

# 203 – Spezifische Wärmekapazität von Metallen

## 1. Aufgaben

- 1.1 Bestimmen Sie die spezifischen Wärmekapazitäten verschiedener Metalle!
- 1.2. Berechnen Sie die molaren Wärmekapazitäten und vergleichen Sie diese mit der Dulong-Petitschen Regel!
- 1.3 Untersuchen Sie den Einfluss der einzelnen Messgrößen auf die Genauigkeit des Endergebnisses!

## 2. Grundlagen

### Stichworte:

Basiswissen: Energieerhaltungssatz, Wärmemenge, spezifische und molare Wärmekapazität, Temperatur, molare Masse, Dulong-Petitsche Regel

Weiterführend: Freiheitsgerade, Gleichverteilungssatz, Druckabhängigkeit der Siedetemperatur

### 2.1 Spezifische und molare Wärmekapazität

Die Wärmemenge  $\Delta Q$ , welche ein Körper beim Erwärmen aufnimmt, ist proportional zur Temperaturdifferenz  $\Delta \vartheta$  und (falls er nur aus einem Material besteht) zu seiner Masse  $m$ .

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta \vartheta \quad (1).$$

Der Proportionalitätsfaktor  $c$  ist die **spezifische Wärmekapazität**  $\left( \text{Einheit } \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right)$ . Sie ist eine Stoffkonstante und besitzt je nach Material sehr unterschiedliche Werte. Multipliziert man  $c$  mit der Molmasse  $M$ , so erhält man die auf die Stoffmenge bezogene **molare Wärmekapazität**  $C_m$

$$C_m = c \cdot M \quad (2).$$

Vergleicht man hier die Werte für verschiedene Stoffe, so lässt sich eine verblüffende Übereinstimmung feststellen: Für chemische Elemente im **festen Aggregatzustand** gilt die Dulong-Petitsche Regel:

$$C_m \approx 3 \cdot R \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (3).$$

Analog gilt z.B. für **einatomige Gase**:

$$C_{m,v} \approx \frac{3}{2} \cdot R \approx 12,5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (4)$$

$$\left( R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}, \text{ universelle Gaskonstante} \right).$$

Die Ursache für diese Übereinstimmung ist darin zu suchen, dass das Wärmespeichervermögen eines Körpers nicht von seiner Masse sondern von der Anzahl der in ihm enthaltenen Moleküle bestimmt wird. Jedes Molekül besitzt dabei im Mittel den Energiebetrag  $\frac{1}{2} \cdot f \cdot k \cdot T$  (mit  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ , Boltzmann-Konstante), welcher außer von der Temperatur noch von der durch die Molekülstruktur bestimmten Zahl der Freiheitsgrade  $f$  abhängt (bei einatomigen Gasen ist  $f = 3$ , bei Metallen  $f = 6$ ).

Für ein Mol ergibt sich wegen  $R = k \cdot N_A$  ( $N_A \approx 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , Avogadro-Konstante) als mittlere Energie  $\frac{1}{2} \cdot f \cdot R \cdot T$ , bei Festkörpern  $3 \cdot R \cdot T$  (wegen  $f = 6$ ). Entsprechend gilt für die Energieaufnahme bei Erwärmung:  $\Delta E = 3 \cdot R \cdot \Delta T$  und für die Wärmekapazität:  $C_m = 3 \cdot R$ . (Bei Gasen ist der Sachverhalt etwas komplizierter, da zwischen der Temperaturänderung bei konstanten Volumen (ohne zusätzliche mechanische Arbeit, Wärmekapazität  $C_{m,v}$ ) und der bei konstantem Druck (mit Volumenarbeit,  $C_{m,p}$ ) unterschieden werden muss).

## 2.2 Kalorimetrie

Die Wärmekapazität fester Körper kann mit einem sogenannten Mischungskalorimeter (vgl. Versuch 200) bestimmt werden. Dies ist ein (nach Möglichkeit gut wärmeisoliertes) Gefäß, in welchem sich eine Flüssigkeit mit bekannter spezifischer Wärmekapazität befindet

$$\left( \text{hier: Wasser mit } c = 4,18 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right).$$

Wird ein erwärmter Probekörper ins Kalorimeter gebracht, so findet dort ein Temperatúrausgleich statt. Die Energiebilanz lautet:

$$\Delta Q_1 = \Delta Q_2 + \Delta Q_3 \quad \text{mit} \quad (5)$$

$$\Delta Q_1 = c_f \cdot m_f \cdot (\vartheta_f - \vartheta_m) \quad \text{vom Probekörper abgegebene Wärmemenge}$$

$$\Delta Q_2 = c_{fl} \cdot m_{fl} \cdot (\vartheta_m - \vartheta_{fl}) \quad \text{vom Wasser aufgenommene Wärmemenge}$$

$$\Delta Q_3 = K \cdot (\vartheta_m - \vartheta_{fl}) \quad \text{vom Kalorimeter aufgenommene Wärmemenge.}$$

Löst man die Gleichung nach  $c_f$  auf, so ergibt sich:

$$c_f = \frac{c_{fl} \cdot m_{fl} + K}{m_f} \cdot \frac{\vartheta_m - \vartheta_{fl}}{\vartheta_f - \vartheta_m} \quad (6).$$

Zu messen sind die Massen  $m_{fl}$  bzw.  $m_f$  sowie die Temperaturen  $\vartheta_{fl}$  bzw.  $\vartheta_f$  von Flüssigkeit und festem Körper vor dem Temperatúrausgleich sowie die Mischungstemperatur  $\vartheta_m$ . Gegeben sind  $c_{fl}$  und  $K$ .

