

Durch Mischungsexperimente werden neben der Wärmekapazität des verwendeten Kalorimeters die spezifischen Wärmekapazitäten eines festen Körpers und einer Flüssigkeit bestimmt.

1. Theoretische Grundlagen

1.1 Bestimmung von Wärmemengen (Kalorimetrie)

1.1.1 Allgemeine Grundlagen

Einheiten der Energie sind nach internationaler Übereinkunft

$$1 \text{ J (Joule)} = 1 \text{ W}\cdot\text{s (Wattsekunde)} = 1 \text{ N}\cdot\text{m (Newtonmeter)}$$

Neben diesen wurde früher im Bereich der Wärmelehre die systemfremde Einheit „Kalorie“ benutzt, die der Energie entspricht, um 1 g Wasser um 1 K zu erwärmen. Sie ist jetzt durch die Umrechnungsbeziehung $1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$ gegeben.

Wärmemengen werden im Kalorimeter bestimmt. Das sind nach außen wärmeisolierte und mit einer gewissen Menge einer Flüssigkeit 1 (meist Wasser) bekannter spezifischer Wärmekapazität c gefüllte Gefäße. Die zu bestimmende Wärmemenge eines beliebig anderen Stoffes 2 ergibt sich aus einer Energiebilanz der im Inneren des Kalorimeters ausgetauschten Anteile. Gibt man einen Körper (Stoff 2) mit der Temperatur ϑ_2 in das mit Wasser gefüllte Kalorimeter der Temperatur ϑ_1 , so gibt der Körper bei $\vartheta_2 > \vartheta_1$ eine Wärmemenge ΔQ ab. Ist $\vartheta_2 < \vartheta_1$ so gibt das Wasser eine Wärmemenge ΔQ ab.

Beim Aufstellen der Wärmeenergiebilanz wird die Tatsache genutzt, dass die ausgetauschte Wärmemenge ΔQ eine Änderung der Temperatur um $\Delta\vartheta$ des betreffenden Stoffes (Masse m , spezifische Wärmekapazität c) bewirkt:

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta\vartheta \qquad [c] = \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \qquad (1)$$

Um das Kalorimeter näherungsweise als abgeschlossenes System behandeln zu können, wird durch die Konstruktion ein Energieaustausch mit der Umgebung weitgehend vermieden.

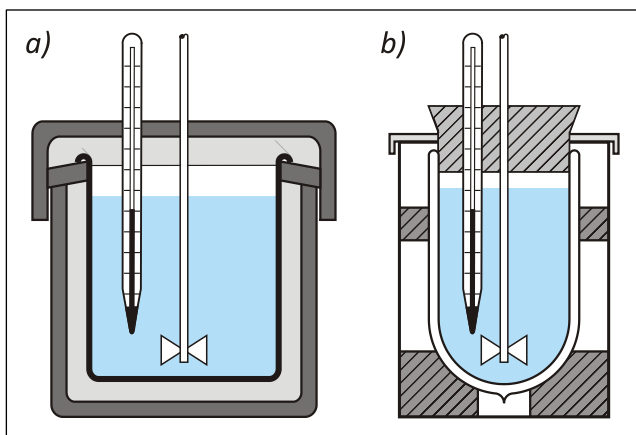


Bild 1: Kalorimeter mit Thermometer und Rührer

Das in diesem Experiment verwendete Kalorimeter (**Bild 1a**) besteht im Inneren aus einem Aluminiumgefäß. Um die Verluste infolge von Wärmeleitung und Konvektion so klein wie möglich zu halten, ist das Kalorimeter komplett mit Styropor isoliert. Die äußere Schicht besteht aus dickem PVC.

Dewargefäße (**Bild 1b**) sind gläserne Vakuumschmelzgefäße, deren Innenwandungen verspiegelt sind. Sie verhalten sich hinsichtlich der Verluste günstiger als das Experimentalkalorimeter.

In die jeweilige Energiebilanz geht auch die mit dem Kalorimetergefäß und dem apparativen Zubehör (z. B. Thermometer, Rührer) ausgetauschte Wärmemenge ein.

Außerdem muss der nicht vollständig unterdrückbare Energieaustausch des Kalorimetersystems mit der weiteren Umgebung berücksichtigt werden.

