PAP1
Versuch 42: "Wärmekapazität"

Jonas Schweer

September 13, 2024

1 Einleitung

1.1 Was soll gemessen werden?

In diesem Versuch wollen wir zwei Messreihen anfertigen, die uns einmal die spezifischen Wärmekapazitäten von verschiedenen Feststoffen im Bereich $20 - 100°C$ bestimmen lassen, indem wir die Mischmethode mit einem Kalorimeter verwenden, und ein anderes mal Rückschlüsse auf die Wärmekapazitäten ziehen lässt indem wir eine bestimmte Menge an Stickstoff verdampfen lassen. So schließen wir abschließend auch auf die Derbye-Temperatur der Stoffe.

1.2 Aufbau des Versuches und Messmethode

Als erste Messung wollen wir den Wasserwert W bestimmen. Dafür erhitzen wir Wasser, messen die Masse und die Temperatur von diesem und geben es dann in das Kalorimeter. Wir messen alle 30s den Wert der Temperatur des Wassers.

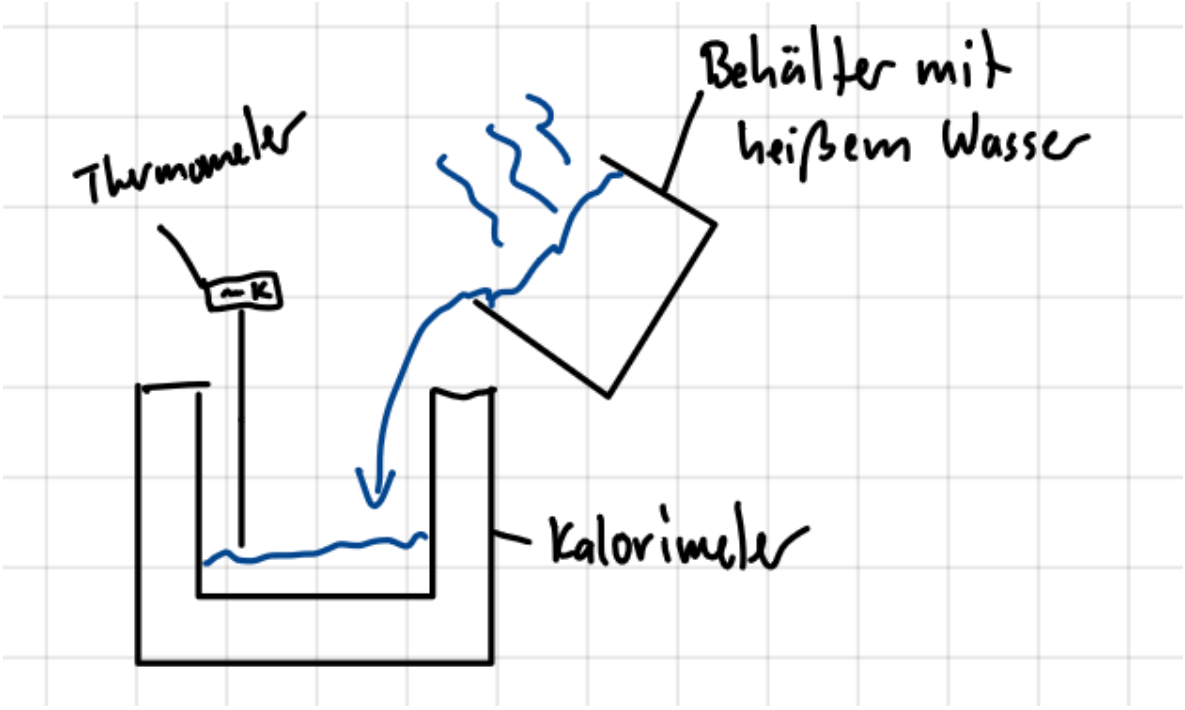


Figure 1: Kalorimeter wird mit kochendem Wasser befüllt

Für die nächste Messreihe müssen wir zuerst die verschiedenen Teststoffe auf die Temperatur von siedendem Wasser bringen. Hierfür hängen wir sie an einen Faden, und hängen sie in ein Gefäß gefüllt mit Wasser, bis sie vollständig bedeckt sind. Das Wasser wird nun durch erhitzen zum Sieden gebracht und so lange dort gehalten, bis der Stoff die Temperatur angenommen hat. Nun wird immer jeweils ein Testblock in das Kalorimeter gegeben und die Temperatur des Wassers alle 30s notiert.

