Versuchsprotokoll

Martin Opitz, Frank Pilhofer

Mittwoch, 15. Dezember 1993

Physikalisches Anfängerpraktikum Teil II

Wärmekapazität des Wassers

Versuch 7 / Platz a

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 2

Grundlagen 2

- Energie und Temperatur 2
- Elektrische Erwärmung 2
- Meßgefäß 3
  - Leermessung 3
  - Mischungsverfahren 3
- Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität 4

Versuchsdurchführung 4

- Versuchsaufbau 4
- Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters 4
  - Leermessung 5
  - Mischungsverfahren 5
  - Fehlerrechnung 5
- Messung der spezifischen Wärmekapazität des Wassers 6
  - Fehlerrechnung 6

Auswertung 7

Einleitung

Dieser Versuch dient der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität des Wassers. Zunächst wird mit zwei Methoden der Wasserwert des Meßgefäßes bestimmt. Anschließend wird eine bestimmte Wassermenge elektrisch erwärmt und die Temperaturdifferenz gemessen.

Grundlagen

Energie und Temperatur

Je höher die Temperatur eines Körpers ist, desto Energiereicher ist er. Um die Temperatur eines Körpers zu erhöhen, muß Energie hinzugefügt werden, bei der Abkühlung wird Energie frei. Diese Form der Energie wird mit *Wärme* bezeichnet. Um die Temperatur des Körpers zu ändern, wird eine Wärmemenge zu- bzw. abgeführt. Diese Wärmemenge und die Temperaturänderung sind proportional: $Q = \Delta E = C \cdot \Delta T$. Dabei ist C (Einheit: $\frac{J}{^\circ K}$) die sogenannte *Wärmekapazität* und für jeden Körper innerhalb eines Aggregatzustandes konstant.

Es ist natürlich umständlich, für jeden einzelnen Körper die Wärmekapazität zu messen. Für Körper, die nur aus einer einzigen Stoffart bestehen, ist es sinnvoll anzunehmen, daß sich die Wärme homogen über den gesamten Körper verteilt. Jede Masseeinheit nimmt dabei die *spezifische Wärmekapazität* $c = \frac{C}{M}$ (M: Masse) (Einheit: $\frac{J}{Kg \cdot ^\circ K}$) auf. Diese Größe ist für jede Stoffart konstant und eignet sich deshalb zum Vergleich der Stoffe untereinander.

Die Wärmekapazität ist eine additive Größe, d.h. wenn mehrere Körper zusammengefügt werden, ist die Gesamtwärmekapazität gleich der Summe aller Einzelwärmekapazitäten der Komponenten.

Elektrische Erwärmung

Im Versuch wird eine bestimmte Menge Wasser mit einer Spule geheizt. Fließt ein Strom durch die Spule, so erwärmt sie sich und gibt ihre Wärme an das umgebende Wasser ab. Fast die gesamte elektrische Arbeit wird in thermische Arbeit, also Wärme umgewandelt.

Da mit Wechselstrom gearbeitet wird, gilt für die geleistete Arbeit $W = U_{eff} \cdot I_{eff} \cdot t$. Das ist gleichzeitig die Wärmemenge, die dem Wasser zugeführt wird, nach oben folgt daher $U \cdot I \cdot t = C \cdot \Delta T$ bzw., da wir die Wärmekapazität messen wollen, $C = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T}$.

Eine kleine Unsicherheit besteht noch bezüglich des verwendeten Wechselstroms. Im Stromkreis befindet sich eine Spule, die unter Umständen den Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung verschiebt. Im Versuch ist der Draht jedoch so locker aufgehängt, daß er kaum mehr als ein Draht ist und nicht als Spule bezeichnet werden kann.

Meßgefäß

Das Wasser kann während des Versuchs nicht völlig isoliert werden, es wird in einem Gefäß festgehalten. Wird das Wasser erwärmt, erwärmt sich natürlich auch dieses. Auch die Spule, das Thermometer etc. besitzen eine Wärmekapazität und stören die Messung. Alle störenden Einflüsse seien in C_{Kal}, der gesamten Kapazität des Kalorimeters summiert. Diese Größe muß natürlich, um möglichst exakte Ergebnisse zu erhalten, herausgerechnet werden. In der eben aufgestellten Formel setzt sich die Gesamtwärmekapazität nun aus der hier eingeführten Wärmekapazität C_{Kal} und der eigentlichen Wärmekapazität C_{H_2O} des Wassers zusammen: $C = C_{Kal} + C_{H_2O}$. Zur Vereinfachung und Veranschaulichung führen wir weiterhin den Wasserwert W des Gefäßes ein; darunter ist die bezüglich der Wärmekapazität zum Kalorimeter äquivalente Menge Wasser $W = \frac{C_{Kal}}{c_{H_2O}}$ zu verstehen. In unseren Überlegungen wird das Gefäß einfach durch eine zusätzliche Wassermenge ersetzt. Die Gesamtwärmekapazität des Versuchsaufbaus läßt sich als $C = c_{H_2O}W + c_{H_2O}M = c_{H_2O}(W + M)$ umschreiben.

Um die Größe jedoch herausrechnen zu können, muß sie zunächst einmal bekannt sein. Zur Bestimmung des Wasserwertes gibt es zwei Methoden, die Leermessung und die Messung nach dem Mischungsverfahren.