1.1.2 Wärmekapazität eines Kalorimeters

Die Wärmekapazität K einer Kalorimeteranordnung ist die im Temperaturintervall $\Delta\vartheta$ ausgetauschte Wärmemenge ΔQ dividiert durch $\Delta\vartheta$. Nach Gleichung (1) ist daher

$$K = m \cdot c = \frac{\Delta Q}{\Delta\vartheta} \quad [K] = \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2)$$

Da die Anordnung aus verschiedenen Teilen besteht, ist eine Berechnung der Wärmekapazität schwierig und die experimentelle Bestimmung vorzuziehen. Das Kalorimeter wird mit einer bestimmten Menge warmen Wassers (*Masse m_w , Temperatur ϑ_w*) gefüllt und hierzu eine abgemessene Menge kalten Wassers (*Masse m_k , Temperatur ϑ_k*) gegossen. Nach erfolgtem Wärmeaustausch stellt sich eine Mischungstemperatur ϑ_m ein.

Sieht man zunächst von einer Beteiligung der Umgebung an dem Vorgang ab, so ergibt sich folgende Energiebilanz:

$$Q_{zu} = Q_{ab} + Q_{ab(K)}$$

Das kalte Wasser nimmt die Wärmemenge Q_{zu}

$$Q_{zu} = c_W \cdot m_k \cdot (\vartheta_m - \vartheta_k)$$

auf, während das warme Wasser die Wärmemenge Q_{ab}

$$Q_{ab} = c_W \cdot m_w \cdot (\vartheta_w - \vartheta_m)$$

und die Kalorimeteranordnung die Wärmemenge $Q_{ab(K)}$

$$Q_{ab(K)} = K \cdot (\vartheta_w - \vartheta_m)$$

abgeben. Die geringfügige Temperaturabhängigkeit der spezifische Wärmekapazität des Wassers c_W wird bei der Betrachtung hier vernachlässigt. Es gilt also:

$$(c_W \cdot m_w + K) \cdot (\vartheta_w - \vartheta_m) = c_W \cdot m_k \cdot (\vartheta_m - \vartheta_k)$$

und die Wärmekapazität der Kalorimeteranordnung wird

$$K = c_W \cdot \left(m_k \cdot \frac{\vartheta_m - \vartheta_k}{\vartheta_w - \vartheta_m} - m_w \right) \quad (3)$$

Bei den Messungen ist der Wärmeaustausch mit der Umgebung des Kalorimeters trotz aller Vorkehrungen unvermeidlich.

Da der Mischvorgang eine endliche Zeit beansprucht, entspricht die gemessene Mischungstemperatur nicht dem Wert, der sich für den Fall unendlich schnellen Temperatúrausgleiches einstellen würde. Er lässt sich jedoch aus einem **Temperatur-Zeit-Diagramm** durch Extrapolation gewinnen.

(Siehe dazu **Abschnitt 3.2** der Versuchsanleitung sowie „Einführung in das Physikalische Praktikum“ **Abschnitt 3.3**).

1.2 Spezifische Wärmekapazität von Festkörpern und Flüssigkeiten

Im Allgemeinen muss man zwischen der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck (c_p) und bei konstantem Volumen (c_V) unterscheiden. Für Festkörper und auch für manche Flüssigkeiten (z.B. Wasser) kann wegen geringfügiger thermischer Ausdehnung meist mit hinreichender Genauigkeit $c_p = c_V = c$ gesetzt werden.

Nach Gleichung (1), die hier in der Form

$$c = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta \vartheta} \quad (4)$$

geschrieben wird, entspricht die spezifische Wärmekapazität der Wärmemenge, die der Masseneinheit zugeführt werden muss, damit sich ihre Temperatur um 1 K erhöht.

Die spezifischen Wärmekapazitäten sind in allen Aggregatzuständen Funktionen der Temperaturen.

