

Versuch TG3. Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität von Festkörpern (V. 3.3)

I Ziel des Versuches

Es soll die molare Wärmekapazität von zwei Festkörpern (Cu, Stahl, Fe, Al, Pb oder Messing) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden.

II Theoretischer Hintergrund

Erhöht man bei konstantem Druck die Temperatur eines Stoffes um dT , so wird dem Stoff die Wärmemenge dQ zugeführt:

$$dQ = n c_p dT \quad (1)$$

mit n : Stoffmenge, c_p : molare Wärmekapazität.

Die Wärmekapazität oder spezifische Wärme eines Stoffes ist von der Temperatur abhängig. Für Festkörper beträgt die Wärmekapazität für hinreichend hohe Temperaturen $3 R$, wobei R die allgemeine Gaskonstante darstellt. Erst für niedrige Temperaturen zeigt sich eine T -Abhängigkeit, die annähernd von den Theorien von Einstein und Debye beschrieben werden kann.

Die statistische Thermodynamik ermöglicht es thermodynamische Größen wie z.B. U und c_v zu berechnen. Dazu wird die Zustandssumme Z benötigt:

$$Z(T) = \sum_i \exp(- E_i / (kT)) \quad (2)$$

mit E_i : Quantenenergie des Freiheitsgrades

Die Zustandssumme setzt sich aus den Anteilen:

$$Z(T) = Z_{el}(T) * Z_{vib}(T) * Z_{rot}(T) * Z_{trans}(T) \quad (3)$$

zusammen. Einstein hat unter bestimmten Annahmen die Wärmekapazität eines Festkörpers bestimmt. Für den Festkörper wird die Wärmekapazität bei nicht zu hohen Temperaturen nur durch den Anteil der Vibration bestimmt. Wenn die Schwingungsanregung nicht zu hoch ist, reicht die harmonische Näherung aus, um die Schwingungsenergieniveaus zu beschreiben. Es gilt:

$$E_n = (n + 1/2) h \nu, n = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

mit ν : Frequenz und h : Plancksches Wirkungsquantum

Für die Zustandssumme ergibt sich für N Teilchen, die in drei Raumrichtungen schwingen können ($3N$ Freiheitsgrade):

$$Z = \left(\frac{\exp[-(h\nu)/(2kT)]}{1 - \exp[-(h\nu)/(kT)]} \right)^{3N} \quad (5)$$

Die Innere Energie U ist nach der statistischen Thermodynamik mit der Zustandssumme wie folgt verknüpft:

$$U = kT^2 (d \ln Z / d(T))_V \quad (6)$$

Einsetzen von (5) in (6) liefert die Beziehung:

$$U = 3/2 N h \nu + \left(\frac{3 N h \nu}{\exp[(h\nu)/(kT)] - 1} \right) \quad (7)$$

Führt man jetzt noch die charakteristische Temperatur $\theta = h \nu / k$ ein und leitet nach T ab, so erhält man für N_A Atome die spezifische Wärmekapazität:

$$c_V = 3R \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \left(\frac{\exp(\theta/T)}{(\exp(\theta/T) - 1)^2} \right) \quad (8)$$

III Stichworte zum theoretischen Hintergrund

- Definition von c_p und c_v , Zusammenhang mit thermodynamischen Größen
- Abschätzung von c_p und c_v für mehratomige ideale Gase, Begriff des Freiheitsgrades, Äquipartitionsprinzip,
- Temperaturabhängigkeit und Druckabhängigkeit der spezifischen Wärmen
- Grundzüge der Theorien von Einstein und Debye
- Debye-Temperatur und T^3 -Gesetz
- Regel von Dulong-Petit und Neumann-Kopp
- Hauptsätze der Thermodynamik
- molare Wärmen bei Phasenübergängen

- Funktionsweise eines Thermoelementes

IV Aufgaben, die zum Versuchstag vorbereite werden sollen

Skizzieren Sie die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p von CO_2 ($p = 1 \text{ bar}$) von 10 K bis 500 K.