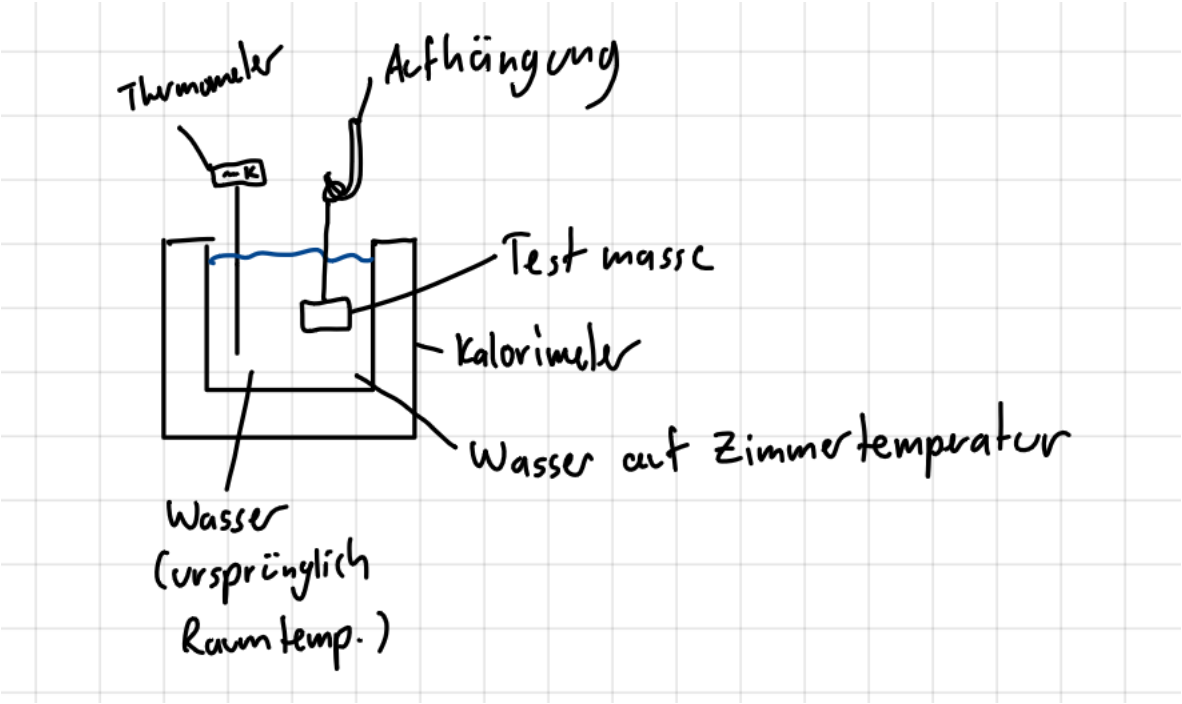


Figure 2: Erhitzter Block in Kalorimeter

Für unsere letzte Messreihe nehmen wir die kleineren Testmassen mit Raumtemperatur und ein Dewar-Gefäß, welches mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist. Nachdem wir die Masse des Gefäßes notiert haben, lassen wir langsam die Testmasse an einem Faden in den Stickstoff. Dort verweilt er, bis der Siedevorgang stoppt. Dann wird die Masse wieder entnommen und das Gefäß erneut gemessen. Die Temperaturdifferenz wird aufgenommen.

