

# Moderne Verfahren zur Wärmekapazitätsbestimmung

Stefan M. Sarge

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig

stefan.sarge@ptb.de

Die Wärmekapazität eines Stoffes ist eine fundamentale thermodynamische Größe, deren Kenntnis zur Beurteilung von wärmetechnischen Vorgängen jeglicher Art notwendig ist. Diese Vorgänge umfassen sowohl chemische Reaktionen, gewollt bei Stoffumwandlungen in der chemischen Industrie oder ungewollt bei thermischen Abbaureaktionen, als auch Wärmeübertragung oder -speicherung. Die Effizienz dieser Verfahren ist u. a. von der genauen Kenntnis der Wärmekapazität als Funktion der Temperatur abhängig. Darüberhinaus ist die Wärmekapazität eines Stoffes auch für die theoretische Chemie oder Thermodynamik von Interesse.

Aus diesen Gründen war die Wärmekapazität eines Stoffes eine der ersten thermodynamischen Größen, die systematisch bestimmt wurden. Entsprechend früh entwickelten sich verschiedene kalorimetrische Verfahren zu ihrer Bestimmung. Schon sehr früh wurden auch spektroskopische Verfahren zur Wärmekapazitätsbestimmung eingesetzt, die die Verknüpfung zwischen atomistischer Theorie der Wärme und makroskopischer Eigenschaft erlaubten. Schwerpunkt der vorliegenden Diskussion soll aber die direkte, experimentelle, kalorimetrische Bestimmung von Wärmekapazitäten sein.

Für die Wärmekapazität  $C$  gilt:

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

mit  $Q$  zugeführter Wärme und  $T$  Temperatur. Aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik folgt für isochore (Volumen  $V = \text{const.}$ ) Vorgänge

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

mit  $U$  Innerer Energie, und für isobare (Druck  $p = \text{const.}$ ) Vorgänge folgt

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

mit  $H$  Enthalpie.

Üblicherweise wird mittels kalorimetrischer Methoden die isobare Wärmekapazität bestimmt. Nur bei Gasen oder mit hohem experimentellem Aufwand läßt sich - aufgrund der thermischen Ausdehnung jedes Stoffes - die isochore Wärmekapazität bestimmen. Eine Umrechnung der einen in die andere Größe ist jedoch mithilfe thermodynamisch ableitbarer Beziehungen möglich.

Die hier betrachteten Verfahren bestimmen die Wärmekapazität grundsätzlich auf der Basis der angeführten thermody-

namischen Beziehungen, d. h. durch Zufuhr einer bekannten Wärmemenge und Messung der resultierenden Temperaturdifferenz oder durch Vorgabe einer definierten Temperaturdifferenz und Messung der dazu notwendigen Wärmemenge. Dynamische Verfahren beruhen auf diesen Beziehungen in ihren nach der Zeit differenzierten Formen.

Die klassischen Verfahren zur Wärmekapazitätsbestimmung, z. B. Einwurfskalorimetrie oder adiabatische Kalorimetrie, behalten ihre Existenzberechtigung. Da die modernen Kalorimeter häufig relativ messende Geräte sind, benötigen sie zur Rückführung der Ergebnisse auf die Basiseinheiten des Internationalen Einheitensystems (SI) geeignete Kalibriermaterialien. Im Idealfall sind dies zertifizierte Referenzmaterialien. Die Zertifizierung dieser Materialien ist aber nur mit zuverlässigen und bewährten Kalorimetern möglich, deren Arbeitsweise eine nachvollziehbare und plausible Meßunsicherheitsabschätzung erlaubt. Hier erweisen sich die klassischen Verfahren, umgesetzt in moderne Geräte und mit allem heute möglichen Komfort (Computer zur Steuerung, Roboter zu Probenwechsel u. s. w.) ausgestattet, als unverzichtbare Bestandteile der Rückführungspyramide.

Moderne Verfahren der Wärmekapazitätsbestimmung zeichnen sich gegenüber den klassischen Verfahren im allg. durch eine geringere Unsicherheit, kleinere Proben, schnellere Messungen, höheren Probendurchsatz und/oder erweiterten Anwendungsbereich (Druck, Temperatur, Magnetfeld, Strahlung o. ä.) aus. Prinzipiell neue Verfahren sind in den letzten Jahren nicht entwickelt wurden. Vielmehr wurden auch für heute als innovativ angesehene Verfahren die Grundlagen schon vor mehr als 30 Jahren, teilweise vor etwa 100 Jahren gelegt. Nur durch den allgemeinen Fortschritte der Meßtechnik sowie der Datenaufzeichnungs- und Auswertungsmöglichkeiten mittels Computer erleben diese Verfahren erst jetzt ihren Einzug in die Laboratorien

In den letzten Jahrzehnten haben sich in verschiedenen Anwendungsgebieten zwei grundsätzlich verschiedene dynamische Verfahren etabliert.

Bei dem einen Verfahren wird die Temperatur der Probe sehr schnell geändert, so daß metastabile Zustände erreicht werden können. Die PulsKalorimetrie metallischer Proben ist ein Beispiel für diese Verfahren. Dabei wird die drahtförmige Probe durch eine elektrische Entladung in sehr kurzer Zeit (Mikrosekunden) auf eine sehr hohe Temperatur (bis 10000 K) gebracht. Die experimentell noch zugängliche Heizrate bewegt sich dabei bei

$10^8$  K/s bis  $10^9$  K/s. Der Draht behält seine mechanische Stabilität auch noch für kurze Zeit in der flüssigen Phase bei, so daß thermophysikalische Messungen, z. B. des elektrischen Widerstands, des Emissionsgrads, der Wärmeleitfähigkeit oder der Wärmekapazität, bis zum kritischen Punkt möglich werden. Nichtmetallische Proben sind Wärmekapazitätsmessungen ebenfalls zugänglich, sofern Probe, Ofen und Sensor eine genügend geringe Masse bzw. Wärmekapazität besitzen. Der Stand der Technik erlaubt hier Heizraten bis  $10^6$  K/s bis ca. 600 °C.

Bei dem anderen Verfahren wird die Probe einer periodischen Temperaturmodulation unterworfen. Im Tieftemperaturbereich wird diese Methode als Wechselstromkalorimetrie (AC calorimetry) bezeichnet und ist dort seit langem etabliert. Die Anwendung im höheren Temperaturbereich bei Frequenzen bis 30 kHz wird als Wärmekapazitätsspektroskopie bezeichnet. Diese Technik erlaubt die Bestimmung frequenzabhängiger Wärmekapazitäten z. B. im Glasübergangsbereich amorpher Substanzen. Die Übertragung dieses Prinzips auf kommerzielle Differenzkalorimeter führte zur Temperatur-modulierten Dynamischen Differenzkalorimetrie. Die Modulationsfrequenz wird grundsätzlich so gering gewählt, daß kinetische Phänomene angeregt und von statischen Effekten separiert werden können. Die Temperatur der Probe wird dabei im allg. durch einen äußeren Ofen vorgegeben, die Modulationsamplitude beträgt einige K bei einer Frequenz von 0,01 Hz bis 100 Hz. Anwendung findet dieses Verfahren insbesondere in der Polymerphysik zur Untersuchung von metastabilen Zuständen. Hier ist die Interpretation der gemessenen Wärmekapazitäten noch Gegenstand intensiver Diskussionen.