

IIW4

Modul Wärmelehre

Wärme als Energieform

Das Ziel des vorliegenden Versuches ist die Bestimmung der spezifischen Wärme von Kupfer, Aluminium und Blei in einem ersten Teil, sowie die Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme im zweiten Teil. Mit der berechneten spezifischen Wärmen für Kupfer soll der Umrechnungsfaktor zwischen der ehemaligen Masseinheit *Kalorie* und der heute gebräuchlicheren Einheit *Joule* ermittelt werden.

Versuch IIW4 - Wärme als Energieform

Das Ziel des vorliegenden Versuches ist die Bestimmung der spezifischen Wärme von Kupfer, Aluminium und Blei in einem ersten Teil, sowie die Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme im zweiten Teil. Mit der berechneten spezifischen Wärmen für Kupfer soll der Umrechnungsfaktor zwischen der ehemaligen Masseinheit *Kalorie* und der heute gebräuchlicheren Einheit *Joule* ermittelt werden.

1.1 Fragen zur Vorbereitung

- Was ist die (spezifische, molare) Wärmekapazität eines Materials?
- Was besagt das Gesetz von Dulong und Petit?
- Was besagt das Äquipartitionsprinzip?
- Auf Grund welcher Überlegungen wurde es aufgestellt und wieso gilt es nur für Festkörper?
- Wie liesse sich mit diesen Überlegungen die spezifische Wärmekapazität eines ein-, eines zweiatomigen Gases, wie die eines Festkörpers berechnen?

1.2 Theorie

1.2.1 Grundlagen der Kalorimetrie: Energie, Wärme, Arbeit

Es erscheint uns heute selbstverständlich, dass Wärme eine Form von Energie ist. Deshalb mag es erstaunen, dass J. R. MAYER um 1840 als erster zur Erkenntnis kam, Wärme als eine Form von Energie zu betrachten. Er weitete den Energiesatz, der sich bis zu diesem Zeitpunkt nur auf mechanische Systeme bezog, alsdann auch auf die Wärme aus. Die Energie eines Festkörpers setzt sich aus seiner kinetischen Energie und der in ihm gespeicherten Wärmemenge zusammen. Die Summe von Wärme und kinetischer Energie eines Festkörpers wird seine *innere Energie* genannt. Wird einem Körper Wärme zugeführt, erhöht sich seine innere Energie. Umgekehrt verringert sich seine innere Energie beim Entzug von Wärme. Die innere Energie eines Körpers kann aber auch durch Arbeitsleistung verändert werden. Geleistete Arbeit ist ebenfalls eine Form von Energie. Die gesamte Kalorimetrie basiert auf dem Energieerhaltungssatz: "Die Zunahme der inneren Energie dE eines Körpers ist gleich der ihm zugeführten Wärme δQ und der an ihm geleisteten Arbeit δA :"

$$dE = \delta Q + \delta A \quad (1.1)$$

J. P. JOULE versuchte den Zusammenhang zwischen mechanischer Arbeit und Wärme durch folgenden Versuch zu klären. Ein Schaufelrad im Wasser wird durch ein langsam herunter-sinkendes Gewicht in Bewegung gebracht. Die mechanische Energie die frei wird, indem das Gewicht parallel zum Schwerfeld der Erde einen gewissen Weg zurücklegt, wird durch das Schaufelrad mittels Reibung an das Wasser abgegeben. JOULE mass nun die Temperaturzunahme des Wassers und konnte so zeigen, dass die entstehende Wärme der Reibungsarbeit, d.h. der mechanischen Energie proportional ist. Im vorliegenden Versuch versuchen wir ebenfalls mechanische Energie mittels Reibung in Wärmeenergie zu verwandeln. Aus den obenerwähnten historischen Gründen ist auch erklärbar, dass der Wärme ursprünglich eine eigene Einheit zugeordnet wurde: die Kalorie. Sie wurde definiert als die Wärmemenge, die benötigt wird, um ein Gramm Wasser bei Atmosphärendruck von 14.5°C auf 15.5°C zu erwärmen. Heute messen wir Wärmeenergie, wie alle Energieformen, selbstverständlich auch in der Einheit Joule ($1\text{J}=1\text{mKg}/\text{s}^2$, $1\text{cal}=4.1868\text{J}$).

