

Versuch B 2: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität fester Körper

1. Literatur: Walcher, Praktikum der Physik
Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Physik, Bd.I

Stichworte: Spezifische Wärmekapazität, Wasserwert, Richmann'sche Mischungsregel, Dulong-Petit'sches Gesetz

2. Grundlagen

2.1 Spezifische Wärme

Jeder Festkörper besitzt im Sinne der Thermodynamik eine sog. *innere Energie* U , die durch die kinetische und potentielle Energie der im Gitter um ihre Ruhelage schwingenden Atome hervorgerufen wird. Die innere Energie U ist Null bei $T = 0\text{K}$ (klassisch betrachtet). Erhöht man die Temperatur, so wächst U an, wobei die Funktion $U = f(T)$ i. a. einen komplizierten (nach der Theorie von Debye jedoch berechenbaren) Verlauf hat. Für die meisten Festkörper ist U im Bereich um Zimmertemperatur annähernd linear im T . Führt man in diesem Temperaturbereich einem Festkörper von außen eine bestimmte Wärmemenge ΔQ zu, so ist die entsprechende Erhöhung der inneren Energie deshalb proportional zur Temperaturerhöhung:

$$\Delta U = \Delta Q = C \Delta T \quad (1)$$

Die Größe C wird *Wärmekapazität* des Festkörpers genannt. Sie ist proportional zur Masse m des Körpers:

$$C = c m \quad (2)$$

wobei c die *spezifische Wärmekapazität* des Materials mit der Einheit $1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ist, oder bei Bezug auf ein Mol, die moleare Wärmekapazität c_{mol} (*Molwärme*) mit der Einheit $1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Die molare Wärmekapazität der meisten Festkörper (vor allem der Metalle) ist bei T_{Zi} nahezu konstant und materialunabhängig. Dies kann man folgendermaßen verstehen: Man weiß aus der statistischen Thermodynamik, dass die mittlere kinetische Energie eines Teilchens (Atoms) pro Freiheitsgrad $E = k_{\text{B}}T/2$ ist (k_{B} =

Boltzmann-Konstante). Im Bereich von T_{Zi} erfolgen in einem Festkörper die Schwingungen der Atome in die 3 möglichen Raumrichtungen (3 Freiheitsgrade), also ist $E = 3 k_{\text{B}}T/2$. Da im zeitlichen Mittel in einer Gitterschwingung die gleiche potentielle wie kinetische Energie vorhanden ist, ergibt sich pro Atom eine mittlere innere Energie von $u = 3 k_{\text{B}} T$. Ein Mol eines Stoffes enthält $N_{\text{L}} = 6 \times 10^{23}$ Atome. Folglich ist die innere Energie für ein Mol eines Festkörpers gegeben durch:

$$U = 3 k_{\text{B}} N_{\text{L}} T = 3 R T \quad (3)$$

wobei $R = k_{\text{B}} N_{\text{L}} = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ die allgemeine Gaskonstante ist. Die molare Wärmekapazität eines Stoffes im Bereich um T_{Zi} ist also

$$c_{\text{mol}} = 3 R \quad (4)$$

Dieses Gesetz wurde schon 1819 von Dulong und Petit experimentell gefunden. In der Nähe des Schmelzpunktes gilt dieses Gesetz nicht mehr.

Insgesamt ergibt sich für den Temperaturverlauf der molaren spezifischen Wärmekapazität eines Festkörpers von $T = 0$ bis nahe zum Schmelzpunkt ein Verhalten, das in Abb. 1 qualitativ wiedergegeben ist.

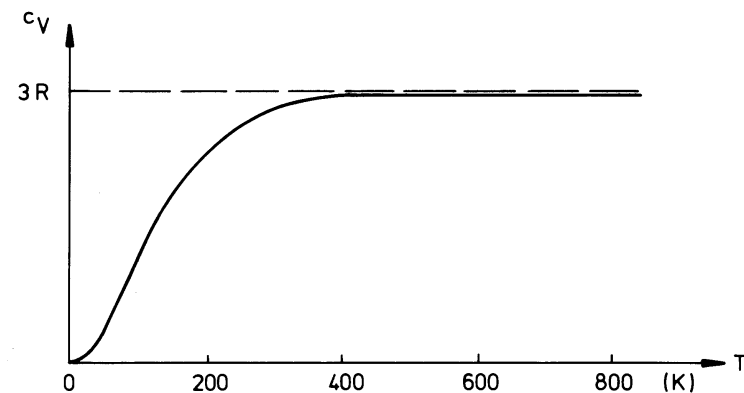


Abb.1: Temperaturabhängigkeit der molaren spezifischen Wärmekapazität c_v eines Festkörpers bei konstantem Volumen

Man beachte, dass die spezifische Wärmekapazität meist an Proben unter konstantem Druck gemessen wird (c_p). Vernachlässigt man die Wärmedehnung von Festkörpern, ist $c_p \approx c_v$.

