

Versuch Nr.53

Messung kalorischer Größen (Spezifische Wärmen)

Stichworte:

Wärme, innere Energie und Enthalpie als Zustandsfunktion, Wärmekapazität, spezifische Wärme, Molwärme, Regel von Dulong-Petit, 1. Hauptsatz der Thermodynamik, Kalorimeter, Wasserwert, Auswertung kalorimetrischer Messungen, Wärmetönung chemischer Reaktionen

Literatur:

Gerthsen, Kneser, Vogel „Physik“

Kohlrausch "praktische Physik", Band 1

Grundlagen:

Wärme ist eine Energieform und als solche eine beliebig unter- und verteilbare extensive Größe. Als geeignete Zustandsfunktionen zur Beschreibung des Wärmeinhalts thermodynamischer Systeme verwendet man je nach den äußeren Bedingungen die innere Energie U (bei $v = \text{const.}$) oder die Enthalpie H (bei $p = \text{const.}$) Die Wärme hat ihre Ursache in der ungeordneten, regellosen Bewegung der Teilchen (kinetische Theorie der Wärme). Die in einem Körper enthaltene Wärmeenergie ist gleich der Summe der kinetischen Energien dieser thermischen Bewegung.

Demgegenüber ist die Temperatur eine intensive Größe, die in allen Teilen eines im thermischen Gleichgewicht befindlichen Systems denselben Wert hat.

Die Wärmemenge, die in Körpern gleicher Temperatur enthalten ist, kann sehr verschieden sein, weil sie von der Fähigkeit der jeweiligen Körper, Wärme zu speichern abhängig ist. Da Wärme nicht unmittelbar wägbare ist, kann man eine Wärmemenge nur über die Wirkung messen, die ihre Zufuhr bzw. Ableitung hervorruft und die sich in einer meßbaren Temperaturdifferenz äußert.

Es liegt also nahe, die transportierte Wärmemenge ΔQ als Produkt anzusetzen:

$$(1) \quad \Delta Q = C \cdot \Delta T,$$

wobei der Faktor C alle Informationen über die besonderen Stoffeigenschaften

enthält. Er wird als Wärmekapazität des Stoffes bezeichnet. Er gibt an, welche Wärmemenge benötigt wird, um die Temperatur des Stoffes um ein Grad zu erhöhen. C ist der Masse des Stoffes proportional:

$$(2) \quad C = c \cdot m, \text{ wo } m = \text{Masse}$$

Der Proportionalitätsfaktor c wird spezifische Wärme genannt [$\text{J grad}^{-1} \text{g}^{-1}$]. Auf ein Mol bezogen, erhält man aus C die Molwärme (Einheit: [$\text{J grad}^{-1} \text{mol}^{-1}$]):

$$(3) \quad c_m = C / n$$

Molwärmern sind wichtige Größen in der physikalischen Chemie. Sie werden u. a. für die Berechnung von Energieumsätzen chemischer Reaktionen benötigt. Die Temperaturabhängigkeit der Molwärmern von Festkörpern bei tiefen Temperaturen wurde u.a. von M. Planck, A. Einstein und P. Debye erklärt. Bei genügend hohen Temperaturen strebt die Molwärme fester Elemente gegen den Grenzwert $3R$ ($\approx 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) unabhängig von der Art des Stoffes (Regel von Dulong-Petit).

Prinzipiell ist zu unterscheiden, ob die Wärmemenge bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen zugeführt wird. Bei konstantem Druck dehnt sich ein Körper bei Temperaturerhöhung in der Regel aus, so daß Volumenarbeit gegen den äußeren Druck verrichtet werden muß. Deshalb ist $C_p > C_v$. Dieser Unterschied ist besonders für Gase bedeutsam (für ideale Gase ist $C_p - C_v = R$).