Wärmekapazität und Spezifische Wärme

Wird einem Körper Wärme zugeführt, dann steigt seine Temperatur an, vorausgesetzt, er behält seinen Aggregatzustand bei. Den Zusammenhang zwischen zugeführter Wärme δQ und

Temperaturerhöhung δT beschreiben wir durch:

$$\delta Q = \Gamma \cdot \delta T \quad (1.2)$$

Die Grösse $\Gamma = \delta Q / \delta T$ heisst *Wärmekapazität* des betreffenden Körpers. Sie ist proportional zur Masse m des Körpers

$$\Gamma = m \cdot c \quad (1.3)$$

und hat die Einheit J/K. Ist der Körper chemisch und physikalisch homogen, macht es Sinn, die Wärmekapazität in Abhängigkeit von materialabhängigen Grössen auszudrücken. So spricht man im Falle der auf die Masse m bezogenen Wärmekapazität von der *spezifischen Wärmekapazität* $c = C/m$ ($[c]=\text{J}/\text{K}/\text{kg}$) und im Falle der auf die Stoffmenge n bezogenen Wärmekapazität von der *molaren Wärmekapazität* $C_m = C/n$ ($[C_m]=\text{J}/\text{K}/\text{mol}$). Des Weiteren wird die auf das Volumen bezogene Wärmekapazität *Wärmespeicherzahl* $s = C/V$ ($[s]=\text{J}/\text{K}/\text{m}^3$) genannt. Im Allgemeinen sind Γ und c selbst temperaturabhängig, doch für viele Festkörper und Flüssigkeiten bei T in der Nähe der Zimmertemperatur sind Γ und c nahezu konstant.

Die Regel von Dulong und Petit

Die empirisch gefundene Regel von Dulong und Petit besagt, dass für Festkörper bei nicht zu tiefen Temperaturen die molare spezifische Wärme ungefähr den Wert

$$C_m = 3R = 24.924 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (1.4)$$

annimmt und somit nicht mehr von der Substanz abhängig ist. Dabei ist R die universelle Gaskonstante. Heute kann diese Regel mit Hilfe der statistischen Mechanik für eine ganz bestimmte Klasse von "einfachen" Festkörpern begründet werden. Für die meisten Festkörper gibt es jedoch beträchtliche Abweichungen von der Regel. Im weiteren zeigt die Erfahrung, dass die spezifische Wärme jedes Festkörpers bei kleinen Temperaturen stark abnimmt und bei $T = 0\text{K}$ verschwindet. Diese drastische Abweichung von der Dulong-Petit Regel konnte erstmals von Einstein qualitativ und später von Debye mehr quantitativ erklärt werden.

Wärmebalance

Die weitaus meisten Wärmelehreversuche in diesem Praktikum sind Kalorimetrieversuche, d.h. sie befassen sich mit der Messung von Wärmemengen. Es ist üblich, die Wärmemenge durch die Temperaturveränderung einer bekannten Menge einer Referenzsubstanz zu bestimmen, in unserem Falle Wasser. Wasser hat eine genau bekannte spezifische Wärme, ist einfach und billig in genügender Reinheit erhältlich, bewirkt einen raschen Wärmeübergang und ist ungefährlich. Die Wärme kann aus irgendeiner Quelle kommen: Chemische Reaktion, Abkühlen eines Materials über eine bestimmte Temperaturdifferenz, Zustandsänderung eines Materials (z.B. Gefrieren). Sie kann aber auch mechanische oder elektrische Energie sein. Wichtig zu wissen ist nur, dass die so produzierte Wärmemenge gleich der ist, die vom Wasser aufgenommen wird:

$$|Q_{\text{Subst.}}^{\nearrow}| = |Q_{\text{Wasser}}^{\searrow}| \quad (1.5)$$

Definiert man nun die spezifische Wärmekapazität einer Substanz als die Wärmemenge, die die Masseneinheit 1 kg dieser Substanz beim Durchlaufen einer Temperatureinheit 1K aufnimmt oder abgibt, so kann man auch schreiben:

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad (1.6)$$

wobei c die spezifische Wärme der Substanz ist.

