

W1 Spezifische Wärmekapazität von festen Stoffen

Stoffgebiet: Wärmemenge, spezifische Wärmekapazität, molare Wärmekapazität, Kalorimetrie, Dulong-Petitsches Gesetz.

Versuchsziel: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Kupfer und Aluminium, Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie (Dulong-Petit), Vertiefung der Kenntnisse auf dem Gebiet der Wärmelehre (spezifische Wärmekapazität), Temperaturmessung.

Literatur: Lehrbücher der Physik, z.B.
Hering, Martin, Stohrer: Physik für Ingenieure
Dobrniski, Krakau, Vogel: Physik für Ingenieure,
Helmut Lindner: Physik für Ingenieure
W. Walcher: Praktikum der Physik

1. Grundlagen

1.1 Wärmemenge und spezifische Wärmekapazität

Soll die Temperatur eines Körpers erhöht werden, so muss ihm eine Wärmemenge (Energie) zugeführt werden. Temperaturänderung ΔT und zugeführte Wärmemenge ΔQ sind (in mäßigen Temperaturbereichen ΔT) einander proportional.

$$\Delta Q = \Gamma \cdot \Delta T \quad (1)$$

Die Proportionalitätskonstante Γ nennt man die Wärmekapazität des Körpers, sie gibt an, welche Wärmemenge man dem Körper zuführen muss, um seine Temperatur um **1 K** zu erhöhen.

Bei einem homogenen Körper bezieht man die Wärmekapazität auf die Masse m des Körpers (Stoffes) und definiert

$$c = \frac{\Gamma}{m} = \text{spezifische Wärmekapazität des Stoffes} \quad (2)$$

damit ist
$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (3)$$

Die spezifische Wärmekapazität c (oder auch spezifische Wärme) hängt dabei als Materialkonstante im allgemeinen noch von der Temperatur T ab, so dass die Beziehung (3) streng genommen nur für genügend kleine ΔT gilt. Weiter ist in Gleichung (1) bzw. (3) vorausgesetzt, dass im betrachteten Temperaturbereich sich weder der Aggregatzustand noch die Kristallmodifikation ändert.

Die Einheit der spezifischen Wärmekapazität ergibt sich aus Gl. (3) zu

$$[c] = \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

So ist z.B. die spezifische Wärmekapazität von Wasser

$$c_w = 4,19 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad (\text{streng genommen nur zwischen } 14,5 \text{ und } 15,5^\circ\text{C}).$$

Bei Gasen und Flüssigkeiten muss man zwischen der spezifischen Wärmekapazität c_v bei konstantem Volumen und der spezifischen Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck unterscheiden. Im ersten Fall wird keine Arbeit nach außen geleistet, während im zweiten Fall durch Ausdehnung gegen den äußeren Druck mechanische Arbeit geleistet wird. Bei festen Stoffen ist der Unterschied zwischen c_v und c_p klein, so dass näherungsweise $c_v = c_p = c$ gesetzt werden kann.

1.2 Molare Wärmekapazität, Dulong-Petitsches Gesetz

Neben der spezifischen Wärmekapazität besitzt die molare Wärmekapazität (oder Molwärme) Bedeutung. Hierunter versteht man die Wärmekapazität des Stoffes bezogen auf die Stoffmengeneinheit **1 kmol**. Ist M_m die molare Masse des Stoffes

(es ist $M_m = \frac{M_r \cdot \text{kg}}{\text{kmol}}$, wobei M_r die relative Molekülmasse ist;

z.B. für Sauerstoff $M_r = 32$ und $M_m = \frac{32 \text{ kg}}{\text{kmol}}$), so gilt für die molare Wärmekapazität C

$$C = c \cdot M_m \quad (4)$$

Nach dem Dulong-Petitschen Gesetz ist für alle festen Stoffe die molare Wärmekapazität bei genügend hoher Temperatur

$$C = 3 \cdot R \approx 25 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \quad (5)$$

R ist dabei die allgemeine Gaskonstante.

Dem Dulong-Petitschen Gesetz liegt der Gleichverteilungssatz zugrunde, nach welchem der Beitrag zur inneren Energie **U** eines Stoffes pro Freiheitsgrad

$$C_v = \frac{1}{2} \cdot R \text{ bei } 1 \text{ kmol ist, bzw. der Beitrag zur molaren Wärmekapazität } C_v = \frac{1}{2} \cdot R$$

ist. So gilt z.B. für einatomige Gase $C_v = \frac{3}{2} \cdot R$, denn dessen Atome haben drei

Freiheitsgrade der Translation, d.h. sie können sich in der **x**-, **y**- und **z**-Richtung bewegen.