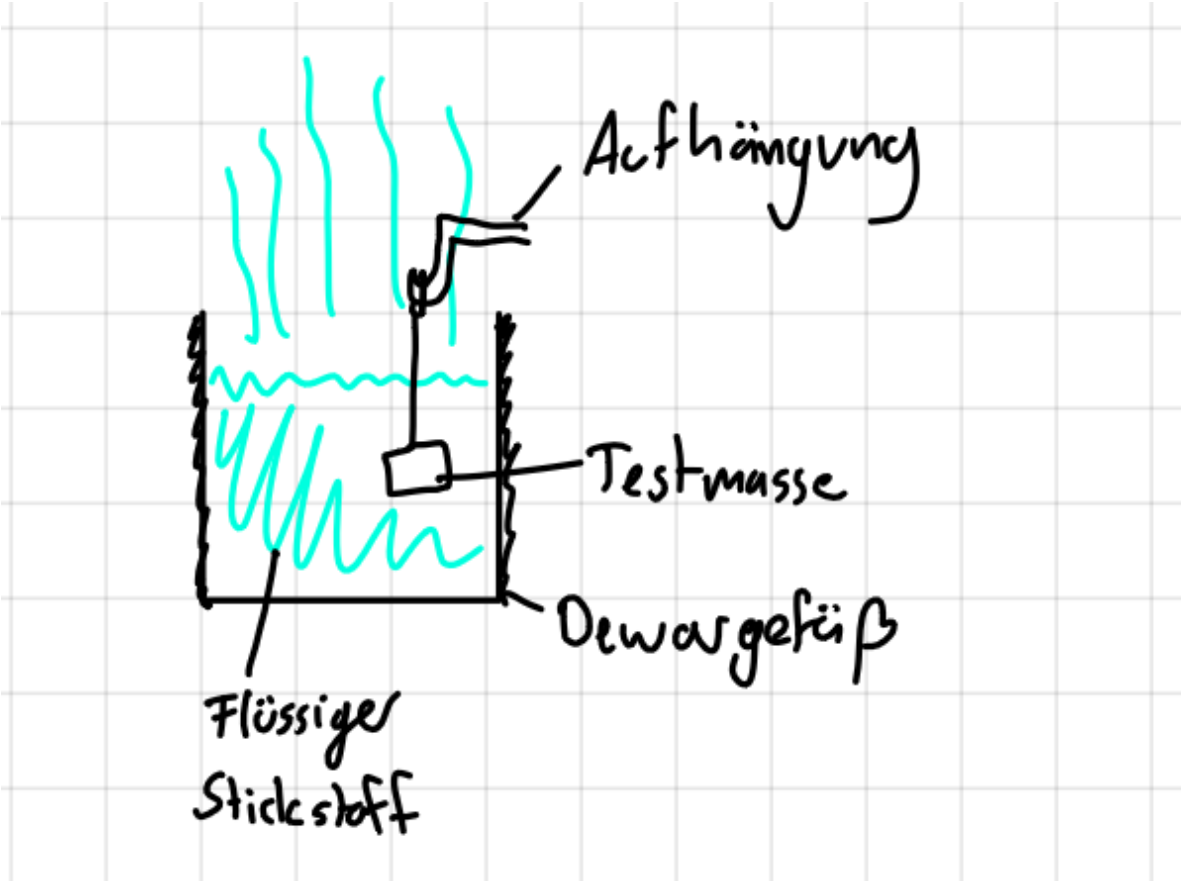


Figure 3: Gefäß mit flüssigem Stickstoff

1.3 Physikalische Grundlagen

Wichtig für den Versuch ist es erst einmal zu verstehen, was genau die Wärmekapazität aussagt, und was der unterschied zwischen ihr, der spezifischen Wärmekapazität und Molwärme ist. Die Wärmekapazität C ist ein Maß dafür, wie viel Wärme Q man benötigt, um den Körper mit dieser Kapazität um 1°C zu erwärmen. Sie ist also definiert als:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \tag{1}$$

Diese Kapazität ändert sich allerdings, wenn man die Masse m beziehungsweise die Stoffmenge n ändert. Deswegen ist es sinnvoll, die Wärmekapazität pro Masse oder pro Stoffmenge zu definieren. Dann kommen wir einmal zur spezifischen Wärmekapazität:

$$c = \frac{Q}{m\Delta T} \tag{2}$$

Und zur Molwärme:

$$c_{mol} = \frac{Q}{n\Delta T} = c \cdot M_{mol} \tag{3}$$

wobei M_{mol} die molare Masse des Stoffes ist, also $M_{mol} = \frac{m}{n}$

Nun ist es wichtig zu verstehen, wie die beiden Messmethoden funktionieren. Wenn zwei Stoffe mit unterschiedlichen Temperaturen in Kontakt treten, tauschen sie so lange Wärme Q aus, bis beide die selbe Temperatur $\bar{T}$ annehmen. Das bedeutet, dass die fließende Wärme nach (2) beschrieben werden kann durch: $Q = m_1 \cdot c_1 \cdot (T_1 - \bar{T})$, wobei m_1 die Masse von Stoff 1, c_1 die spezifische Wärmekapazität von Stoff 1 und T_1 die Anfangstemperatur von Stoff 1 ist.
Da die Wärme aber nicht einfach verloren geht, muss sie zu/von dem anderen Stoff kommen. Also: $Q = m_2 \cdot c_2 \cdot (\bar{T} - T_2)$
Bei einem Kalorimeter welches mit Wasser gefüllt ist, gilt für Q:

$$Q = (m_W \cdot c_W + W)\Delta T \tag{4}$$

Wobei m_W das Gewicht des Wassers in dem Kalorimeter ist, c_W die spezifische Wärmekapazität des Wassers, W der so genannte Wasserwert und ΔT die Differenz zwischen Anfangstemperatur des Wassers und Mischtemperatur nach Zugabe des Teststoffes. Wenn man in ein leeres Kalorimetergefäß mit Raumtemperatur also warmes Wasser gibt, lässt sich nach (2) und (4) der Wasserwert wie folgt berechnen:

$$W = m_W \cdot c_W \cdot \frac{T_1 - \bar{T}}{\bar{T} - T_2} \tag{5}$$

Nutzt man nun dieses Kalorimeter um einen Stoff zu testen, findet man nach (4) die spezifische Wärmekapazität des untersuchten Stoffes c_K folgendermaßen:

$$c_K = \frac{(m_W \cdot c_W + W)(\bar{T} - T_2)}{m_K(T_1 - \bar{T})} \tag{6}$$

Als zweite Methode verwenden wir, dass Stickstoff beim Kontakt mit einem wärmeren Körper solange Wärme aufnimmt und verdampft, bis der Körper die selbe Temperatur hat, wie der flüssige Stickstoff. Zum Verdampfen wird Energie benötigt. Diese nennt man Verdampfungswärme Q_V und sie ist so definiert:

$$Q_V = \frac{Q}{m_V} \tag{7}$$

Dabei ist Q die Wärme, die gebraucht wird, um eine Masse von m_V zu verdampfen. In dem Fall von Stickstoff wissen wir, dass $Q_V = 199\frac{J}{g}$ beträgt. Wir können nun (7) nach Q umstellen und mit der Wärme, die der Körper abgibt gleichsetzen. Wir erhalten also:

$$Q_V \cdot m_V = m_K \cdot c_K \cdot (T_1 - T_2) \Leftrightarrow c_K = \frac{Q_V \cdot m_V}{m_K(T_1 - T_2)} \tag{8}$$

Letztendlich müssen wir kurz auf das Dulong-Petitsche Gesetz zu sprechen kommen. Die Temperatur T ist ein auch Maß für die kinetische Energie, die ein Teilchen des Feststoffes im Mittel hat. Diese wird in der klassischen Physik gleichmäßig auf die 3 Freiheitsgrade aufgeteilt (Äquipartitionsprinzip). Jeder Freiheitsgrad hat die mittlere Energie $\bar{E} = kT$. Daraus würde folgen, dass ein Mol die innere Energie $U_{Mol} = 3RT$ haben würde, mit $R = kN_A$. Das würde bedeuten, dass die Molwärme $c_{mol} = 3R$ betragen müsste, also für alle Stoffe gleich. Das stimmt aber in vielen Fällen nicht mit der Realität über ein.

Versuch 42: Wärmekapazität

Manuel Sorgenfrei, Harish Mahendran, Jonas Schweer

04.09.24

Messgeräte: Kalorimeter
Waage (Genauigkeit ± 0,01g)
Digitalthermometer (Auflösung: 0,1)

Raumdruckmesser (1001 ± 2) hPa

Gewichte der einzelnen Objekte

Objekt	groß [g]	klein [g]
Kalorimeter Leer	250,71g	
Blei	682,20	138,20
Aluminium	147,35	34,37
Graphit	124,98	43,28

Wir erhitzen nun VE-Wasser auf 50°C, geben es ins Kalorimeter (zur Hälfte gefüllt) und messen alle 30s die Temperatur
Damit wollen wir die Wärmekapazität des Kalorimeters berechnen

Temperatur des abkühlenden Wassers

t [s]	T [°C]
0	50,3
30	49,1
60	48,9
90	48,8
120	48,7
150	48,6
180	48,5
210	48,4
240	48,3
270	48,3
300	48,2

Gewicht Kalorimeter + Wasser:
465,38g

Nun füllen wir das Kalorimeter 3/4 mit VE-Wasser auf und erhitzen den die einzelnen Klötze auf die Temperatur von kochendem Wasser

Der Klotz wird in das Wasser gegeben und alle Δt=10s die Temp aufgetragen:

t[s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	Gewicht Wasser + Kalorimeter [g]
T[°C] Großer Bleiklotz	25,5	27,9	29,1	29,7	29,9	29,9	29,9	29,9	29,9	29,9	29,9	29,9	29,9	551,86
T[°C] Großer Aluminiumklotz	25,5	27,7	29,9	31	31,3	31,4	31,4	31,4	31,4	31,5	31,5	31,5	31,5	586,43
T[°C] Großer Graphitklotz	25,7	26,9	28,7	29,5	29,9	30,2	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4	607,33
Zweite Runde T[°C] Großer Aluminiumklotz	25,7	28,4	30,7	31,5	31,8	31,9	31,9	31,9	31,9	31,9	31,9	31,9	31,9	571,71

↗ Wir nutzen diesen Wert, da bei der ersten Messung der Klotz vermutlich nicht ganz heiß war.

Als nächstes hulten wir die kleinen Klötze in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Gefäß, bis es aufhört zu sieden und messen die Massendifferenz

Klotz	Anfangsgewicht Stickstoff[g]	Endgewicht Stickstoff [g]	Massenunterschied [g]
Blei	579,8	557,93	21,87
Aluminium	557,93	535,01	22,92
Graphit	535,01	506,22	28,79

4.9.