Nehmen wir beispielsweise an, wir hätten einen Klotz aus dem Material M auf die Temperatur T_1 erhitzt und bringen ihn nun in eine Menge m_W von Wasser der Temperatur T_3 . Beim Wärmekontakt tauschen Klotz und Wasser Wärme aus, bis beide die Temperatur T_2 , die Mischungstemperatur, erreicht haben. Die Wärmebalance sieht nun so aus:

$$|Q_M^{\nearrow}| = c_M \cdot m_M \cdot (T_1 - T_2) = |Q_W^{\searrow}| = c_W \cdot m_W \cdot (T_2 - T_3) \quad (1.7)$$

ähnlich sieht die Bilanzgleichung bei der Latentwärme aus (analog für Verdampfungs- und Schmelzwärme):

$$|\Delta W_S^{\nearrow}| = \Lambda_S \cdot m_S = |Q_W^{\searrow}| = c_W \cdot m_W \cdot (\Delta T_W) \quad (1.8)$$

1.3 Experiment

1.3.1 Versuchszubehör

Komponente	Anzahl
Metallplatte	1
Dreibein mit Drahtnetz	1
Probenhalter	1
Thermometer 50°C	1
Thermometer 250°C	1
Gasbrenner mit Anzünder	1
Probekörper	3
Kalorimetergefäß (Glasdewar)	1
Becherglas	1
Kupferkalorimeter	1
Drehkurbel	1
Teflonteller	1
Thermometer	1
Tischklemme	1
Nylonband	1
Wägestück mit Haken	1

1.3.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Spezifische Wärme von Festkörpern

- Messung zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters nach der Mischungsmethode (siehe Abschnitt A.1 im Anhang) durchführen.
- Bestimme die Masse der drei Probekörper.
- Wäge Wasser (am besten die gleiche Menge die du bei der Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters verwendet hast) in das Kalorimetergefäß ein und miss die Temperatur im Kalorimeter fortlaufend (alle dreissig Sekunden). Stelle unterdessen den ersten Probekörper in das Haltegefäß oberhalb des Keramiktischs über dem Bunsenbrenner und erhitze ihn auf etwa 90°C. Das Thermometer wird während dem Erhitzen in die Öffnung des Probekörpers gesteckt. Um das Thermometer zu schützen, sollte die Temperatur die 100°C-Grenze nicht überschreiten. Lösche anschliessend die Flamme aus, warte bis die Temperatur nicht mehr ansteigt und miss nun die Temperatur. Bringe

nun den Probekörper (ohne das Thermometer) mit Hilfe des gebogenen Drahts zügig in das Kalorimeter und fahre während ungefähr 5 Minuten mit der Temperaturmessung im Wasser des Kalorimeters fort.

- Wiederhole die Messung zwei weitere Male.
- Wiederhole den Versuch mit den beiden anderen Probekörpern.

Bestimmung des Umrechnungsfaktors Kalorie-Joule

- Masse des leeren Kupfer-Kalorimeters bestimmen. Verwende dazu eine Waage aus dem anderen Praktikumsraum.
- Durchmesser des Kalorimeters bestimmen.
- Kalorimeter mit der Bohrung nach oben aufstellen und destilliertes Wasser in die Öffnung einfüllen.
- Masse des mit destilliertem Wasser gefüllten Kalorimeters bestimmen.
- Dichtung in Bohrung einsetzen und mit Verschlusschraube festhalten.
- Gefüllten Kalorimeterkörper ins Grundgerät einsetzen. Dazu Nietzapfen am Boden des Kalorimeters in die Schlitze der Kunststoffhalterung stecken und so drehen, dass sie einrasten und der Kalorimeterkörper fest sitzt.
- Thermometer behutsam und ohne Kraftaufwand so weit wie möglich in die Kalorimeteröffnung einführen und Verschlusschraube des Kalorimeters anziehen.
- Anfangstemperatur ablesen.
- 5kg-Wägestück auf den Boden unterhalb des Kalorimeterkörpers stellen.
- Das Nylonband ca. 4 (maximal 6) Mal um das Kalorimeter wickeln und an dem auf dem Boden stehenden Wägestück befestigen. Das Wägestück soll dabei an der Kurbelseite nach vorne herunterhängen.
- Kurbel betätigen und überprüfen, ob das Wägestück um einige cm angehoben wird und bei weiterem Drehen auf einer konstanten Höhe gehalten wird. Falls es zu weit angehoben wird, Windungszahl des Nylonbandes verringern. Hebt es nicht vom Boden ab, Anzahl der Windungen erhöhen.
- Anfangstemperatur am Thermometer ablesen und notieren.
- Kurbel 100-200mal so betätigen, dass das Wägestück möglichst auf konstanter Höhe gehalten wird und Anzahl Umdrehungen notieren.
- Endtemperatur am Thermometer ablesen und notieren.
- Kalorimeter zur Abkühlung 10-15 Minuten stehen lassen bis die Anfangstemperatur erreicht worden ist.
- Messung 3mal wiederholen.