V Versuchsbeschreibung und -durchführung

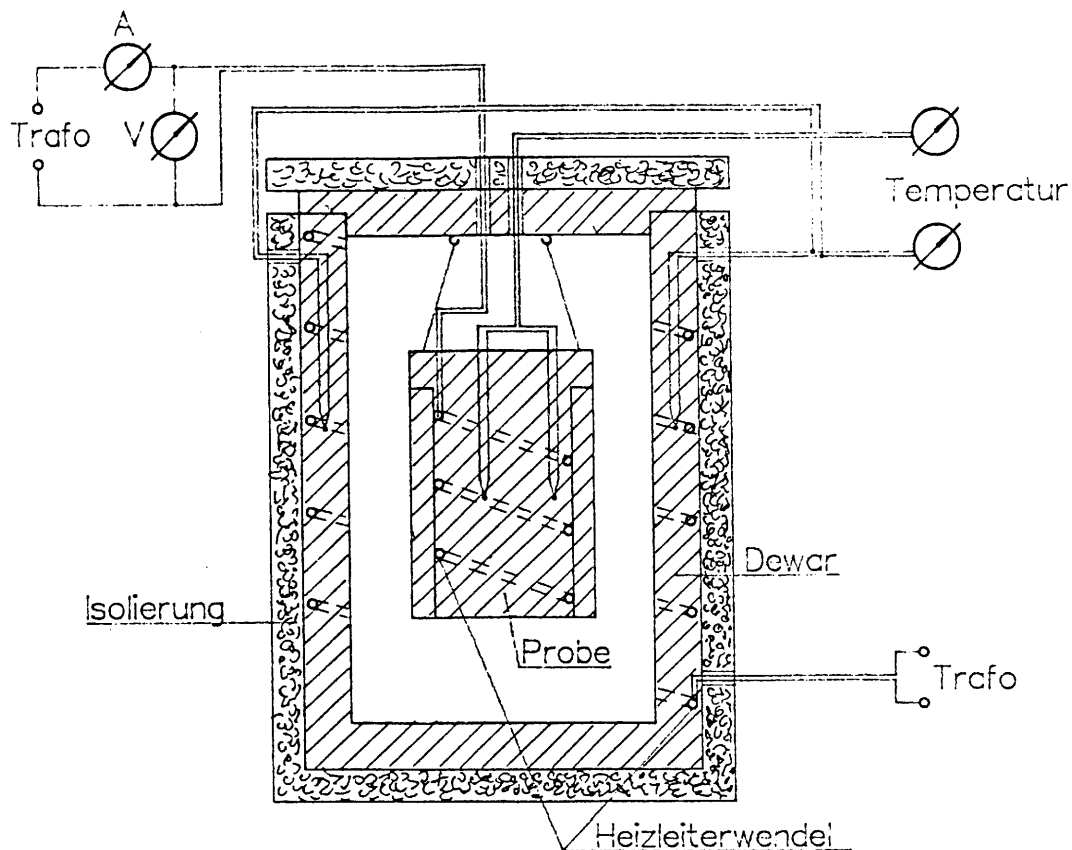


Abb. 1: Versuchsaufbau zur Messung von spezifischen Wärmen.

Das Netzteil liefert den Heizstrom für Dewar und Probenkörper. Ein integriertes Multimeter misst Spannung und Strom der Probenkörperheizung. Diese Daten sowie die Thermospannungen werden an den Mess-PC weitergegeben. Mit einem Kippschalter können die Heizspannungen für Dewar oder Probe angeschaltet werden. Das Messprogramm zeigt eine Auftragung der Thermospannungen gegen die Messzeit an und berechnet für die relevanten Messpunkte den Quotienten von Thermospannungsdifferenz und Zeitdifferenz.

Die Zuleitungen des Dewars und des Probenkörpers (jeweils Heizung und Thermoelement) werden mit dem Netzgerät verbunden. Die Kabelverbindungen zum abgekühlten Dewar bzw. Probekörper sind bei tiefen Temperaturen spröde und können evtl. brechen, weshalb sie danach nicht mehr bewegt werden sollen.