Auf einfache Weise können spezifische Wärmen (bzw. Molwärmern) durch Kalorimetrie gemessen werden, wobei man die spezifische Wärme (Molwärme) irgendeines Stoffes als Vergleich heranzieht. Dies kann z.B. Wasser sein, bei dem eine Wärmezufuhr von $4,184 \text{ J}$ zu 1 g Wasser eine Temperaturerhöhung um 1 Grad (von $14,5$ auf $15,5 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $p = 1 \text{ atm}$) bewirkt. Diese Wärmemenge wird auch als 1 Kalorie (cal) bezeichnet (keine SI-Einheit!). Durch Kalorimetrie kann man die von der Substanz x (Masse m_x) abgegebene Wärme messen, indem man sie in ein Wasserbad der niedrigeren Temperatur T_w und der definitionsgemäß bekannten spezifischen Wärme c_w bringt. Nach dem Temperaturengleich wird die Mischungstemperatur T_M bestimmt. Da bei diesem Vorgang die abgegebene Wärme gleich der aufgenommenen sein muß (Energieerhaltung, 1. Hauptsatz der Thermodynamik), gilt dafür die folgende Bilanz:

(4) abgegebene Wärme = aufgenommene Wärme

$$- c_X \cdot m_X \cdot (T_M - T_X) = + c_W \cdot m_W \cdot (T_M - T_W) + W_K \cdot (T_M - T_W)$$

Der zweite Summand auf der rechten Seite der Gl. (4) berücksichtigt die Aufnahme von Wärme durch das Kalorimeter. W_K ist die Wärmekapazität des Kalorimeters und wird wegen des Bezugs auf Wasser auch der „Wasserwert“ des Kalorimeters genannt.

Wegen der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme kann das geschilderte Verfahren je nach Temperaturdifferenz nur einen Mittelwert liefern.

Aufgabe:

Messen Sie die folgenden spezifischen Wärmen:

- a) von Aluminium, Blei und Kupfer (relativ zu Wasser)
- b) von Methanol (relativ zu Kupfer)

Zum Versuchsaufbau:

Als Kalorimeter wird ein Dewargefäß benutzt. Es besitzt einen doppelwandigen Glasmantel, der zur Verhinderung von Wärmeverlusten evakuiert und von innen versilbert ist. Die Temperaturen werden mit einem Quecksilberthermometer gemessen; der Temperatúrausgleich wird mit einem Drahtührer beschleunigt.

Hinweis:

Für die gesamte Messung nur vollentsalztes (VE-) Wasser verwenden!

Durchführung:

- 1) Zur Bestimmung des Wasserwertes füllen Sie ca. 50 g Wasser (auf 0,1 g genau wiegen) in das Kalorimeter. Messen Sie 2 min lang alle 15 s die Temperatur und tragen Sie die Werte in die Tabelle ein. Anschließend füllen Sie dieselbe Menge auf ca. 40 °C erhitzten Wassers sorgfältig aber zügig dazu. Messen und notieren Sie unter ständigem Rühren wieder 2 min lang alle 15 s die Temperatur.
- 2) Zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Aluminium wiegen Sie zunächst den Aluminium-Würfel. Anschließend erhitzen sie ihn im Becherglas 10 min lang in siedendem Wasser. Notieren Sie Gewicht des Würfels und Siedetemperatur.

- 3) Füllen Sie 100 g Wasser in das Kalorimeter. Messen Sie 2 min lang alle 15 s die Temperatur. Geben Sie dann den erhitzten Aluminium-Würfel zügig in das Kalorimeter und messen Sie wieder 2 min lang alle 15 s die Temperatur. (Daten notieren.)
- 4) Wiederholen Sie 2) und 3) für den Blei-Würfel.
- 5) Wiederholen Sie 2) und 3) für den Kupfer-Würfel.
- 6) Wiederholen Sie 3) für den Kupfer-Würfel und Methanol als Kalorimeterflüssigkeit.

Auswertung:

- 1) Zeichnen Sie Ihre Meßpunkte in ein Temperatur /Zeit Diagramm ein (entsprechend Abb. 1). Diskutieren Sie den Kurvenverlauf !