2.2 Messmethode

Eine einfache Methode, um c im Bereich von Zimmertemperatur zu bestimmen, ist das Mischungsverfahren. Dabei wird die Wärmekapazität der Probe mit der bekannten Wärmekapazität einer Flüssigkeit verglichen. Es gilt, die sog. *Richmannsche Mischungsregel*, die eine Form des Energieerhaltungssatzes darstellt. Sie besagt, dass die Endtemperatur T_e bei dem Zusammenbringen zweier Körper mit den Massen m_1 und m_2 und den Ausgangstemperaturen T_1 und T_2 die folgende Gleichung erfüllt:

$$m_1 c_1 (T_1 - T_e) = m_2 c_2 (T_e - T_2) \quad (5)$$

Voraussetzung für die Anwendung dieser Regel ist, dass das Gesamtsystem nach außen keine Wärme abgibt (adiabatische Messung). Deshalb benutzt man im Versuch ein gut isoliertes Thermogefäß, das man mit Wasser bekannter Wärmekapazität gefüllt ist.

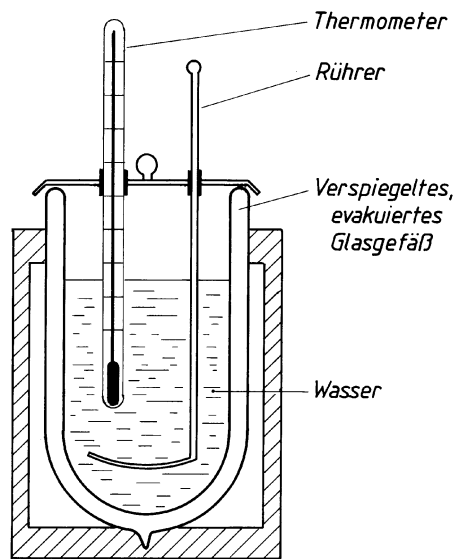


Abb.2:
Kalorimeter
mit Dewar-Gefäß

Ein solches *Kalorimeter* mit evakuierten Glasgefäß (Dewar), wie es zur Bestimmung der spez. Verdampfungswärme des Wassers (Versuch B1) verwendet wird, ist in Abb.2 dargestellt. Ein ähnliches Kalorimeter jedoch mit Styropor-Isolierung wird im vorliegenden Versuch benutzt. Zur Temperaturbestimmung dient ein elektr. Thermometer. Mit dem Rührer stellt man eine homogene Temperaturverteilung sicher. Dewargefäß, Rührer und Thermometer haben ebenfalls eine bestimmte Wärmekapazität, die mit dem sog. *Wasserwert* des Kalorimeters (einer entsprechenden Wassermenge mit gleicher Wärmekapazität) berücksichtigt wird (siehe Aufgabe 2).

Die Ausgangstemperatur T_2 des Kalorimeters wird am Thermometer abgelesen. Die Ausgangstemperatur T_1 des Probekörpers muss genau eingestellt werden. Dafür wird ein doppelwandiges Gefäß nach Abb. 3 verwendet, in dem innen die Probe liegt und außen Wasser bis zum Siedepunkt erhitzt wird.

Wesentlich ist nun, dass sich das Kalorimeter während des gesamten Versuchsablaufs nicht (streng) adiabatisch verhält (warum?). Deshalb muss der zeitliche Verlauf der Temperatur während des ganzen Verfahrens gemessen werden, um die auftretenden Wärmeverluste zu ermitteln und die später nötigen Korrekturen anbringen zu können.

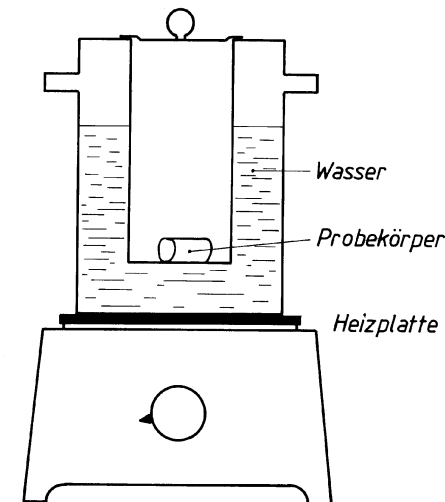


Abb.3:
Erhitzungsgefäß

2.3 Einheiten

Die Einheit für c ist $1 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. In früheren Zeiten wurde die *Kalorie* (cal) bzw. *Kilokalorie* (kcal) als Einheit für *Wärmemengen* benutzt. Sie entspricht der Energie, die notwendig ist, um 1 g bzw. 1 kg Wasser von $14,5^\circ\text{C}$ auf $15,5^\circ\text{C}$ zu erwärmen. Ihr Wert wurde mit $4,1868 \text{ J}$ bzw. kJ angenommen. Seit 1977 wird die Kalorie nicht mehr als gesetzliche Einheit definiert.