Der Dewar wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, bis er vollständig mit Stickstoff gefüllt ist. Der Probenkörper wird in den Dewar gehängt. Der dabei verdampfte Stickstoff muss wieder nachgefüllt werden, bis keine weitere Gasentwicklung von siedendem Stickstoff zu beobachten ist. Die Kalibrierung der Schreiberkanäle im Messprogramm wird vorgenommen (Referenztemperatur beachten). Danach wird die Heizung des Dewars eingeschaltet, bis der Stickstoff vollständig verdampft ist (erkennbar daran, dass kein Nebel mehr aus dem Dewar tritt). Es wird solange weitergeheizt, bis der Dewar etwa 20 K wärmer als der Probenkörper ist. Dann wird der Kippschalter am Netzgerät umgelegt und damit die Heizung des Dewars ab- und die des Probenkörpers eingeschaltet. Der Graph des Probenkörpers steigt jetzt an, während der Graph des Dewars keine Temperaturänderung anzeigt. Wenn die Graphen sich schneiden, nimmt das Messprogramm Spannung und Stromstärke des Heizstroms, Heizzeit und die augenblickliche Temperatur sowie den Quotienten $\Delta U/\Delta t$ auf. Wenn der Probenkörper etwa 20 K wärmer ist als der Dewar, wird der Kippschalter wieder umgelegt und die beschriebene Vorgehensweise wiederholt, bis der Probenkörper ca. 0 °C erreicht hat ($U = ?$ mV). Die angezeigten Kurven sollten möglichst symmetrisch sein, d.h. der Zeitpunkt für das Umschalten der Heizung sollte immer gleich sein.

Das Versuchsprotokoll liegt nach Messende als Datei im PC vor und kann per Diskette zur Auswertung mitgenommen werden.

VI Auswertung nach dem Versuchstag

1. Es ist ein c-T-Diagramm aus den Messwerten zu erstellen. Dazu muss der Quotient $\Delta U/\Delta t$ für ein sinnvolles Zeitintervall umgerechnet werden in $\Delta T/\Delta t$.
2. Aus den Auftragungen sind die charakteristischen Temperaturen Θ zu ermitteln (in Gleichung (8) $\Theta=T$ setzen, zu dem so gefundenen c die Temperatur aus dem c-T-Diagramm ablesen).
3. In die c-T-Diagramme ist der theoretische Verlauf nach Gleichung (8) einmal für Θ ermittelt aus Literaturdaten und einmal für Θ ermittelt aus der gemessenen Kurve einzutragen.
4. Vergleichen und diskutieren Sie die molaren Wärmen der von Ihnen untersuchten Probenkörper untereinander und mit den Literaturwerten.

VII Materialien

1. Die Massen der Probekörper sind auf dem Boden des Körpers eingeschlagen.
2. Literaturwerte für Θ :

Al	Cu	Fe	Pb	Messing	Stahl
426 K	344,5 K	464 K	96 K	299 K	250 K

3. Tabelle zur Bestimmung der Temperaturen aus den mit den Ni-Cr / Ni-Thermoelementen gemessenen Spannungen (siehe nächste Seite)