1.2.1 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität fester Stoffe

Nach Gleichung (4) gewinnt man die spezifische Wärmekapazität c einer Probe, indem ihre Temperatur ermittelt wird, nachdem die Probe eine Wärmemenge ΔQ abgegeben hat. Der Wärmeverlust kann in einem Flüssigkeitskalorimeter gemessen werden. Er folgt aus der Temperaturänderung der Flüssigkeit. Der auf die Temperatur ϑ_F erhitzte Metallkörper (Masse m_F , spezifische Wärmekapazität c_F) tauscht die Wärmemenge

$$\Delta Q_{ab} = c_F \cdot m_F \cdot (\vartheta_F - \vartheta_m) \quad (5)$$

aus, wobei ϑ_m die Temperatur nach dem Energieaustausch die Mischungstemperatur ist. Vom Kalorimeter (Wärmekapazität K) und der Flüssigkeit (Masse m_{Fl} , Temperatur ϑ_{Fl} , spez. Wärmekapazität c_{Fl}) wird diese Wärmemenge ΔQ aufgenommen, so dass andererseits

$$\Delta Q_{zu} = (c_{Fl} \cdot m_{Fl} + K) \cdot (\vartheta_m - \vartheta_{Fl}) \quad (6)$$

ist. Der Vergleich der Gleichungen (5) und (6) liefert die Bestimmungsgleichung für die spezifische Wärmekapazität der Festkörperprobe

$$c_F = \frac{(c_{Fl} \cdot m_{Fl} + K) \cdot (\vartheta_m - \vartheta_{Fl})}{m_F \cdot (\vartheta_F - \vartheta_m)} \quad (7)$$

Die Methode liefert einen Mittelwert für c_F im Temperaturbereich zwischen ϑ_m und ϑ_F .

1.2.2 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Flüssigkeiten

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Flüssigkeiten kann immer dann auf die bisher behandelten Methoden zurückgeführt werden, wenn die Flüssigkeiten im Bereich der Versuchstemperatur nur unmerklich verdunsten:

a) Einem Heizdraht im Kalorimeter wird eine bestimmte elektrische Energie

$$\Delta W = U \cdot I \cdot \Delta t \quad (8)$$

und damit der Flüssigkeit eine bekannte Wärmemenge

$$\Delta W = \Delta Q = (c_{Fl} \cdot m_{Fl} + K) \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1) \quad (9)$$

c_{Fl} : spez. Wärmekapazität der Flüssigkeit im Kalorimeter

m_{Fl} : Masse dieser Flüssigkeit

ϑ_1 : Anfangstemperatur

ϑ_2 : Endtemperatur

zugeführt. Aus der Temperaturänderung der Flüssigkeit und durch Gleichsetzen der Gleichungen (8) und (9) folgt ihre spezifische Wärmekapazität:

$$c_{Fl} = \frac{U \cdot I \cdot \Delta t}{m_{Fl} \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1)} - \frac{K}{m_{Fl}} \quad (10)$$

b) In sinngemäßer Umkehrung der zuvor behandelten Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität fester Stoffe ergibt sich die spezifische Wärmekapazität einer Flüssigkeit, wenn sie mit einem temperierten Probekörper bekannter spezifischer Wärmekapazität in Wärmeaustausch tritt. Für diese Bestimmung ist Gleichung (7) in gleicher Form gültig.

2. Versuch

2.1 Vorbetrachtung

Aufgabe: Erläutern Sie kurz mit eigenen Worten, wie Sie die Wärmekapazität eines Kalorimeters bestimmen können. Wozu wird diese zu bestimmende Wärmekapazität benötigt? Was verstehen Sie unter dem Wasserwert eines Kalorimeters?

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Verwendete Geräte

Kalorimeter 1 mit Rührer, Kalorimeter 2 mit Rührer und Heizwendel, Waage, Versuchskörper, Stromversorgungsgerät, Strom- und Spannungsmessgerät, Rohrofen, Digitalthermometer (*GTH175*) Digitalthermometer (*K101*) mit Oberflächenfühler, Notebook mit Software (*CASSY-Lab*) incl. Temperaturfühler und Drucker

2.2.2 Versuchshinweise

Die Aufnahme der Temperatur-Zeit-Verläufe der folgenden Aufgaben erfolgt ausschließlich mit Hilfe des computergestützten Messwerterfassungssystems *CASSY-Lab*. Die Bedienungsanleitung des Programms finden Sie am Versuchsplatz.

- Machen Sie sich zuerst mit dem Messprogramm vertraut.