Da die spezifische Wärmekapazität c_w von Wasser sich zwischen 5°C und 95°C um weniger als $0,5\%$ ändert, nehmen wir den Wert $c_w = 4,1886 \text{ J/g}$ als temperaturunabhängig an.

3. Aufgabenstellung

- 1. Aufgabe:** Die spezifische Wärmekapazität verschiedener Metallkörper ist nach dem Mischungsverfahren in einem Kalorimeter zu bestimmen.
- 2. Aufgabe:** Der Wasserwert des benutzten Kalorimeters, der bei der Berechnung der spezifischen Wärme benötigt wird, ist experimentell zu bestimmen.

4. Versuchsdurchführung

- 1. Aufgabe:** Die Körper, deren Wärmekapazität bestimmt werden soll, werden zuerst gewogen und abgemessen und ihr Volumen wird berechnet. Sie sind im doppelwandigen Gefäß bis zum Siedepunkt des Wassers zu erwärmen. Um die erreichte Temperatur genau zu ermitteln, muss entsprechend dem äußeren Luftdruck die Siedepunktveränderung über die Dampfdruckkurve des Wassers berücksichtigt werden.
- Das Kalorimeter soll leer und halbvoll mit Wasser gewogen werden. Seine Temperatur soll dann in regelmäßigen Abständen von 30 Sek. etwa 5 Minuten lang abgelesen werden (*Vorversuch*). Anschließend wird die erste Probe ins Kalorimeter eingetaucht und die Temperatur danach alle 10 Sek. zwei Minuten lang unter ständigem Rühren gemessen (*Hauptversuch*). Danach sind die Temperaturwerte nur noch alle 30 Sek. fünf Minuten lang zu registrieren (*Nachversuch*).

Bei allen Proben ist gleich zu verfahren. Dabei berücksichtige man, dass die

Wassermenge sich nach Entnahme der vorhergehend untersuchten Probe geändert hat.

2. Aufgabe:

Das Kalorimeter wird zu einem Drittel mit Wasser bei Zimmertemperatur gefüllt und gewogen. Eine etwa gleiche Wassermenge wird bis ca. 60°C bei guter Durchmischung erwärmt. Nach Entfernung des Heizers wird noch eine Minute gewartet, um eine homogene Temperaturverteilung zu sichern, danach die Temperatur T_0 des Wassers bestimmt. Das warme Wasser wird dann in das Kalorimeter gegossen und die Temperatur während des ganzen Vorgangs (inkl. Vor- und Nachversuch) wie bei der ersten Aufgabe registriert. Am Ende des Versuchs wird das Kalorimeter erneut gewogen.

5. Auswertung

a) Graphische Auswertung

Für jeden Teilversuch soll der Zeitverlauf der Temperatur gezeichnet werden. Aus diesen Kurven wird die ideale (d.h. adiabatische) Temperaturerhöhung folgendermaßen ermittelt (siehe Abb. 4):