T[°C]	U[mV]	T[°C]	U[mV]	T[°C]	U[mV]	T[°C]	U[mV]	T[°C]	U[mV]
-205	-5,99	-154	-5	-103	-3,65	-52	-1,96	-1	-0,04
-204	-5,97	-153	-4,98	-102	-3,62	-51	-1,92	0	-0,01
-203	-5,95	-152	-4,96	-101	-3,59	-50	-1,88	1	0,03
-202	-5,94	-151	-4,94	-100	-3,56	-49	-1,85	2	0,07
-201	-5,92	-150	-4,91	-99	-3,53	-48	-1,81	3	0,11
-200	-5,9	-149	-4,89	-98	-3,49	-47	-1,78	4	0,15
-199	-5,89	-148	-4,87	-97	-3,46	-46	-1,74	5	0,19
-198	-5,87	-147	-4,84	-96	-3,43	-45	-1,7	6	0,23
-197	-5,85	-146	-4,82	-95	-3,4	-44	-1,67	7	0,27
-196	-5,84	-145	-4,79	-94	-3,37	-43	-1,63	8	0,31
-195	-5,82	-144	-4,77	-93	-3,34	-42	-1,6	9	0,35
-194	-5,8	-143	-4,75	-92	-3,31	-41	-1,56	10	0,39
-193	-5,78	-142	-4,72	-91	-3,28	-40	-1,52	11	0,43
-192	-5,77	-141	-4,7	-90	-3,24	-39	-1,49	12	0,47
-191	-5,75	-140	-4,67	-89	-3,21	-38	-1,45	13	0,51
-190	-5,73	-139	-4,65	-88	-3,18	-37	-1,41	14	0,55
-189	-5,71	-138	-4,62	-87	-3,15	-36	-1,38	15	0,59
-188	-5,69	-137	-4,6	-86	-3,11	-35	-1,34	16	0,63
-187	-5,68	-136	-4,57	-85	-3,08	-34	-1,3	17	0,67
-186	-5,66	-135	-4,55	-84	-3,05	-33	-1,27	18	0,71
-185	-5,64	-134	-4,52	-83	-3,02	-32	-1,23	19	0,75
-184	-5,62	-133	-4,49	-82	-2,98	-31	-1,19	20	0,79
-183	-5,6	-132	-4,47	-81	-2,95	-30	-1,15	21	0,83
-182	-5,58	-131	-4,44	-80	-2,92	-29	-1,12	22	0,87
-181	-5,57	-130	-4,42	-79	-2,88	-28	-1,08	23	0,92
-180	-5,55	-129	-4,39	-78	-2,85	-27	-1,04	24	0,96
-179	-5,53	-128	-4,36	-77	-2,82	-26	-1	25	1
-178	-5,51	-127	-4,34	-76	-2,78	-25	-0,97	26	1,04
-177	-5,49	-126	-4,31	-75	-2,75	-24	-0,93	27	1,08
-176	-5,47	-125	-4,28	-74	-2,72	-23	-0,89	28	1,12
-175	-5,45	-124	-4,25	-73	-2,68	-22	-0,85	29	1,16
-174	-5,43	-123	-4,23	-72	-2,65	-21	-0,82	30	1,2
-173	-5,41	-122	-4,2	-71	-2,62	-20	-0,78	31	1,24
-172	-5,39	-121	-4,17	-70	-2,58	-19	-0,74	32	1,28
-171	-5,37	-120	-4,14	-69	-2,55	-18	-0,7	33	1,32
-170	-5,35	-119	-4,12	-68	-2,51	-17	-0,66	34	1,37
-169	-5,33	-118	-4,09	-67	-2,48	-16	-0,63	35	1,41
-168	-5,31	-117	-4,06	-66	-2,45	-15	-0,59	36	1,45
-167	-5,29	-116	-4,03	-65	-2,41	-14	-0,55	37	1,49
-166	-5,27	-115	-4	-64	-2,38	-13	-0,51	38	1,53
-165	-5,24	-114	-3,97	-63	-2,34	-12	-0,47	39	1,57
-164	-5,22	-113	-3,94	-62	-2,31	-11	-0,43	40	1,61
-163	-5,2	-112	-3,92	-61	-2,27	-10	-0,4	41	1,65
-162	-5,18	-111	-3,89	-60	-2,24	-9	-0,36	42	1,7
-161	-5,16	-110	-3,86	-59	-2,2	-8	-0,32	43	1,74
-160	-5,14	-109	-3,83	-58	-2,17	-7	-0,28	44	1,78
-159	-5,12	-108	-3,8	-57	-2,13	-6	-0,24	45	1,82
-158	-5,09	-107	-3,77	-56	-2,1	-5	-0,2	46	1,86
-157	-5,07	-106	-3,74	-55	-2,06	-4	-0,16	47	1,9
-156	-5,05	-105	-3,71	-54	-2,03	-3	-0,12	48	1,94
-155	-5,03	-104	-3,68	-53	-1,99	-2	-0,08	49	1,99