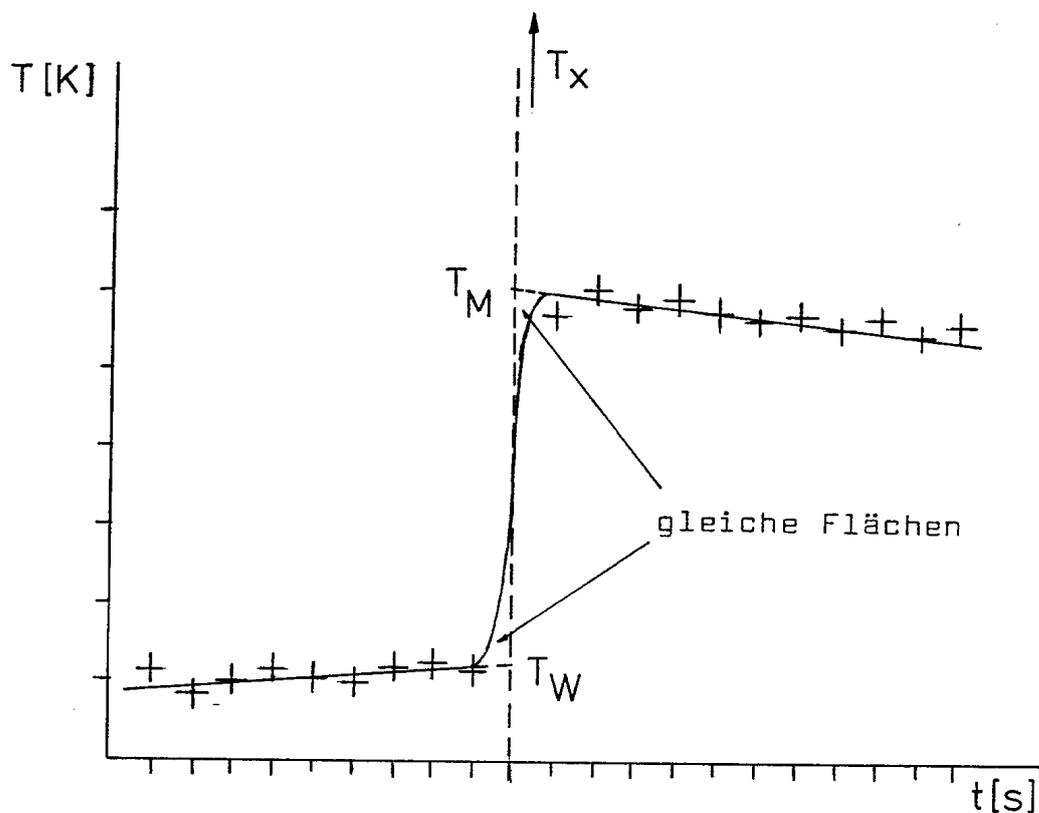


Abb. 1: Auswertung kalorimetrischer Messungen

- 2) Bestimmen Sie die jeweiligen T_M - und T_W - Werte durch graphische Extrapolation!
- 3) Stellen Sie die jeweiligen Bilanzgleichungen auf und berechnen Sie:
 - a) den Wasserwert W_K des Kalorimeters
 - b) die spezifischen Wärmen und die Molwärmen für Kupfer, Aluminium, Blei und Methanol
- 4) Diskutieren Sie die Genauigkeit Ihrer Messung:
 - a) Wie genau sind die einzelnen Meßwerte?
 - b) Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit Literaturdaten (z. B. aus "Handbook of Chemistry and Physics")
 - c) Liegt die Abweichung vom Literaturwert innerhalb der Fehlergrenzen Ihrer Messung?
 - d) Wie groß ist der Fehler der spezifischen Wärmen (Molwärmen), wenn der Wasserwert des Kalorimeters nicht berücksichtigt wird?
- 5) Vergleichen Sie die von Ihnen ermittelten Molwärmen von Aluminium, Blei und Kupfer mit der Aussage der Dulong-Petit' schen Regel!

Zubehör:

Aluminium-Würfel, Blei-Würfel, Kupfer-Würfel, 2 Thermometer (0-100 °C, 0-50 °C), Dewargefäß als Kalorimeter, Becherglas (150 cm³), Meßzylinder (150 cm³), Stoppuhr, Heizplatte, Pinzette, Methanol