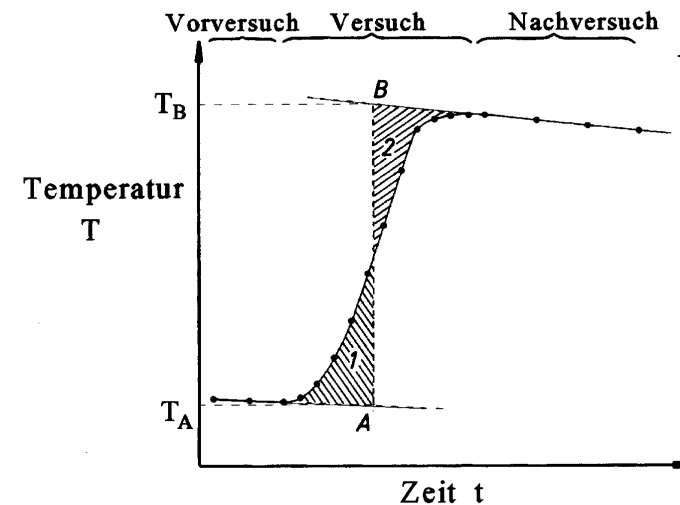


Abb.4: Graphische Auswertung

Der Zeitverlauf vor dem Eintauchen des Körpers wird vorwärts extrapoliert, der Zeitverlauf des Nachversuchs rückwärts bis zum Zeitpunkt vor dem Eintauchen. Man suche dann den genauen Zeitpunkt, bei dem die Flächen 1 und 2 zwischen tatsächlichem Verlauf und den extrapolierten Kurven gleich sind. Der Abstand A-B zwischen diesen Kurven ergibt die ideale Temperaturerhöhung. Die Temperaturen T_A und T_B sind als Ausgangs- bzw. Endtemperatur gemäß der Richmannschen Formel zu betrachten.

Da die Wärmeverluste pro Zeiteinheit proportional zur Temperaturerhöhung sind, ist die Wärmemenge, die verloren geht, proportional zur Fläche unter der $T(t)$ -Kurve. Das Auswertungsverfahren gleicht diese Verluste aus. Man wende es auch für die Bestimmung des Wasserwertes an.

b) Spezifische Wärmekapazität der Probe

Die Wärmekapazität C der Probe ergibt sich aus Gl. (5), wobei T_1 der Probenausgangstemperatur, T_2 und T_e den Temperaturen T_A bzw. T_B der graphischen Auswertung entsprechen. T_1 ist die Siedetemperatur T_S des Wassers; diese muss für den Luftdruck am Tag des Versuchs anhand der im Praktikum vorhandenen Tabelle korrigiert werden. Die Gesamtwärmekapazität des Kalorimeters besteht aus dem Wasseranteil und dem Beitrag vom Gefäß, Thermometer und Rührer, der durch eine fiktive Wassermasse, dem sog. *Wasserwert* W_K ersetzt wird. Es gilt:

$$c = \frac{C}{m} = \frac{(m_W + W_K) c_W (T_B - T_A)}{m(T_S - T_B)} \quad (6)$$

c) Wasserwert des Kalorimeters

Der Wasserwert W_K wird ebenfalls mit Hilfe der Richmannschen Mischungsregel (Gl. (5)) bestimmt, wobei T_1 durch T_0 (bzw. T_S , s. Versuch B1) und die Größen $m_1 c_1$ und $m_2 c_2$ durch $m_z c_w$ bzw. $(m_a + W_K) c_w$ ersetzt werden. m_a ist die am Anfang im Kalorimeter vorhandene Wassermasse, m_z ist die Masse der zugegebenen Wassermenge, T_0 seine Temperatur. Es ergibt sich:

$$W_K = m_z \frac{(T_0 - T_B)}{(T_B - T_A)} - m_a \quad (7)$$

Fehlerdiskussion

Der Fehler bei den Massenbestimmungen beträgt etwa $\pm 0,1$ g, der der Temperaturbestimmungen ungefähr $\pm 0,1$ K. Mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes soll der Fehler für c abgeschätzt werden. Die experimentell bestimmten Werte sind mit den in der Literatur gefundenen Werten zu vergleichen und die evtl. vorhandenen Abweichungen zu diskutieren. Die berechneten Dichten helfen bei der Identifizierung der Körpermaterialien.

6. Fragen zur Selbstkontrolle

- 1) Was versteht man unter *spezifischer Wärmekapazität* eines Stoffes? Welche Einheiten benutzt man?
- 2) Warum haben Festkörper bei Zimmertemperatur alle in etwa die gleiche molare Wärmekapazität von $3 R$?
- 3) Warum verschwindet die spezifische Wärme eines festen Körpers für $T \rightarrow 0$?
- 4) Wie ist ein Kalorimeter aufgebaut?
- 5) Was bedeutet der Begriff *adiabatisch*?
- 6) Was bedeutet der Begriff *Wasserwert*?
- 7) Wodurch entstehen die Wärmeverluste im Kalorimeter?
- 8) Wie verhält sich die spez. Wärmekapazität eines Körpers am Schmelzpunkt?
- 9) Wie sieht der Zeitverlauf der Temperatur nach dem Versuch für längere Zeiten aus?
- 10) Wie würde der Temperaturverlauf während des Versuchs aussehen, wenn das Wasser nicht gerührt wird?
- 11) Wie groß kann der Fehler für die Probenkörperausgangstemperatur sein, wenn man die Luftdruckkorrektur des Wassersiedepunkts vernachlässigt?