

W 1 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität fester Körper

1. Aufgabenstellung

- 1.1 Bestimmen Sie die spezifische Wärmekapazität verschiedener fester Stoffe.
- 1.2 Prüfen Sie die Gültigkeit der DULONG-PETITSchen Regel für reine Metalle.
- 1.3 Führen Sie eine Größtfehlerberechnung zu Ihren Messungen durch.

2. Theoretische Grundlagen

Stichworte zur Vorbereitung :

Wärmemenge, spezifische Wärmekapazität, Energieerhaltung, Kalorimeter, Temperatur, Temperaturmessung, Freiheitsgrad, BOLTZMANN-Gleichverteilungssatz, DEBYE-Temperatur

Literatur :

- | | |
|--------------|---|
| W. Ilberg, | Physikalisches Praktikum, Kap. W 3.0 - 3.2, |
| M. Krötzsch | Teubner Verlag |
| A. Recknagel | Physik, Bd. Schwingungen und Wellen, Wärmelehre,
Kap. 3.7 - 3.9,
Verlag Technik |
| E. Grimsehl | Lehrbuch der Physik, Band 1 Mechanik, Akustik,
Wärmelehre, Kap. 78,
Teubner Verlag 1991 |
| W. Walcher | Praktikum der Physik, Kap. W 3.1,
Teubner Verlag 1989 |

Erhöhen wir die Temperatur eines Körpers der Masse m von T_1 auf T_2 , so genügt die dabei übertragene Wärmemenge Q der Proportion

$$Q \sim m (T_2 - T_1) .$$

Man führt den materialspezifischen Proportionalitätsfaktor c ein und erhält für die Wärmemenge Q die Gleichung

$$Q = c m (T_2 - T_1) . \quad (1)$$

Wärmemengen sind Energien und werden deshalb in der Einheit Joule (J) gemessen. Für die Einheit der in Gl. (1) eingeführten spezifischen Wärmekapazität c gilt $[c] = J / (kg K)$.

Im allgemeinen muß unterschieden werden zwischen der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p und der bei konstantem Volumen c_v .

Bei festen Körpern ist nur c_p einer einfachen Messung zugänglich. c_v unterscheidet sich aber wegen der geringen Volumenausdehnung nur sehr wenig davon und kann aus c_p berechnet werden.

Bei der Temperaturerhöhung speichert der Festkörper die ihm zugeführte Energie als Schwingungsenergie seiner Bausteine. Zu dieser Energie trägt sowohl die kinetische Energie der Bausteine als auch die potentielle Energie der Wechselwirkungskräfte bei. Für die Größe dieser Energien liefert die kinetische Wärmetheorie folgende Ergebnisse:

Nach dem BOLTZMANN-Gleichverteilungssatz der Thermodynamik trägt jeder Freiheitsgrad im Mittel die Energie $\frac{1}{2} kT$ zur Gesamtenergie bei. (Beachten Sie, dass der Begriff des Freiheitsgrades hier in einer anderen Bedeutung verwendet wird, als im Versuch W 2.) Jedes Teilchen eines idealen Gases besitzt 3 Freiheitsgrade der Translation, so dass die gesamte mittlere kinetische Energie eines Teilchens $\frac{3}{2} kT$ ist. In einem Festkörper besitzen die einzelnen Atome keine Freiheitsgrade der Translation. Jedes Atom kann jedoch in drei Raumrichtungen Schwingungen um seine Ruhelage ausführen und besitzt daher 3 Freiheitsgrade der potentiellen und 3 Freiheitsgrade der kinetischen Energie. Die mittlere Gesamtenergie für ein

Atom ist somit

$$\begin{aligned} W &= 3 \cdot \frac{1}{2} kT + 3 \cdot \frac{1}{2} kT \\ W &= 3 kT \end{aligned} \quad (2)$$

In einem chemisch einfachen Festkörper der Masse m (chemisches Element, z. B. reine Metalle), ergibt sich die Anzahl der in ihm vorhandenen Atome zu

$$N = N_A m / M \quad (3)$$

ist die Molmasse und N_A die AVOGADRO-Konstante. Die gesamte Energie \bar{W} ist nach Gl. (2) und (3)

$$\bar{W} = 3 k N_A T m / M \quad (4)$$

$k \cdot N_A = R = 8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ wird auch als allgemeine Gaskonstante bezeichnet.

Wird diesem Festkörper eine Wärmemenge Q zugeführt, so erhöht sich nach Gl. (1) seine Temperatur um ΔT , nach (4) bedeutet das die Erhöhung seiner mittleren thermischen Energie \bar{W} um $Q = \Delta \bar{W}$:

$$Q = m c \Delta T = \Delta \bar{W} = 3 R \Delta T m / M \quad (5)$$

Daraus folgt für die spezifische Wärmekapazität

$$c = 3 R / M \quad (6)$$

Führt man nun noch die molare Wärmekapazität $C_m = c \cdot M$ ein, so erhält man

$$\begin{aligned} C_m &= 3 R \quad , \\ &\approx 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (7) \end{aligned}$$

Dieser Sachverhalt wird als DULONG-PETIT-Regel bezeichnet.