In einem (idealen) Gas sind die Moleküle frei beweglich, ihre Wärmeenergie ist ausschließlich kinetische Energie. Anders ist dies bei einem festen Körper, z.B. einem Kristall: die Atome schwingen hier um eine feste Gleichgewichtslage in Richtung der drei Raumachsen, was man durch drei Eigenschwingungen beschreiben kann. Bei einer Auslenkung besitzen die Atome auch potentielle Energie. Es stellt sich heraus, dass jede der drei Eigenschwingungen jeweils zwei Freiheitsgrade besitzt, einen für kinetische, einen für potentielle Energie. Für feste Stoffe ergibt sich demnach das Dulong-Petitsches Gesetz.

$$C = C_v = 2 \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \cdot R = 3 \cdot R$$

Der Vergleich mit dem Experiment zeigt, dass die meisten Metalle bei Zimmertemperatur weitgehend diesem Gesetz gehorchen. Bei tiefen Temperaturen treten jedoch Abweichungen auf. Die Ursache liegt darin, dass der Gleichverteilungssatz auf der klassischen Statistik aufbaut, die bei tiefen Temperaturen nicht mehr gilt. Mit abnehmender Temperatur treten quantenmechanische Effekte immer mehr in Erscheinung, Freiheitsgrade „frieren ein“, was mit der Quantenstatistik zu erklären ist.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Meßverfahren

Entsprechend der Definitionsgleichung (3) für die spezifische Wärmekapazität c , kann diese bestimmt werden, indem einer bestimmten Masse m des Stoffes eine bekannte Wärmemenge ΔQ zugeführt wird und die Temperaturerhöhung ΔT gemessen wird. Man erhält dabei natürlich nur einen Wert, der über ΔT gemittelt ist. Hier wird dazu folgende Meßmethode angewandt: In ein Kalorimeter (Dewargefäß), das aus einem doppelwandigen hochevakuierten Glasmantel besteht, wird eine abgewogene Wassermenge m_w von der Temperatur ϑ_1 (in °C) und der als bekannt vorausgesetzten spezifischen Wärmekapazität c_w , gefüllt. Der zu untersuchende Probekörper, mit der Masse m_k und der zu bestimmenden spezifischen Wärmekapazität c_k , wird auf die Temperatur ϑ_2 erhitzt und danach in das Wasser des Kalorimeters gebracht. Es stellt sich eine Mischtemperatur $\bar{\vartheta}$ ein. Für die vom Probekörper abgegebene Wärmemenge ΔQ_2 bzw. für die vom Wasser aufgenommene Wärmemenge ΔQ_1 gelten:

$$\Delta Q_2 = c_k \cdot m_k \cdot (T_2 - \bar{T}) \quad (6)$$

$$\Delta Q_1 = c_w \cdot m_w \cdot (\bar{T} - T_1) \quad (7)$$

T ist dabei die absolute Temperatur in Kelvin mit $\{T\} = \{\vartheta\} + 273,15$. Durch die vom Probekörper abgegebene Wärme wird aber nicht nur das Wasser, sondern auch das Gefäß mit Rührer und der untere Teil des Thermometers erwärmt. Dadurch wird zusätzlich die Wärmemenge ΔQ_3 aufgenommen:

$$\Delta Q_3 = W \cdot (\bar{T} - T_1) \quad (8)$$

W ist dabei die Wärmekapazität (oder auch Wasserwert) des Kalorimeters.

Wird von einem Wärmeaustausch mit der Umgebung abgesehen, so gilt

$$\Delta Q_2 = \Delta Q_1 + \Delta Q_3 \quad (9)$$

Aus Gl. (9) lässt sich in Verbindung mit den Gln. (6) bis (8) die gesuchte spezifische Wärmekapazität c_k in Abhängigkeit der Messdaten und der als bekannt vorausgesetzten Größen berechnen.