Aufgabe 1: Bestimmung der Wärmekapazität **beider Kalorimeter** mit *CASSY-Lab*

- Bestimmen Sie für die Berechnung der benötigten Massen m_k und m_w durch Wägungen
 - die Masse m_{Kal} des leeren Kalorimeters (*immer mit Deckel wiegen*),
 - die Masse $m_{Kal} + m_w$ des Kalorimeters mit warmem Wasser und
 - die Masse $m_{Kal} + m_w + m_k$ des Kalorimeters mit warmem und kaltem Wasser.
- Tragen Sie in die Messparameterliste (*CASSY-Lab*) das Messintervall **von 500 ms** und eine Gesamtmeszeit **von 6 min** ein.

- Geben Sie **ca. 200 ml warmes Wasser (ca. 40°C)** in das Kalorimetergefäß 1 und schließen Sie sofort den Deckel. Zuvor aber die Leermasse des Kalorimeters bestimmen.
- Stecken Sie den Messfühler nach der zweiten Massebestimmung in die dafür vorhandene Öffnung des Kalorimeters.
- Starten Sie die Messung.
- Füllen Sie nach **etwa 2,5 min** Vorhaltezeit **ca. 200 ml kaltes Wasser** zu dem warmen Wasser des Kalorimeters. Unterbrechen Sie aber dabei nicht die Messung.
- Ermitteln Sie erst kurz vor Zugabe des kalten Wassers mit dem digitalen Thermometer die Temperatur des kalten Wassers.
- Das Programm CASSY-Lab beendet die Messung automatisch **nach 6 Minuten**.
- Drucken Sie den skalierten Temperatur-Zeit-Verlauf im Querformat aus.
- Wiederholen Sie die gleiche Messung mit dem Kalorimetergefäß 2.
- Überprüfen Sie, ob Sie für die Berechnung nach Gleichung (3) alle relevanten Größen notiert haben.

Vorbereitung Aufgabe 3

- Bestimmen Sie die Masse des benötigten Probekörpers und erwärmen Sie diesen im Rohröfen. Kontrollieren Sie mit dem digitalen Oberflächenthermometer K101 in unregelmäßigen Abständen die Temperatur des Körpers.

Aufgabe 2: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_W von Wasser

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_W von Wasser wird eine Kaltwassermenge m_k mit der Temperatur ϑ_k im Kalorimeter (*Füllhöhe beachten!*) mit einer Heizwendel um **ca. 20 K** erwärmt.

- Tragen Sie in die Messparameterliste (CASSY-Lab) das Messintervall **von 1 s** und eine Gesamtmesszeit **von 20 min** ein.
- Füllen Sie **ca. 200 ml kaltes Wasser** in das Kalorimeter 2 ein und schließen Sie sofort den Deckel mit der Heizwendel und bestimmen Sie die Masse $m_{Kal} + m_{Fl}$.
- Um den Wärmeverlust während des Erhitzens zu berücksichtigen, messen Sie den Temperaturverlauf **5 min vor** dem Einschalten und **5 min nach** dem Abschalten der Energiezufuhr.
- Bauen Sie die Versuchsschaltung zur elektrischen Leistungsbestimmung entsprechend **Bild 2** auf. Halten Sie während des Betriebes die auf den Geräten angegebenen Stromgrenzen unbedingt ein. Beachten Sie, dass während des Heizens ständig gerührt werden muss.
- Nachdem der Messfühler im Kalorimeter steckt, starten Sie die Messung.
- Das Programm CASSY-Lab beendet die Messung automatisch nach **20 Minuten**.
- Drucken Sie den skalierten Temperatur-Zeit-Verlauf im Querformat aus.
- Überprüfen Sie, ob Sie für die Berechnung nach Gleichung (10) alle relevanten Größen notiert haben.