Die molare Wärmekapazität der chemischen Elemente im festen Aggregatzustand hat bei allen Stoffen annähernd denselben Wert:

$$25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad .$$

Allerdings misst man bei Raumtemperatur für leichte Elemente (z. B. C, Be, Si) niedrigere Werte der molaren Wärmekapazität. Das hängt mit der Temperaturabhängigkeit dieser Größe zusammen, die im folgenden Bild schematisch dargestellt ist.

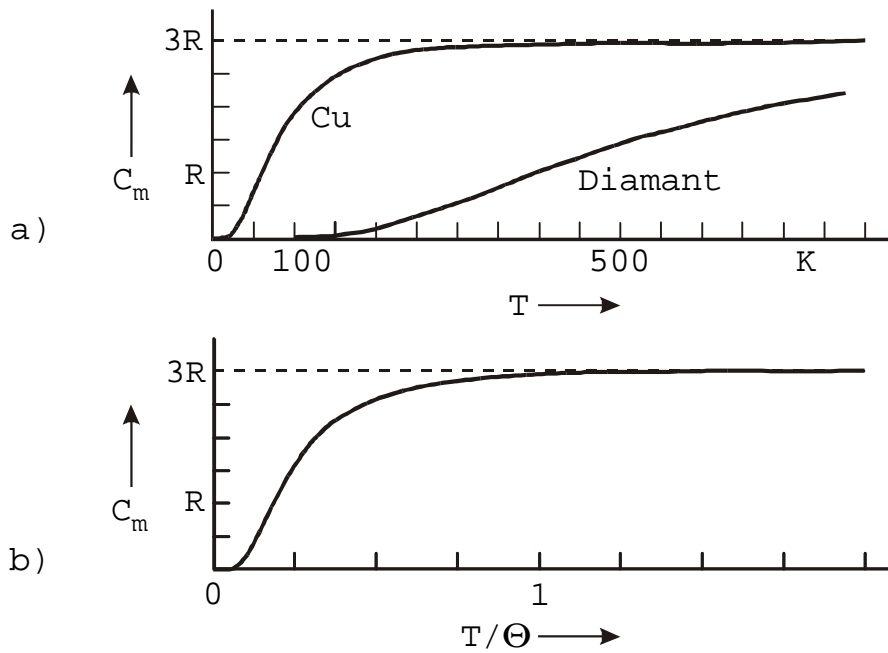


Abb. 1: Wärmekapazität von Festkörpern

a) für Cu, Diamant

b) normiert auf die DEBYE-Temperatur Θ ,

$\Theta_{\text{Cu}} = 315 \text{ K}$, $\Theta_{\text{Diamant}} = 1860 \text{ K}$

Für $T \rightarrow 0$ geht die Wärmekapazität aller Stoffe gegen Null, da Freiheitsgrade eingefroren werden. Während dieser Abfall für Metalle erst bei tiefen Temperaturen sehr stark erfolgt, beginnt er bei den leichten Elementen schon bei Raumtemperatur und darüber. Diese Stoffe erreichen den in der DULONG-PETIT-Regel genannten Endwert deshalb erst bei hohen Temperaturen. Bezieht man die Kurven der verschiedenen Materialien auf eine für sie charakteristische Temperatur, die DEBYE-Temperatur Θ , so erhält man eine annähernd einheitliche Funktion für alle

$$C_m = f\left(\frac{T}{\Theta}\right) \text{ Festkörper.}$$

Für chemische Verbindungen im festen Aggregatzustand gilt eine analoge Regel: Die molare Wärmekapazität fester chemischer Verbindungen, deren Molekül aus z Atomen aufgebaut ist, beträgt

$$C_m = z \cdot 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} .$$

Beispiele dafür sind:

$$\begin{array}{ll} \text{Cu Cl} : & 48,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} & \text{Fe Cl}_2 : & 76,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{Cu Cl}_2 : & 79,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} & \text{Fe Cl}_3 : & 94,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{array}$$

Allerdings gilt auch diese Regel nur asymptotisch. Denn insbesondere die leichten Atome tragen wegen der im Bild dargestellten Temperaturabhängigkeit in der Regel schon bei Raumtemperatur nicht mehr voll zur molaren Wärmekapazität bei.

Für die Messung der spezifischen Wärmekapazität fester Körper wird das Mischungskalorimeter verwendet. Dieses ist so gebaut, dass möglichst wenig Wärme durch Wärmeleitung oder Wärmestrahlung nach außen abgegeben und dadurch das Messergebnis verfälscht wird. Die Wärmeleitung kann, z. B. durch einen Vakuummantel, und die Wärmestrahlung durch spiegelnde Oberflächen fast völlig verhindert werden.