2.2 Messung und Auswertung

2.2.1 Es ist zu überlegen, wieviel Wasser in das Gefäß eingefüllt wird. Einerseits muss der Probekörper im späteren Hauptversuch bedeckt sein und das Thermometer eintauchen, andererseits ergibt eine große Füllhöhe eine geringe Temperaturerhöhung des Wassers, und damit, einen großen relativen Fehler.

Die Überlegungen bzw. Abschätzungen sind in das Protokolleinzutragen.

2.2.2 In einem Vorversuch ist die Wärmekapazität **W** des Kalorimeters zu bestimmen. Dazu wird Wasser der Masse **m_{w1}** und der Temperatur ϑ_1 in das Gefäß gebracht und danach mit wärmerem Wasser der Masse **m_{w2}** und der Temperatur ϑ_2 gemischt. ϑ_2 darf dabei nicht zu hoch sein, da die Abkühlung beim Umschütten dann zu groß sein kann, andererseits aber auch nicht zu niedrig, da dann die geringere Temperaturerhöhung wieder einen großen relativen Fehler ergibt. Günstig ist $\vartheta_2 \approx 60 \text{ °C}$. Auf die Messung der Temperatur-Zeit-Kurve (nach Abschnitt 4) wird hier verzichtet, da die Wärmekapazität des Gefäßes für den Hauptversuch nur eine kleine Korrektur darstellt.

Die Massen **m_{w1}** und **m_{w2}** werden genau bestimmt, indem die **m_{w1}** in das leere Kalorimeter und die **m_{w2}** in den leeren Topf gewogen wird. Mit der gemessenen Mischtemperatur $\bar{\vartheta}$ ergibt sich die Wärmekapazität **W** des Gefäßes aus:

$$(\mathbf{W} + c_w \cdot m_{w1}) \cdot (\bar{T} - T_1) = c_w \cdot m_{w2} \cdot (T_2 - \bar{T}) \quad (10)$$

Diesen Versuchsteil mehrmals durchführen (**3mal**)

Da die Wärmekapazität des Gefäßes von der Füllhöhe abhängig ist (das Glas erwärmt sich wegen der schlechten Wärmeleitung nicht gleichmäßig), muss die Füllhöhe immer dieselbe sein.

2.2.3 In das Gefäß wird Wasser mit der Masse **m_w** und der Temperatur ϑ_1 gebracht, wobei die Masse **m_w** wieder wie oben bestimmt wird (auf Füllhöhe entsprechend zu 2.2.1 und 2.2.2 achten). Um für den Probekörper mit der Masse **m_k** eine genau definierte Temperatur zu erhalten, wird er im siedenden Wasser auf die Temperatur ϑ_2 erhitzt.

Dabei ist zu beachten, daß er nicht direkt auf dem Boden des Gefäßes, in welchem er erhitzt wird, liegt, da seine Temperatur sonst leicht höher liegen kann als die Siedetemperatur des Wassers.

2.2.4 Während **ca. 5 Minuten** vor Einbringen des Probekörpers in das mit Wasser gefüllte Kalorimeter, wird dessen Temperatur in Abständen von **1 Minute** gemessen, wobei, wie im weiteren Versuchsablauf, gleichmäßig zu rühren ist.

2.2.5 Der Probekörper wird schnell aus dem siedenden Wasser in das Kalorimeter gebracht (anhängendes Wasser rasch abschütteln), der Temperaturverlauf kurz nach dem Einbringen wird in möglichst kurzen Zeitabständen (**ca. 10 Sekunden**) abgelesen, und dann noch weitere Temperaturablesungen **ca. 5 Minuten** lang in Abständen von **1 Minute** (Rühren nicht vergessen).

2.2.6 Sämtliche Messwerte aus 2.2.5 und 2.2.6 sind in Tabellen festzuhalten und der Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit graphisch darzustellen.

2.2.7 Die Siedetemperatur ϑ_2 des Wassers ist anhand des Barometerstandes und der ausliegenden Tabelle zu bestimmen.

2.2.8 Aus der nach 2.2.7 gewonnenen graphischen Darstellung sind die Temperaturen ϑ_1 und $\bar{\vartheta}$ zu entnehmen. Das Verfahren dazu ist im Anhang erläutert. (Wegen der guten Wärmeisolation des Kalorimeters ist ein Anstieg bzw. Abfall von Vor- und Nachkurve evtl. kaum merklich).