S. Ulset

Auswertung:

Aufgabe 1: Berechnung der spezifischen Wärmekapazitäten

↳ Schritt 1: Bestimmung des Wasserwerts

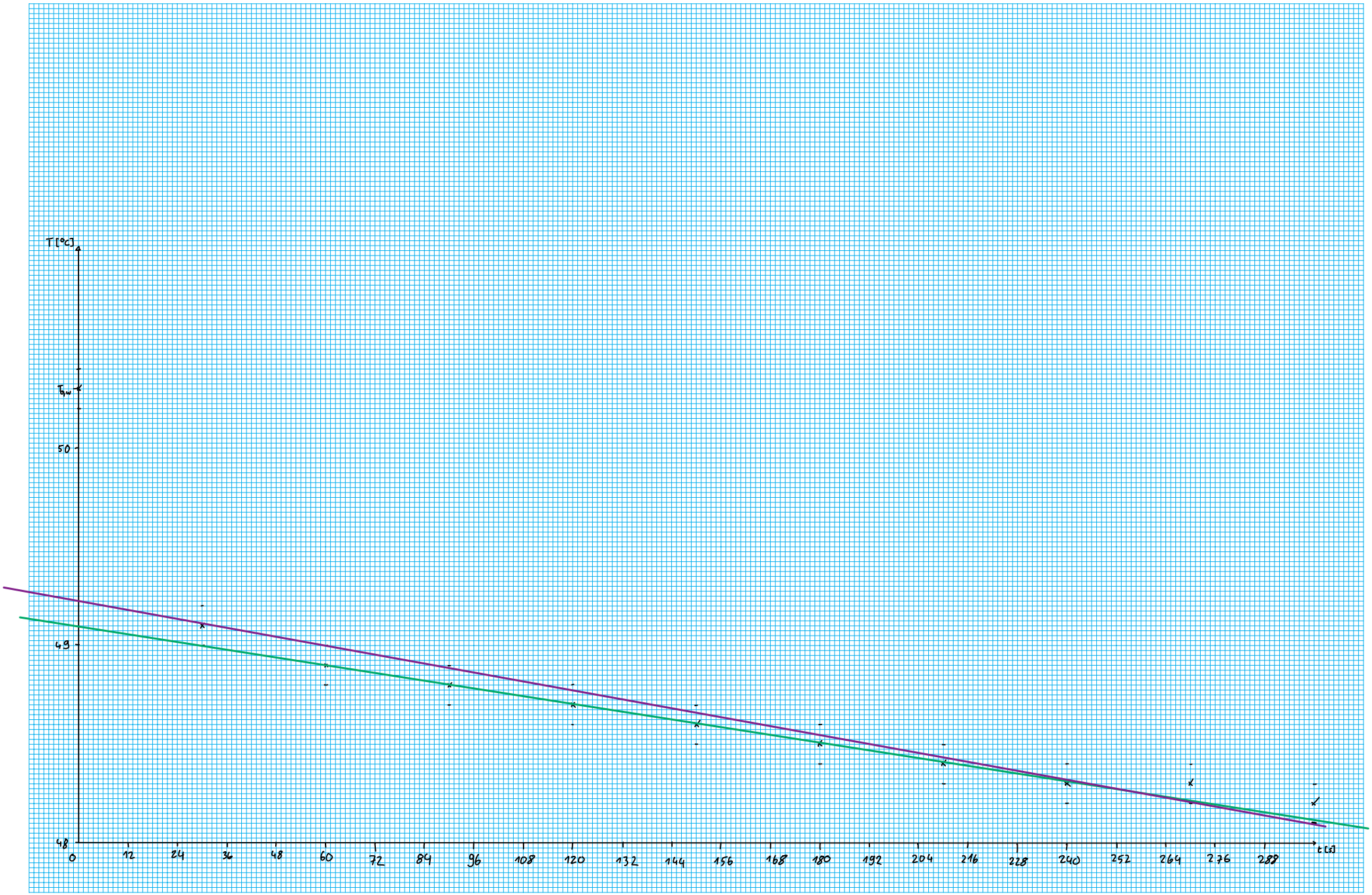
Der Wasserwert ist essentiell zur Bestimmung der Wärmekapazität.

Dafür tragen wir die Ergebnisse aus Messung 1 in ein Temperatur - Zeit - Diagramm auf. Wir werden feststellen, dass es zu einem starken Temperaturabfall kommen wird, gefolgt von einem leichteren, näherungsweise Linearem Abfall. Der lineare Teil zeigt die Abnahme der Temperatur durch Austausch mit der Umgebung. Wenn wir dort nun eine Gerade anlegen, können wir bei $t=0$ die Mischtemperatur ablesen. Das Digitalthermometer hatte eine Auflösung von $0{,}1\,°C$, das werden wir als Fehler annehmen.

Wenn wir die Mischtemperatur bestimmt haben, können wir daraus mit Formel 5 den Wasserwert bestimmen.