Unvermeidbar ist jedoch bei jeder kalorimetrischen Messung die Wärmeaufnahme durch das Kalorimeter selbst. Um sie in Rechnung setzen zu können, muß die Wärmekapazität C des Kalorimeters bekannt sein. Bei einer Temperaturänderung um ΔT nimmt das Kalorimeter die Wärmemenge Q auf:

$$Q = W \Delta T . \quad (8)$$

Im Kalorimeter mit dem Wasserwert W befindet sich eine Masse m_1 kalten Wassers von der Temperatur T_1 . Der Versuchskörper von der Masse m_2 wird auf T_2 erhitzt und in das Kalorimeter gebracht. Es entsteht die Mischungstemperatur T_m .

Die von dem kalten Wasser und dem Kalorimeter aufgenommene Wärmemenge ΔQ_1 ist betragsmäßig gleich der von dem heißen Versuchskörper abgegebenen Wärmemenge ΔQ_2 .

$$(W + c_1 m_1) (T_m - T_1) = c_2 m_2 (T_2 - T_m) . \quad (9)$$

Daraus ergibt sich für die gesuchte spezifische Wärme c_2 :

$$c_2 = \frac{W + c_1 m_1}{m_2} \cdot \frac{T_m - T_1}{T_2 - T_m} \quad (10)$$

3. Versuchsdurchführung

In das Siedegefäß wird so viel Wasser eingefüllt, dass der Wasserspiegel im Wasserstandsglas zu erkennen ist. Anschließend wird die Heizplatte eingeschaltet. Der Dampfableitungsschlauch hat stets im Auffanggefäß zu liegen.

Die Massen m_2 der zu untersuchenden Proben werden durch Wägung bestimmt. In das Kalorimeter wird eine Wassermenge von ca. 100 ml eingefüllt, deren Masse durch Wägung zu bestimmen ist. Der Rührer wird in das Kalorimeter eingebracht und dieses verschlossen. Nach Einführen des Thermometers wird das Kalorimeter so unter das Dampfmantelgefäß gestellt, dass sich die Öffnung im Verschluss genau darunter befindet. Dann wird der Schieber in das Dampfmantelgefäß hineingeschoben. Das Kalorimeter darf nun in seiner Position nicht mehr verändert werden, damit der im Dampfmantelgefäß erwärmte Metallzylinder richtig hineinfallen kann. Einer der Probekörper wird in das Dampfmantelgefäß gebracht, und das obere Thermometer in die vorgesehene Bohrung eingeführt. Der im Siedegefäß erzeugte Dampf strömt durch das Dampfmantelgefäß und erwärmt den Metallzylinder nahezu auf die Siedetemperatur des Wassers.

Nach einer gewissen Zeit stellt sich am oberen Thermometer eine konstante Höchsttemperatur ein (in der Regel $> 90 \text{ }^\circ\text{C}$). Nach kurzem Rühren (Rührer auf und ab bewegen) werden die Temperatur T_1 des kalten Wassers im Kalorimeter und die Temperatur T_2 des Metallzylinders mit der Lupe abgelesen. Durch Ziehen des Schiebers fällt der Metallzylinder in das Kalorimeter, gleichzeitig wird mit dem Rühren begonnen. Nach kurzer Zeit stellt sich eine konstante Mischungstemperatur T_m ein, die ebenfalls mit der Lupe abgelesen wird. Nach dem Abschluss der Messungen wird der Metallzylinder vorsichtig mit der Tiegelflange aus dem Kalorimeter herausgenommen.

In gleicher Weise wird die Messung mit den anderen Probekörpern durchgeführt. Für jede Messung ist frisches Wasser im Kalorimeter zu verwenden.

Berechnen Sie aus Ihren Messergebnissen nach Gl. (10) die spezifischen Wärmekapazitäten der Materialien, aus denen die Probekörper gefertigt sind und berechnen Sie die molaren Wärmekapazitäten der reinen Metalle. Vergleichen Sie mit Literaturwerten bzw. mit der DULONG-PETITschen Regel.

Führen Sie für eine Messung eine Größtfehlerberechnung durch und übernehmen Sie deren relative Fehler für alle gleichartigen Messungen.

4. Kontrollfragen

- 4.1 Erläutern Sie den Begriff des Freiheitsgrades an hand der spezifischen Wärmekapazität des idealen Gases, zweiatomiger Molekülgase sowie des Festkörpers.
- 4.2 Was besagt die Regel von DULONG-PETIT ?
- 4.3 Wie sieht die typische Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität eines Festkörpers aus ?
- 4.4 Warum ist c_p immer größer als c_v ?