1.3.3 Aufgaben zur Auswertung

Spezifische Wärme von Festkörpern

- Bestimme die Wärmekapazität des Kalorimeters.
- Berechne die spezifische Wärme von Kupfer, Aluminium und Blei.
- Bestimme zudem jeweils die molare Wärmekapazität und vergleiche sie mit der Regel von Dulong und Petit.

Bestimmung des Umrechnungsfaktors Kalorie-Joule

- Bestimme den Umrechnungsfaktor c zwischen Kalorie und Joule mit der bestimmten spezifischen Wärmekapazität sowie mit dem theoretischen Wert.

A.1 Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes

Da das Kalorimeter keine vernachlässigbare Wärmekapazität besitzt, muss diese in einem separaten Vorversuch bestimmt werden. Bestimmen möchten wir Γ_{Kal} , das durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$\Gamma_{\text{Kal}} = c_{\text{Glas}} \cdot m_{\text{Glas}} \quad (\text{A.9})$$

Es könnte versucht werden, die Masse des Glases zu eruieren. Wesentlich einfacher ist jedoch ein Vorversuch mit einer Substanz, deren Wärmekapazität bekannt ist. Dabei ist zu beachten, dass im Haupt- und im Vorversuch das Kalorimetergefäß gleich hoch gefüllt wird, da m_{Glas} von der Füllhöhe abhängig ist.

Zuerst wird das Kalorimeter mit Wasser niedriger Temperatur T_1 gefüllt (z.B. geschmolzene (!) Eiswürfel-Wassermischung der Gesamtmasse m_1). Danach wird der Temperaturverlauf über mehrere Minuten aufgenommen (wichtig für die Korrektur der Mischtemperatur). Anschliessend wird mit dem Bunsenbrenner auf etwa 50°C erhitztes Wasser der Masse m_2 hinzugegossen und der Temperaturverlauf über ein paar weitere Minuten aufgenommen. Das Temperatur-Zeit Diagramm sieht dann etwa wie in Abbildung A.1 aus.

Das Diagramm zeigt mehrere Effekte: Von A nach B , dem Punkt, wo das warme Wasser der Temperatur T_2 hinzugegeben wurde, steigt die Temperatur des Wassers an. Ebenso fällt sie von E nach F . Dies liegt daran, dass wir kein vollständig adiabatisches Kalorimeter vor uns haben. Die Temperatur im Innern des Gefäßes hat die Tendenz, sich an die Aussentemperatur anzugleichen, wobei der Wärmefluss proportional zur Differenz der Innentemperatur T und der Aussentemperatur T_f ist. Also ist die Temperaturänderung, die proportional zum Wärmefluss ist, bei konstantem T_f proportional zu T :

$$dT/dt \propto T \quad (\text{A.10})$$

Diese Gleichung kann integriert werden.

$$T = (T_m - T_1) \cdot e^{(-t/\tau)} + T_f, \quad \text{für } T_m > T_f, \quad (\text{A.11})$$

$$T = (T_1 - T_f) \cdot e^{(-t/\tau)} + T_f, \quad \text{für } T_1 < T_f \quad (\text{A.12})$$

Wir sehen, dass der Gleichgewichtszustand exponentiell angenommen wird.

