlagen der Thermodynamik
- Kalorimetrie
- spezifische Wärme von Elementen und Verbindungen
- Enthalpie- und Entropieänderungen von reinen Gasen und Festkörpern
- Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme
- Wasserwertbestimmung bei kalorimetrischen Messungen

4. Literatur

- Lehrbücher der physikalischen Chemie

- | | | |
|----------------|-------------------------|---|
| - speziell: | Wedler 5.Aufl. Kap. 1.1 | Einführung in die chemische Thermodynamik |
| | Kap. 1.2.3. | Die molare Wärmekapazität der Gase |
| | Kap. 2.4. | Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik |
| | Kap. 4.2.5. | Thermodynamische Daten des idealen Kristalls |
| Atkins 4.Aufl. | Kap. 2.1.1 | Arbeit, Wärme, Energie |
| | Kap. 2.1.4 | Wärmeübergänge |
| | Kap. 4.2.4. | Die Klassifikation der Phasenübergänge nach Ehrenfest |
| | Kap. 8.1.1. | Das Versagen der klassischen Physik |
| | Kap. 17.2.2. | Wärmekapazitäten |

5. Aufgabe

Bestimmen Sie die spezifische Wärmekapazität von einem Metall (Kupfer, Eisen, Messing, Aluminium) und von Teflon.

6. Versuchsdurchführung

a) Bestimmung des Wasserwertes

Der Wasserwert C' des Kalorimeters, der sich aus der Wärmekapazität des im Kalorimetergefäßes befindlichen Wassers und der Wärmekapazität des Kalorimeters zusammensetzt, lässt sich wie folgt bestimmen (kleine Temperaturdifferenzen vorausgesetzt):

Zu Anfang des Versuchs wird das Kalorimetergefäß mit der Masse m'_{H_2O} (ca. 1 kg) und der Temperatur von 20 °C gefüllt und der Temperatúrausgleich mit dem Kalorimetergefäß abgewartet (Vorperiode). Zu diesem Wasser der Temperatur T_1 wird ca. 1 kg (m''_{H_2O}) Wasser der Temperatur T_2 (45 °C – 50 °C) hinzugegeben und die Mischungstemperatur T_m gemessen (**Haupt- und Nachperiode** - siehe unten).

Es gilt:

$$(m'_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} + C_G)(T_m - T_1) = m''_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} (T_2 - T_m)$$

C_G : Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes

Hieraus lässt sich C_G unter Benutzung des Literaturwertes für c_{p,H_2O} berechnen. Für die Wärmekapazität C' (Gl. 14) des Kalorimeters, das mit der Masse m_{H_2O} ($\hat{=} m' + m''$) gefüllt ist, gilt dann:

$$C' = m_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} + C_G$$

b) Versuch

Einer der Versuchskörper wird in den Ofen „gehängt“ und auf die gewünschte Temperatur (100 °C oder 200 °C) aufgeheizt. Während des Aufheizens des Probenkörpers wird das Kalorimeter mit ca. 2 kg Wasser (Temperatur ~20 °C) gefüllt und unter Rühren; der Magnetrührer wird während des ganzen Versuchs nicht ausgeschaltet; der Temperaturgang beobachtet (**Vorperiode**).

Nach Erreichen der vorgesehenen Versuchstemperatur im Ofen wird das Thermoelement entfernt, die Abdeckung vom Kalorimeter entfernt und das Kalorimeter unter den Ofen geschoben. Der Haltedraht des Probekörpers wird zur Seite herausgezogen und der Probekörper fällt in den Fangkorb des Kalorimeters. Man beginnt sofort mit der Beobachtung der **Haupt- und Nachperiode**. Der Temperaturverlauf wird am Datalogger/Multimeter abgelesen. Die Temperaturen werden nicht in °C angezeigt, sondern als Spannungswerte in mV. Die Umrechnung erfolgt anhand der ausliegenden Gleichung.

Aus der so bestimmten Temperaturerhöhung sowie den vorher bestimmten Größen können die ΔH -Werte berechnet werden.