2.2.9 Berechnen Sie die spezifische Wärmekapazität c_K unter Verwendung der Gleichungen (6) bis (9).

2.2.11 Misst man die Temperatur mit Fehlern ΔT_1 , ΔT_2 und $\Delta \bar{T}$, so ergibt sich nach der Fehlerfortpflanzung für die spezifische Wärmekapazität c_K ein maximaler

$$\text{relativer Fehler } \frac{\Delta c_K}{c_K} = \frac{\Delta \bar{T} + \Delta T_1}{\bar{T} - T_1} + \frac{\Delta \bar{T} + \Delta T_2}{T_2 - \bar{T}} \quad (11)$$

Dabei ist angenommen, dass die anderen Messgrößen - wie z.B. die Massen - fehlerfrei sind. Berechnen Sie diesen maximalen relativen Fehler.

2.2.12 Die prozentuale Abweichung zum Bestwert

$$(c_K = 385 \cdot \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \text{ für Kupfer) und}$$

$$(c_K = 897 \cdot \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \text{ für Aluminium) }$$

ist anzugeben.

2.2.13 Das Ergebnis ist mit dem Dulong-Petitschen Gesetz zu vergleichen.

3. Fragen zum Versuch

- 3.1 Geben Sie einige Beispiele an, bei denen die spezifische Wärmekapazität in der Natur oder Technik eine große Rolle spielt.
- 3.2 Die spezifische Wärmekapazität ist eine Materialkonstante. Geben Sie einige andere Materialkonstanten an.
- 3.3 Wieviele Freiheitsgrade haben die Moleküle eines zweiatomigen Gases ?
- 3.4 Warum ist bei festen Stoffen $C_p \approx C_v$?
- 3.5 Die Innenwandung des Kalorimeters ist verspiegelt. Warum wohl ?
- 3.6 Warum ist es nicht richtig zu sagen, daß die Siedetemperatur des Wassers 100°C sei ?
- 3.7 Wie ausgeführt ist die Wärmekapazität des Gefäßes von der Füllhöhe abhängig. Nimmt sie mit steigender Füllhöhe zu oder ab ?
- 3.8 Wäre bei einem Kalorimeter aus Metall dessen Wärmekapazität auch von der Füllhöhe abhängig ?
- 3.9 Leiten Sie die Beziehung (11) für den maximalen relativen Fehler her.
- 3.10 Falls Sie systematische Fehler bei dem Versuch erwarten, notieren Sie diese.

4. Anhang

Es ist nicht möglich, das Kalorimeter ganz gegen einen Wärmeaustausch mit der Umgebung zu schützen. Bis sich bei dem Versuch die Mischungstemperatur einstellt, erfolgt so, wenn auch in geringem Maße, ein Wärmeaustausch mit der Umgebung. Der Fehler durch diesen Wärmeaustausch kann aber bestimmt werden, indem der Temperaturverlauf vor und nach dem Einbringen des Probekörpers gemessen wird. Das Verfahren dazu sei anhand des untenstehenden Diagramms erläutert.

Die Temperatur des Wassers wird vor Einbringen des Probekörpers in Abständen von **1 Minute** gemessen (**Vorkurve AB**). Falls die Umgebungstemperatur höher ist, steigt dieses Kurvenstück langsam an. Im **Punkt B** wird der Probekörper eingebracht, die Temperatur steigt bis **Punkt C** an und fällt dann - falls die Umgebungstemperatur jetzt niedriger ist - wieder langsam ab (**Nachkurve CD**). Die Kurvenstücke **AB** und **CD** sind annähernd linear und bei sehr guter Wärmeisolation ein Anstieg oder Abfall kaum merklich.

Man kann nun auf den Temperaturverlauf bei unendlich schnellem Temperaturausgleich extrapolieren, indem man die Kurvenstücke **AB** und **CD** verlängert und eine senkrechte Gerade **EF** derart zeichnet, dass die Flächen **BEG** und **CFG**, die sie mit den beiden Geraden und dem mittleren Kurvenstück bildet, gleich groß sind.

(Zeichnung nach Augenmaß genügt).

Als Temperaturen ϑ_1 und $\bar{\vartheta}$ sind dann diejenigen zu wählen, welche den **Punkten E und F** entsprechen. Auf den Beweis für dieses Verfahren sei hier verzichtet, und auf die Literatur z.B. Walcher, Praktikum der Physik verwiesen.