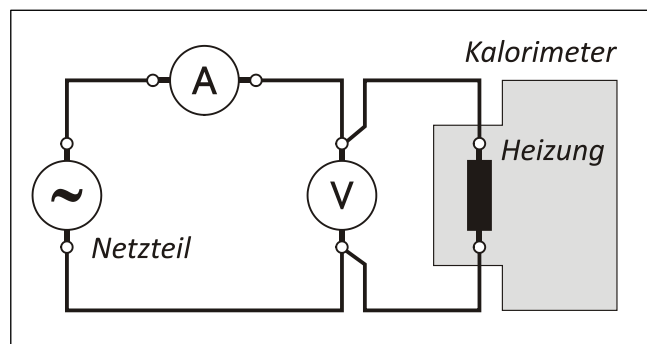


Bild 2: Versuchsschaltung zur **Aufgabe 2**

Aufgabe 3: Bestimmung der Wärmekapazität eines festen Körpers

- Füllen Sie **ca. 200 ml kaltes Wasser** in das Kalorimeter 1 ein und verschließen Sie den Deckel.
- Bestimmen Sie die Masse des Kalorimeters mit der Flüssigkeit $m_{Kal} + m_{Fl}$.
- Tragen Sie in die Messparameterliste (CASSY-Lab) das Messintervall **von 500 ms** und eine Gesamt-messzeit **von 6 min** ein.
- Stecken Sie den Messfühler in die dafür vorhandene Öffnung des Kalorimeters und starten Sie die Messung.
- Die Masse des Probekörpers m_F wurde vor dem Erhitzen bestimmt.
- Messen Sie die Temperatur des Probekörpers kurz vor dem Einbringen in das Kalorimeter mittels digitalem Oberflächenthermometer K101.
- Lassen Sie nach **ca. 2 min** Vorhaltezeit den erhitzten Versuchskörper in das mit Wasser gefüllte Kalorimeter fallen. Unterbrechen Sie aber dabei nicht die Messung. Beachten Sie, wenn der Körper im Kalorimeter ist, muss ständig bis zum Erreichen der Endtemperatur gerührt werden.

Achtung:

Vorsicht Verbrennungsgefahr!

- Das Programm CASSY-Lab beendet die Messung automatisch **nach 6 Minuten**.
- Drucken Sie den skalierten Temperatur-Zeit-Verlauf im Querformat aus.
- Überprüfen Sie, ob Sie für die Berechnung nach Gleichung (7) alle relevanten Größen notiert haben.

2.3 Versuchsauswertung**Aufgabe 1:** Bestimmung der Wärmekapazität beider Kalorimeter

- Ermitteln Sie aus den **3 Massen** m_{Kal} des leeren Kalorimeters, $m_{Kal} + m_w$ des Kalorimeters mit warmem Wasser und $m_{Kal} + m_w + m_k$ des Kalorimeters mit warmem und kaltem Wasser die Masse des warmen Wassers m_w und die Masse des kalten Wassers m_k .
- Entnehmen Sie aus den ausgedruckten Temperatur-Zeit-Diagrammen die zur Berechnung notwendigen Temperaturen (*Vorgehensweise siehe „Einführung in das Physikalische Praktikum“ Abschnitt 3.3*).
- Berechnen Sie die Wärmekapazitäten der Kalorimeter und bestimmen Sie deren Messunsicherheiten durch eine Fehlerrechnung (*absolut und relativ*).

Hinweis:

*Wärmekapazität der verwendeten Kalorimeter $K=70 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (Herstellerangabe)
Weichen die ermittelten Werte zu stark von der Herstellerangabe ab ($\pm 15 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$),
so ist in den folgenden Aufgaben mit der Herstellerangabe weiter zu rechnen.*

- Diskutieren Sie die Abweichungen.

Aufgabe 2: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_W von Wasser

- Werten Sie das Temperatur-Zeit-Diagramm entsprechend **Abschnitt 3.2** aus.
- Berechnen Sie die spezifische Wärmekapazität des Wassers und deren Messunsicherheit durch eine Fehlerrechnung.
- Vergleichen Sie diesen Wert mit dem Tabellenwert ($c_{W(Tab)} = 4,186 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) und interpretieren Sie die Abweichung.

Aufgabe 3: Bestimmung der Wärmekapazität eines festen Körpers

- Werten Sie das Temperatur-Zeit-Diagramm entsprechend **Abschnitt 3.2** aus.
- Benutzen Sie für die Berechnung den Tabellenwert für c_W .
- Berechnen Sie die Wärmekapazität eines festen Körpers und deren Messunsicherheit durch eine Fehlerrechnung.
- Überprüfen Sie, ob die **Regel von Dulong-Petit** gilt.

3. Ergänzungen

3.1 Ergänzende Bemerkungen

Statt der Wärmekapazität eines Kalorimeters wird oft auch der Begriff des „**Wasserwertes**“ dieses Kalorimeters verwendet. Dieser Wasserwert, der sich aus

$$W = \frac{K}{c_W} \quad [W] = 1 \text{ kg} \quad (11)$$

ergibt, kann aufgefasst werden als die Masse der Wassermenge, die die gleiche Wärmekapazität wie das Kalorimeter hat.