Während des Versuchs wird dem Kalorimeter von außen (durch Wärmeleitung usw.) eine gewisse Wärmemenge ΔQ entzogen oder zugeführt. Der durch ΔQ bedingte Fehler kann durch eine sogenannte Gangbeobachtung, d.h. die Beobachtung der Temperaturänderung mit der Zeit vor dem Versuch (**Vorperiode**), während des eigentlichen Versuchs (**Hauptperiode**) und nach seiner Beendigung (**Nachperiode**) weitgehend ausgeschaltet werden. Eine völlig exakte Ermittlung von ΔQ ist verhältnismäßig umständlich. Es genügt jedoch in der Regel, den Gang der Vorperiode nach vorwärts und den der Nachperiode nach rückwärts geradlinig zu extrapolieren (siehe Abb. 1), und zwar auf den Zeitpunkt, bei dem etwa die Hälfte der Temperaturänderung erfolgt ist. Der hier abgelesene Temperatursprung ΔT wird als die richtige Temperaturdifferenz angesehen, die sich ergeben hätte, wenn der ganze Versuch momentan, also ohne Wärmeverlust, verlaufen wäre.

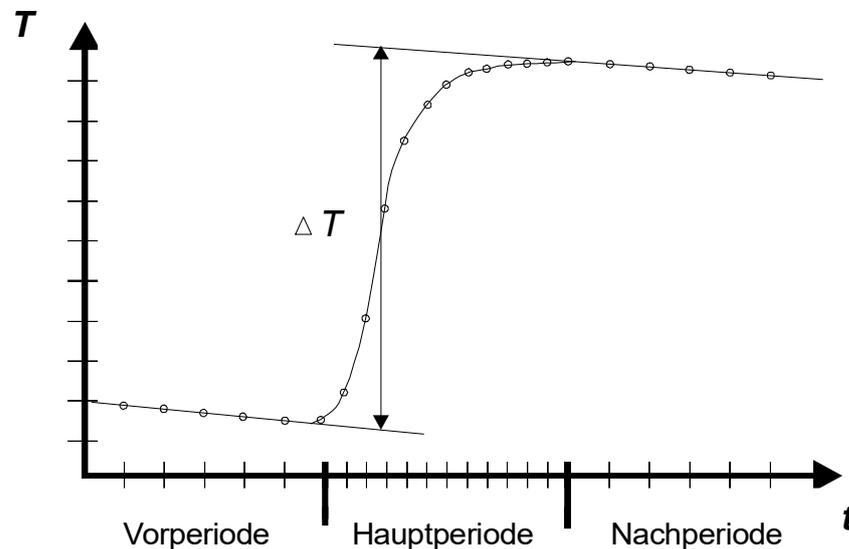


Abb. 1: Schematische Darstellung der Temperaturänderung bei einer kalorimetrischen Messung.

7. Auswertung

Aufgrund der manuellen Datenaufnahme ist eine Extrapolation der Werte (wie in Abb. 1 gezeigt) schwierig. Daher wählen Sie stattdessen jeweils einen sinnvollen Wert aus der Vorperiode und der Nachperiode aus und bestimmen so die Temperaturdifferenz. Wählen Sie Ihre Werte bei allen Messungen einheitlich aus und **markieren Sie die für die Rechnungen verwendeten Werte in Ihrem Messprotokoll!**

- a) Bestimmen Sie die ΔH -Werte zwischen Raumtemperatur, 100 °C und 200 °C für einen der Metallkörper und für Teflon. Die gemessenen ΔH -Werte sind auf die Vergleichstemperatur von 25 °C abzustimmen.

Also etwa

$$\text{bei } \Delta T = 200 \text{ °C} - 30 \text{ °C} \text{ beträgt } \Delta H = 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

dann

$$\text{bei } \Delta T = 200 \text{ °C} - 25 \text{ °C} \text{ beträgt } \Delta H = x \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

- b) Für 62,5 °C, 112,5 °C und 150 °C sind durch geeignete Mittelung aus den ΔH -Werten die mittleren $\langle c_p \rangle$ der spezifischen Wärmekapazität zu berechnen und gegen die Temperatur aufzutragen. Die Ergebnisse sind mit der Regel von **Dulong-Petit** zu vergleichen
Beachten Sie beim Vergleich Ihrer Werte der Wärmekapazität von Messing mit Literaturwerten, dass diese je nach Legierungszusammensetzung variieren. Berechnen Sie jeweils die Abweichungen zum Literaturwert (Quelle angeben).

- c) Für ein bestimmtes ΔT ist der $\Delta \bar{S}$ -Wert zu berechnen.