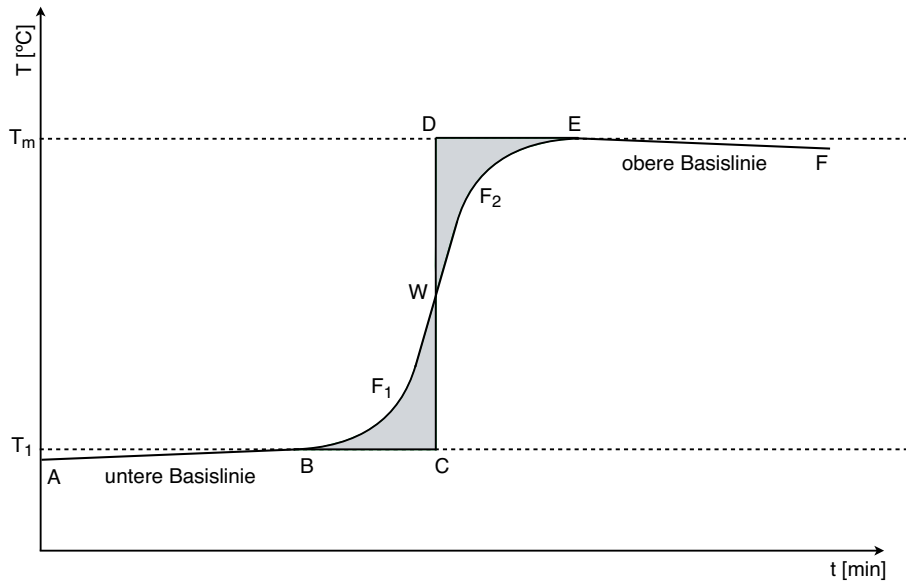


Abbildung A.1: Temperatur-Zeit Diagramm zur Bestimmung der Mischungstemperatur T_m in einem Kalorimeter

In unserem Fall ist hingegen τ sehr gross im Vergleich zur Messzeit, so dass die beiden Basislinien näherungsweise durch Geraden ersetzt werden dürfen. Aufgrund des Wärmeaustausches entspricht die Temperaturdifferenz $E - B$ aber nicht der theoretisch idealen Temperaturdifferenz $D - C$ (siehe Abbildung A.1).

Der zweite Effekt ist der differenzierbare Verlauf der Kurve von B nach E . Wenn das hinzugegebene Wasser seine Wärme sofort verteilen würde, wäre die Temperaturkurve eine Sprungfunktion. Das System braucht aber eine gewisse Zeit, bis sich ein neues Gleichgewicht einstellen kann. Es verhält sich so, wie wenn es über ein ganzes Zeitintervall verschmiert wäre. Es gilt also die Endzeit der Wärmezufuhr zu finden. Sie liegt beim Wendepunkt der Temperaturkurve, weil sich dort die Richtung der Krümmung ändert, also Wärmezufuhr in Wärmeverlust übergeht.

Weil wir aber die Temperaturkurve im Bereich B bis E schwerlich messen können (die Temperaturänderung kann auf dem Thermometer unmöglich schnell genug abgelesen werden), können wir den Wendepunkt nicht identifizieren. Wir ziehen daher eine Senkrechte so, dass Sie exakt in der Mitte zwischen B und E liegt. Die Differenz $D - C$ gibt dann die wahre Temperaturdifferenz (Bei der Messgenauigkeit die in diesem Versuch erzielt werden kann entspricht $E - B$ meistens $D - C$). Γ_{Kal} erhält man schliesslich mittels:

$$Q_{\text{abgegeben}} = m_2 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - T_m) \quad (\text{A.13})$$

$$Q_{\text{aufgenommen}} = (m_1 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma_{\text{Kal}})(T_m - T_1) \quad (\text{A.14})$$

daraus folgt:

$$\Gamma_{\text{Kal}} = \frac{m_2 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - T_m) - m_1 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}(T_m - T_1)}{T_m - T_1} \quad (\text{A.15})$$