Oft wird die Wärmekapazität auf ein Mol eines Stoffes bezogen. Bei festen Körpern beobachtet man, dass unabhängig vom Stoff bei genügend hoher Temperatur die molare Wärmekapazität bei

$$C_{molar} \approx 3R \approx 25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad [C_{molar}] = 1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad (12)$$

$$R: \text{allgemeine Gaskonstante} = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

liegt (**Regel von Dulong-Petit**). Es gilt

$$C_{molar} = c \cdot M \quad M: \text{Molmasse} \quad (13)$$

Die Grundlage dieser Regel ist der Gleichverteilungssatz der Thermodynamik, nachdem jeder Freiheitsgrad im Mittel die Energie $\frac{1}{2}k \cdot T$ (k : Boltzmann-Konstante = $1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} = R \cdot M$) zur Gesamtenergie eines Teilchens beiträgt.

Bei einatomigen Gasen besitzt jedes Teilchen drei Freiheitsgrade der Translation, somit ist die gesamte mittlere Energie $3\frac{1}{2}k \cdot T$.

Bei einem Festkörper besitzen die einzelnen Atome keine Freiheitsgrade der Translation. Jedes Atom kann jedoch in drei Raumrichtungen Schwingungen um seine Ruhelage ausführen und besitzt daher drei Freiheitsgrade der potenziellen und drei Freiheitsgrade der kinetischen Energie. Die mittlere Gesamtenergie je Teilchen ist somit $6\frac{1}{2}k \cdot T = 3k \cdot T$. Entsprechend ist die Gesamtenergie bei einem Mol des Stoffes $3R \cdot T$, die molare Wärmekapazität also $3R$. Im Experiment sind mit abnehmender Temperatur zunehmende Abweichungen von dieser Regel zu beobachten. Diese lassen sich nur durch die Quantentheorie des Festkörpers erklären.

3.2 Korrektur wegen unvollkommener Wärmeisolierung

Wenn die Wärmeisolierung des Kalorimeters vollkommen wäre, dann würde seine Temperatur vor und nach dem Energieaustausch zeitlich konstant bleiben, so dass man Anfangs- und Endtemperatur gut ablesen könnte. In Wirklichkeit treten aber stets Energieverluste auf. **Bild 3** stellt ein Beispiel für den realen Temperaturverlauf vor, während und nach dem Energieaustausch dar.

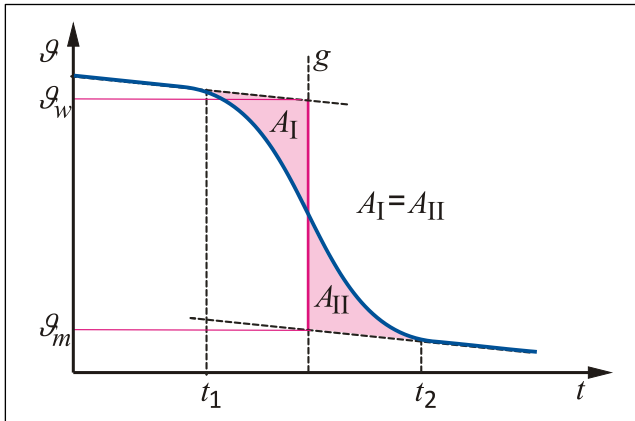


Bild 3: Temperaturverlauf einer Kalorimetermessung mit Vorhaltezeit, Mischvorgang und Nachhaltezeit

Aus der gemessenen Kurve für den Temperaturverlauf $\vartheta(t)$ kann man Anfangs- und Endtemperatur für den idealisierten Grenzfall unendlich schnellen Temperatursausgleichs auf folgende Weise ermitteln:

Man extrapoliert die beiden annähernd linearen Kurventeile für $t \leq t_1$ und $t \geq t_2$ auf Zeiten $t < t_1$ und $t < t_2$.

Dann bestimmt man eine vertikale Gerade g so, dass die beiden Flächen A_I und A_{II} untereinander gleich groß werden.

Die Schnittpunkte von g mit den extrapolierten Geraden liefern die Temperaturen ϑ_a und ϑ_e .