Diagramm 1: Temperatur des Wassers pro Zeit in Kalorimeter

grün: Ausgleichsgerade
Lila: Fehlergerade



Es folgt also für die Mischtemperatur:

$$\bar{T} = (49,10 \pm 0,13)\,°C$$

Die restlichen Größen sind: $m_w = [(465,38 - 250,71) \pm 0,02]\,g = (214,67 \pm 0,02)\,g$

$$T_1 = (50,3 \pm 0,1)\,°C$$

$$T_2 = (25,6 \pm 0,1)\,°C$$

$$c_w = 4,186\,\frac{J}{g \cdot K}$$

Eingesetzt ergibt das einen Wasserwert von: $W_{Brst} = 45,9\,\frac{J}{K}$

Um den Fehler ΔW zu berechnen, stellen wir die Formel mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta W = \sqrt{\left(c_w \frac{T_1 - \bar{T}}{\bar{T} - T_2}\,\Delta m_w\right)^2 + \left(\frac{m_w c_w}{\bar{T} - T_2}\,\Delta T_1\right)^2 + \left(m_w c_w \frac{T_1 - \bar{T}}{(\bar{T} - T_2)^2}\,\Delta T_2\right)^2 + \left(m_w c_w \frac{T_2 - T_1}{(\bar{T} - T_2)^2}\,\Delta \bar{T}\right)^2} \qquad (9)$$

$$= 5,6\,\frac{J}{K}$$

Also ist unser errechneter Wasserwert $\boxed{W = (45,9 \pm 5,6)\,\frac{J}{K}}$

↳ Schritt 2: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten der Probekörper

Mit dem nun erhaltenen Wasserwert haben wir fast alle nötigen Größen, um mit Formel 5 die Wärmekapazitäten zu bestimmen. Lediglich die Anfangstemperatur der Klötze fehlt. Diese muss mit

$$T_1 = 100\,°C + 0,0276\,\frac{°C}{hPa}\,(p_{LD} - 1013\,hPa)$$ bestimmt werden.

$$\Delta T_1 = 0,0276\,\frac{°C}{hPa}\,\Delta p_{LD}$$

Es ergibt sich: $T_1 = 99,67$

$$\Delta T_1 = 0,06$$

Diese Tabelle trägt alle Werte noch mal auf:

	m_w [g]	T_2 [°C]	T_1 [°C]	$\bar{T}$ [°C]	m_K
Blei	301,15 ± 0,02	25,5 ± 0,1	99,67 ± 0,06	29,9 ± 0,1	682,20 ± 0,01
Aluminium	321,00 ± 0,02	25,7 ± 0,1	99,67 ± 0,06	31,9 ± 0,1	147,35 ± 0,01
Graphit	356,62 ± 0,02	25,7 ± 0,1	99,67 ± 0,06	30,4 ± 0,1	124,98 ± 0,01

Tabelle 1: Wichtige Werte

Eingesetzt erhalten wir nun:

$$c_{Blei} = 0{,}121 \quad \frac{J}{gK}$$

$$c_{Aluminium} = 0{,}86 \quad \frac{J}{gK}$$

$$c_{Graphit} = 0{,}84 \quad \frac{J}{gK}$$

Die Formel für den Fehler leiten wir wieder aus der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung her:

$$\Delta c = \sqrt{\left(\frac{c_w}{m_K}\frac{\bar{T}-T_2}{T_1-\bar{T}}\Delta m_w\right)^2 + \left(\frac{\bar{T}-T_2}{T_1-\bar{T}}\frac{\Delta w}{m_K}\right)^2 + \left(\frac{[m_w c_w + w][T_1-T_2]\,\Delta\bar{T}}{m_K(T_1-\bar{T})^2}\right)^2 + \left(\frac{w+c_w m_w}{m_K(T_1-\bar{T})}\Delta T_2\right)^2 \ldots} \quad (10)$$

$$\ldots + \left(\frac{(\bar{T}-T_2)(w+c_w m_w)}{m_K(T_1-\bar{T})^2}\Delta T_1\right)^2 + \left(\frac{(\bar{T}-T_2)(w+c_w m_w)}{m_K^2(T_1-T_2)}\Delta m_K\right)^2$$

Nachdem der Computer mich nun verzweifeln gesehen hat, erhalten wir folgende Fehler:

$$\Delta c_{Blei} = 0{,}004 \quad \frac{J}{gK}$$

$$\Delta c_{Aluminium} = 0{,}02 \quad \frac{J}{gK}$$

$$\Delta c_{Graphit} = 0{,}024 \quad \frac{J}{gK}$$

Um nun noch die molare Kapazität herauszubekommen,

multiplizieren wir c_K mit der Molaren Masse $M_{mol,K}$.

Der Fehler $\Delta c_{K,mol}$ ist einfach $\Delta c_K \cdot M_K$, wobei die Molare Masse dem Internet entnommen wird.