### 3. Versuchsdurchführung

#### 3.1 Kalorimeterkonstante

Die Wärmekapazität des vorhandenen Kalorimeters wird entweder vom Assistenten vorgegeben oder über die Energiebilanz beim Mischen von kaltem und warmem Wasser (vgl. Versuch 200, Abschnitt 2.4) selbst bestimmt.

#### 3.2 Messung

Das Kalorimeter wird im trockenen Zustand gewogen und dann bis etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt (bereits temperiertes destilliertes Wasser vom Arbeitsplatz verwenden). Die Bestimmung der Wassermasse erfolgt als Differenzmessung. Die Metallproben werden gewogen und danach in siedendem Wasser erhitzt. Der Wert der Siedetemperatur ist luftdruckabhängig und kann aus Tabellen entnommen werden.

Unmittelbar vor dem Hineinbringen des Metallkörpers misst man die Temperatur des Wassers im Kalorimeter und ebenso über einen Zeitraum von 2–3 min während des Temperatúrausgleichs. Im Allgemeinen steigt die Temperatur relativ schnell bis zur Mischungstemperatur an, um danach aufgrund der Wärmeabgabe an den umgebenden Raum langsam wieder abzufallen. Der (nach ca. 1 min erreichte) Maximalwert ist die Mischungstemperatur  $\vartheta_m$ .

Bemerkung:

Aufgrund der geringen Temperaturdifferenz zwischen dem erwärmten Wasser im Kalorimeter und der Umgebung ist die Aufnahme eines Temperatur-Zeit-Diagramms hier im Gegensatz zu Versuch 200 nicht nötig.

#### 3.3 Auswertung

Die Berechnung der spezifischen Wärmekapazitäten erfolgt nach Gl.(6). Die molaren Wärmekapazitäten ergeben sich daraus über Gl.(2). Vergleichen Sie die  $c_f$ -Werte im Rahmen ihrer Fehlerintervalle (vgl. Abschnitt 3.4) mit den Angaben aus Tabellen. Vergleichen Sie die  $C_m$ -Werte mit den Erwartungen nach der Dulong-Petitschen Regel.

#### 3.4 Hinweise zur Genauigkeitsabschätzung

Massen: Die vorhandene Waage besitzt eine Anzeigegenauigkeit von 0.1g. Damit beträgt die Messunsicherheit (exakte Eichung vorausgesetzt)  $\Delta m = \pm 0.05\text{g}$ . Falls der Eichfehler größer ist (Hinweise am Platz beachten, Assistenten fragen), so ist dieser zu verwenden.

Temperaturen: Da bei diesem Experiment nur Temperaturdifferenzen in die Auswertung eingehen, spielt der Eichfehler des Thermometers keine Rolle. Ist die Temperatur konstant (das könnte bei  $\vartheta_{fl}$  der Fall sein), wird der Messfehler durch die Ablesegenauigkeit bestimmt, z.B. bei auf  $\frac{1}{2}$  Skt. genauer Ablesemöglichkeit  $\rightarrow \Delta \vartheta_{fl} = \pm \frac{1}{4}$  Skt. (Skt. = Skalenteil).

Verändert sich die Temperatur ( $\vartheta_m$ ), muss man diesen Umstand ggf. berücksichtigen. Evtl. könnte hier auch ein systematischer Effekt (das Maximum wird nicht ganz erreicht) auftreten.

Die Bestimmung von  $\vartheta_f$  erfolgt indirekt über den Luftdruck  $p_L$ . Hier sollte man also die Genauigkeit der Luftdruckmessung abschätzen, woraus sich anhand der Tabelle der Einfluss auf  $\vartheta_f$  ergibt.

Kalorimeterkonstante:  $K \pm \Delta K$  wird vorgegeben.

Genauigkeit des Ergebnisses: Um aus den Größen  $\Delta m$ ,  $\Delta \vartheta$  und  $\Delta K$  einen Wert für  $\Delta c_f$  zu erhalten, gibt es zwei Möglichkeiten:

- 1.) partielle Ableitung nach allen fehlerbehafteten Größen und
- 2.) geschicktes Zusammenfassen von Summen und Differenzen und anschließende Addition der relativen Fehler.

Beide Varianten sind unter „Fehlerrechnung - leicht gemacht“ auf der Homepage des Praktikums nachzulesen. Fragen Sie ggf. auch ihren betreuenden Assistenten.

Interpretation: Der endgültige Wert von  $\Delta c_f$  setzt sich bei seiner Berechnung aus mehreren Summanden zusammen. Deren Größe gibt Aufschluss darüber, welchen Anteil die einzelnen Messgrößen (Massen, Temperaturen, Kalorimeterkonstante) an der Gesamtmessungenauigkeit haben. Geben Sie (z.B. als Kreisdiagramm) die prozentualen Anteile der Einzelgrößen am Gesamtfehler an, und überlegen Sie, welche Schlussfolgerungen sich daraus ergeben würden, falls bei einer etwaigen Wiederholung der Messung eine höhere Genauigkeit erreicht werden soll?

#### **Literatur:**

Fehlerrechnung - leicht gemacht:

Link [http://www.uni-jena.de/Problematik\\_\\_Messabweichungen.html](http://www.uni-jena.de/Problematik__Messabweichungen.html)

Weitere Literatur: Link: [http://www.uni-jena.de/Literatur\\_p\\_131600.html](http://www.uni-jena.de/Literatur_p_131600.html)