

## W2 Spezifische Wärmekapazität/ Schmelzwärme

### Physikalische Grundlagen

Die innere Energie  $U$  eines Körpers ist die mechanische Energie seiner Moleküle. Sie teilt sich zu gleichen Teilen auf die vorhandenen Freiheitsgrade auf. Thermodynamisch kann sie mit Hilfe der Temperatur  $T$  des Körpers beschrieben werden. Je Freiheitsgrad beträgt ihr Wert

$$U = \frac{1}{2} N \cdot kT = \frac{1}{2} nRT. \quad (1)$$

$N$  Teilchenzahl,  $k$  Boltzmannkonstante,  $R=8,31 \text{ J}/(\text{mol K})$  Gaskonstante,  $n$  Stoffmenge

Jedes Atom (mit Ausnahme der Oberflächenatome) des Kristallgitters eines Festkörpers hat 3 Schwingungsfreiheitsgrade. Da die Gesamtenergie einer Schwingung zu gleichen Teilen aus kinetischer und potentieller Energie besteht, hat somit jedes Atom 6 Freiheitsgrade, so dass

$$U = n \cdot 3RT \quad (2)$$

gilt. Gemäß dem 1. Hauptsatz der Wärmelehre kann die innere Energie durch Zu- oder Abfuhr von Wärmeenergie  $Q$  oder durch am System geleistete oder vom System abgegebene mechanische Arbeit  $W$  erhöht oder vermindert werden.

$$dU = dQ + dW \quad (3)$$

Erfolgt die Wärmezufuhr isochor, gilt

$$dQ = dU = n \cdot 3R \cdot dT = n \cdot C_V \cdot dT = m \cdot c_V \cdot dT. \quad (4)$$

$C_V$  bzw.  $c_V$  bezeichnen die spezifische Wärmekapazität, bezogen auf die Stoffmenge bzw. die Masse, bei konstantem Volumen. Die Beziehung (4) wird auch als kalorische Grundgleichung bezeichnet.

Soll die Änderung des Volumens  $V$  bei konstantem Druck  $p$  berücksichtigt werden, kann die Enthalpie

$$H = U + p \cdot V \quad (5)$$

vorteilhaft zur Berechnung benutzt werden.

$$dH = dQ|_p = n \cdot C_P \cdot dT = m \cdot c_P \cdot dT. \quad (6)$$

Da die Volumenänderung bei Festkörpern meist vernachlässigbar ist, wird praktisch nicht zwischen (4) und (6) unterschieden und die einheitliche spezifische Wärmekapazität  $C$  bzw.  $c$  benutzt.

Verändert der Körper bei der Wärmezufuhr seinen Aggregatzustand, kann (4) bzw. (6) nicht angewendet werden. Bei einem Phasenübergang 1. Ordnung, z.B. einer Aggregatzustandsänderung, verändert sich trotz Energiezufuhr die Temperatur des Körpers nicht. Erfolgt der Phasenübergang unter konstantem Druck, ist die Enthalpieänderung der Substanz gleich der latenten Wärme, die für die Phasenumwandlung benötigt wird.

$$\Delta H = \Delta Q|_p = m q \quad (7)$$

Sie ist proportional zur Masse  $m$  und zur spezifischen Umwandlungswärme  $q$ . Die Benutzung der Enthalpie  $H=U+pV$  ist hier erforderlich, da sich das Volumen des Körpers bei einer Aggregatzustandsänderung im Allgemeinen stark verändern kann.

Zur kalorimetrischen Bestimmung von spezifischen Wärmen oder Umwandlungswärmen werden dem zu untersuchenden Körper definierte Wärmemengen zu- oder abgeführt. Aus der Änderung der Temperaturen der beteiligten Körper können so mittels (7) und (4) die Umwandlungswärmen bzw. Wärmekapazitäten bestimmt werden.

Experimentell kann dazu der Körper mit anderen Körpern unterschiedlichen Wärmezustandes in Wärmekontakt gebracht werden. Aus Gründen der Energieerhaltung muss dabei die Summe der von den beteiligten Körpern aufgenommenen Wärmemengen gleich der Summe der von den Körpern abgegebenen Wärmemengen sein

$$\sum \Delta Q_{\text{auf}} = \sum \Delta Q_{\text{ab}} , \quad (8)$$

woraus  $c$  oder  $q$  berechnet werden kann.

Wird z.B. der Körper ( $m_K, c_K$ ) der Anfangstemperatur  $\vartheta_K$  in ein wassergefülltes ( $m_W, c_W$ ) Kalorimeter mit der Wärmekapazität  $C$  und der Temperatur  $\vartheta_W$  gebracht, stellt sich nach einiger Zeit die Mischungstemperatur  $\vartheta_M$  ein. Es gilt

$$(\vartheta_M - \vartheta_W)m_W c_W + (\vartheta_M - \vartheta_W)C = (\vartheta_K - \vartheta_M)m_K c_K . \quad (9)$$

Findet im Kalorimeter eine Aggregatzustandsänderung statt, muss neben den im Allgemeinen unterschiedlichen spezifischen Wärmekapazitäten vor und nach der Phasenumwandlung noch die latente Umwandlungswärme berücksichtigt werden. Wird z.B. Eis ( $m_E, c_E$ ) im Kalorimeter zum Schmelzen gebracht, gilt die folgende Energiebilanz.

$$\begin{aligned} m_E c_E (\vartheta_S - \vartheta_E) + m_E q_S + m_E c_W (\vartheta_M - \vartheta_S) \\ = m_W c_W (\vartheta_W - \vartheta_M) + C (\vartheta_W - \vartheta_M) \end{aligned} \quad (10)$$

## Versuchsvorbereitung

- Erläutern Sie Möglichkeiten, wie man die Wärmekapazität eines Kalorimeters ermitteln kann. Wovon ist die Wärmekapazität eines Kalorimeters abhängig?
- 1. Hauptsatz der Wärmelehre
- Skizzieren Sie qualitativ in Abhängigkeit der Zeit die Temperaturzunahme von Eis (von ca.  $-10^{\circ}\text{C}$  ...  $110^{\circ}\text{C}$ ), wenn diesem eine konstante Leistung zugeführt wird.
- Skizzieren und erläutern Sie das Phasen-Zustands-Diagramm (p-T-Diagramm) für Wasser.
- Erklären Sie die Druckabhängigkeit der Schmelz- und Siedetemperatur der Körper.
- Gleichverteilungssatz
- Dulong-Petit-Regel
- Phasenumwandlungen 1. und 2. Art

## Aufgaben

- Ermitteln Sie die spezifische Wärmekapazität  $c_V$  bzw.  $C_V$  eines Probekörpers durch ein Mischungsexperiment.  
Bringen Sie dazu den zuvor in einem Wasserbad erwärmten Körper in ein wassergefülltes Kalorimeter. Messen Sie den zeitlichen Verlauf der Wassertemperatur.
- Bestimmen Sie die spezifische Schmelzwärme  $q_s$  für Eis, indem Sie eine bestimmte Menge Eis im wassergefüllten Kalorimeter zum Schmelzen bringen und die Mischungstemperatur messen.
- Führen Sie eine Fehlerschätzung für die berechnete spezifische Wärmekapazität und die Schmelzwärme durch.