Es folgt für alle Körper:

	$c_K \left[\frac{J}{gK}\right]$	$c_{K,mol} \left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$	c_K Literatur $\left[\frac{J}{gK}\right]$	$c_{K,mol} = 3R$ (Dulong-Petit) $\left[\frac{J}{molK}\right]$
Blei	0,121 ± 0,004	24,3 ± 0,8	0,129	24,9
Aluminium	0,860 ± 0,020	23,2 ± 0,5	0,90	24,9
Graphit	0,843 ± 0,024	10,08 ± 0,29	0,709	24,9

Tabelle 2: Berechnete spez. Wärmekapazitäten und Molwärmen

Aufgabe 2

Schritt 1: Bestimmung spez. Molwärme

Wir wollen nun die spezifische Molwärme bei tiefer Temperatur. Dazu nutzen wir Formel (8). Wenn wir für alle Messungen die Ergebnisse eintragen, erhalten wir für die Wärmekapazitäten

	$c_t \left[\frac{J}{gK}\right]$	$\Delta c_t \left[\frac{J}{gK}\right]$
Blei	0,14211	0,0016
Aluminium	0,5989	0,0007
Graphit	0,5974	0,0006

Tabelle 3: Berechnete Kapazitäten für tiefe Temperaturen

ΔC wurde berechnet als: $$\Delta C = \sqrt{\left(\frac{Q_V}{(T_2-T_1)m_K}\Delta m_V\right)^2 + \left(\frac{Q_V m_V}{(T_2-T_1)m_K^2}\Delta m_K\right)^2 + \left(\frac{Q_V m_V}{(T_2-T_1)^2 m_K}\Delta(T_2-T_1)\right)^2} \quad (11)$$

wobei ich $\Delta(T_2-T_1)$ als $0{,}2\,°C$ angenommen habe.

Für die spezifische Molwärme folgt so:

	$c_{t,mol}\left[\frac{J}{molK}\right]$	$\Delta c_{t,mol}\left[\frac{J}{molK}\right]$
Blei	29,42	0,03
Aluminium	16,170	0,018
Graphit	7,169	0,008

Tabelle 4: Molwärme für tiefe Temperaturen

Der berechnete Wert ist allerdings kein Absolutwert, sondern lediglich die Durchschnittsgröße, da sich $c(T)$ beim Herunterkühlen permanent ändert.

Schritt 2: Debye-Temperatur

Um die Debye-Temperatur zu bestimmen, müssen wir den Quotienten $\frac{c_{mol,kalt}}{c_{mol,warm}}$ aller Körper bestimmen:

Blei: $1{,}21 \pm 0{,}04$
Aluminium: $0{,}704 \pm 0{,}016$
Graphit: $0{,}712 \pm 0{,}020$

Aus dem rechts eingefügten Diagramm kann nun nun die Debye-Temperatur ablesen: (Die Fehler sind nicht sinnvoll einzuschätzen.

Blei: Nicht mehr ablesbar
Aluminium: (575 ± 20) K
Graphit: (575 ± 20) K

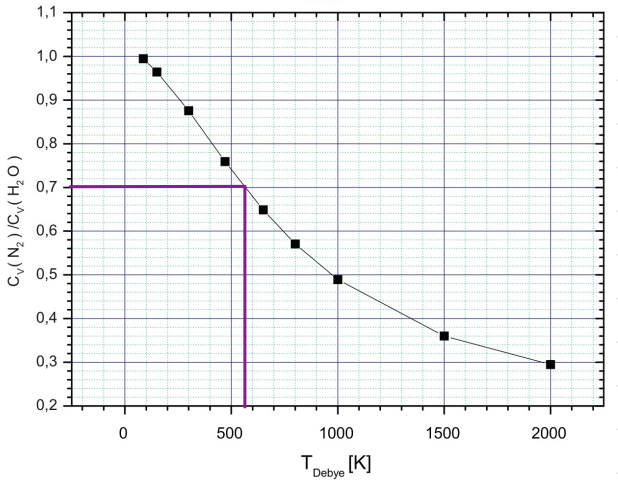


Diagramm2: Debye-Temp.

Zusammengetragen:

	hohe Temp		niedrige Temp			
	c $[\frac{J}{g \cdot K}]$	c_{mol} $[\frac{J}{mol \cdot K}]$	c $[\frac{J}{g \cdot K}]$	c_{mol} $[\frac{J}{g \cdot K}]$	$\frac{c_{mol,kalt}}{c_{mol,warm}}$	Debye-Temp [K]
Blei	0,121 ± 0,004	24,3 ± 0,8	0,14211 ± 0,0016	29,42 ± 0,03	1,21 ± 0,04	< 200
Aluminium	0,860 ± 0,020	23,2 ± 0,5	0,5989 ± 0,0007	16,170 ± 0,018	0,704 ± 0,016	575 ± 20
Graphit	0,843 ± 0,024	10,08 ± 0,29	0,5974 ± 0,0006	7,169 ± 0,008	0,712 ± 0,020	575 ± 20

Tabelle 5: Abschließende Ergebnisse

4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Um abschließend noch einmal zusammenzufassen haben wir zuerst den Wasserwert unseres Kalorimeters bestimmt, indem wir die Mischtemperatur mit Wasser gemessen haben. Anschließend konnten wir dieses Kalorimeter nutzen, um aus der Mischtemperatur zwischen dem Wasser im Kalorimeter und den zu messenden Probekörpern Rückschlüsse über die Wärmekapazität der verschiedenen Stoffe zu ziehen. Wir haben so auch die Molwärme ausgerechnet und mit dem Dulong-Petitschen Gesetz verglichen. Bei einer zweiten Messung haben wir die Differenz in Masse eines mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar-Gefäß vor und nachdem wir eine der Probemassen hineingegeben hatten und warteten, bis sich die Temperatur angeglichen hatte. Aus dieser Differenz lies sich die spezifische Wärmekapazität und Molwärme der Körper bei niedrigen Temperaturen bestimmen. Aus dem Verhältnis zwischen Molwärme bei kalten und warmen Temperaturen haben wir dann noch die einzelnen Debye-Temperaturen aus einer Kurve abgelesen.

4.1 Wassserwert

In der Versuchsanleitung lässt sich ablesen, dass der Richtwert für den Wasserwert bei ca. $70\frac{J}{K}$ liegt. Das ist leider ca. $4,3\sigma$ von unserem errechneten Wert entfernt. Ein möglicher Grund könnte sein, dass wir die Temperatur des Wassers erst gemessen hatten, als es bereits in dem Kalorimeter war. Das würde bedeuten, dass das Kalorimeter bei $t = 0s$ bereits über Raumtemperatur war und somit unsere Ergebnisse verfälscht hat. Bei einer erneuten Bestimmung des Wasserwertes würde ich also darauf achten, die Temperatur des Wassers zu einem geeigneten Zeitpunkt zu bestimmen.

4.2 Wärmekapazität hohe Temperatur

Wenn wir unsere errechneten Wärmekapazitäten vergleichen, berechnen sich folgende Abweichungen:

- Blei: 2σ
- Aluminium: $1,4\sigma$
- Graphit: $5,5\sigma$

Während bei Blei und Aluminium zwar schon größere Abweichungen auftreten, sind diese noch keine signifikanten Fehler. Bei unserer Graphitmessung hingegen ist ein durchaus sehr signifikanter Fehler aufgetreten. Da wir das Experiment für alle jedoch gleich durchgeführt haben, lässt das einen allgemeinen Fehler bei der Experimentdurchführung vermuten, der allerdings auf die beiden anderen Ergebnisse weniger Einfluss hatte, wie auf unsere Graphitmessung. Auch denkbar wäre, dass wir das Graphit zu sehr erhitzt haben, und so unser Messwert für die Kapazität fälschlich hoch bestimmt wurde. Durch Bestimmung der Molwärme ist jedoch ziemlich deutlich geworden, dass das Petit-Dulong-Gesetz schon bei Raumtemperatur fehlerhaft ist. Natürlich könnte die große Abweichung bei Graphit ($51,1\sigma$) irgendwie durch einen Fehler entstanden sein, aber dafür sind wir mit der spezifischen Wärmekapazität doch zu nah am Literaturwert um

eine so große Differenz zu rechtfertigen. (Vor allem weil die Umrechnung von spezifischer Wärmekapazität auf Molwärme nicht auch noch Fehlerbehaftet ist)

4.3 Wärmekapazität hohe Temperatur und Debye-Temperatur

Für unsere Messwerte bei dem Siedepunkt von Stickstoff konnte ich leider keine Literaturwerte finden. Jedoch lässt sich die berechnete Derbye-Temperatur mit denen der Anleitung vergleichen. Leider konnten wir keinen Wert für Blei für unsere Messwerte ablesen, hätten das allerdings laut Literaturwert können sollen. Unser errechneter Wert für Aluminium ist leider $7,3\sigma$ von dem Literaturwert entfernt. Unseren Wert für Graphit können wir leider auch nicht vergleichen, da dass Skript nur die Temperatur von Diamanten auflistet, und Graphit ist kein Diamant (knowledge bomb).
Unsere großen Abweichungen der anderen beiden Werte lässt allerdings vermuten, dass auch dieser Wert nicht akkurat ist und erneut ein experimenteller Fehler vorliegt. Vermutbar wäre, dass beim einlegen der Testmassen ein wenig Stickstoff aus dem Dewar-Gefäß geschwappt ist und so die Massendifferenz verfälscht hat.

4.4 Fazit

Abschließend muss ich sagen, dass ich sehr unzufrieden mit unseren Ergebnissen bin. Die Fehler, auf die wir kommen, lassen die eigentlich nur durch experimentelle Unsauberkeit erklären und nicht durch kleine statistische Fehler oder Messgerät-Ungenauigkeiten. Für ein nächstes mal würde ich also besonders auf korrekte Durchführung des Experimentes achten, da diesmal offensichtlich etwas schiefgelaufen ist.