Leermessung

Das Kalorimeter wird zunächst mit kaltem Wasser auf eine Temperatur T_1 abgekühlt. Nachdem sich die Temperaturen ausgeglichen haben, wird das kalte Wasser schnell abgegossen und durch warmes Wasser der Temperatur T_2 ersetzt. Das warme Wasser wird nun solange Wärme an das Kalorimeter abgeben, bis sich eine Mischtemperatur T_3 eingestellt hat. Zu diesem Zeitpunkt hat das Kalorimeter die Wärmemenge $Q = C_{Kal}(T_3 - T_1)$ aufgenommen, die gleiche Menge $Q = C_{H_2O}(T_2 - T_3)$ wurde vom Wasser abgegeben. Daraus folgt $C_{Kal} = C_{H_2O}\frac{T_2 - T_3}{T_3 - T_1}$ bzw.

$$W = m_{H_2O}\frac{T_2 - T_3}{T_3 - T_1}. \qquad (1)$$

Bei der Messung ist nicht allzugroße Genauigkeit zu erwarten, da sie mit vielen Unsicherheiten behaftet ist. Einerseits muß die Zeitdauer bis zum Messen von T_3 möglichst lang zu wählen, damit sich die Temperatur gut ausgleichen kann, andererseits geht bei längerem Warten mehr Wärme in der Umgebung verloren.

Mischungsverfahren

Hier wird das Gefäß zur Hälfte mit kaltem Wasser der Temperatur T_1 gefüllt. Nach dem Temperaturausgleich wird die andere Hälfte mit Wasser der höheren Temperatur T_2 aufgefüllt. Auch hier wird sich wieder eine Mischungstemperatur einstellen. Nicht nur das kalte Wasser, sondern auch das Kalorimeter wird vom heißen Wasser Wärme aufnehmen, bis sich die Mischtemperatur T_3 eingestellt hat. Letzteres gibt die Wärme $Q_{HW} = c_{H_2O} \cdot m_{HW} \cdot (T_3 - T_2)$ ab. Davon erhält das kalte Wasser $Q_{KW} = c_{H_2O} \cdot m_{KW}(T_2 - T_1)$, das Kalorimeter

$Q_{Cal} = c_{H_2O} W(T_2 - T_1)$. Aus $Q_{HW} = Q_{KW} + Q_{Cal}$ folgt $c_{H_2O}(m_{KW} + W)(T_2 - T_1) = c_{H_2O} m_{HW}(T_3 - T_2)$ und

$$W = m_{HW} \frac{T_2 - T_3}{T_3 - T_1} - m_1 . \qquad (2)$$

Auch hier gelten wieder alle Vorbehalte, die den Versuchspersonen schon bei der Leermessung das Leben vermiest haben: Es sind genug Fehlerquellen vorhanden.

Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

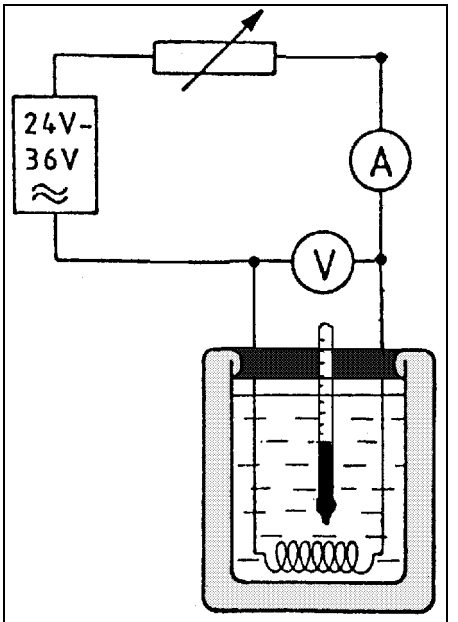
Der eigentliche Versuch ist nach der ganzen Vorarbeit nur noch ein kleines Problem. Wie bereits hergeleitet, gilt bei der elektrischen Erwärmung $U \cdot I \cdot t = C \cdot \Delta T$, wobei sich die Wärmekapazität aus den Kapazitäten von Wasser und Kalorimeter, $C = C_{Kal} + C_{H_2O}$ zusammensetzt. Mit der Umschreibung durch den Wasserwert ergibt sich $C = c_{H_2O}(W + M)$, wobei M die Wassermenge ist, mit der die Messung durchgeführt wird. Es folgt also

$$c_{H_2O} = \frac{U \cdot I \cdot t}{(M+W)(T_e - T_a)} . \qquad (3)$$

Versuchsdurchführung

Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist recht simpel und in der nebenstehenden Grafik dargestellt. Das Kalorimeter ist mit Wasser gefüllt, dessen Temperatur mit einem Thermometer gemessen wird. Durch die Spule fließt ein Strom, der das Wasser nach dem Prinzip eines Tauchsieders heizt. Der Strom wird dabei einer Wechselspannungsquelle entnommen und kann über einen Schiebewiderstand geregelt werden. Der Widerstand dient dabei gleichzeitig als Strombegrenzer. Stromfluß und Spannung durch die Spule werden über geeignete Meßinstrumente gemessen, wobei der Stromfluß durch das Voltmeter dank geringen Widerstands der Spule vernachlässigt werden kann.



Grafik 1 - Versuchsaufbau

Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters

Zunächst wird gemessen, wie groß eine äquivalente Menge Wasser gewählt werden muß, um die gleiche Wärmekapazität wie das Gefäß zu besitzen. Es werden sechs Messungen durchgeführt, vier nach der Leermessung und zwei nach dem Mischungsverfahren.

Leermessung

Wie in den Grundlagen beschrieben wurde der Versuch viermal durchgeführt. Aus den gemessenen Werten wurde der Wasserwert nach Formel 1 berechnet.

$T_1\ [°C]$[1]	$T_2\ [°C]$	$T_3\ [°C]$	$m\ [g]$	$W\ [g]$
22,5±0,5[2]	52,4±0,5	50±0,5	700±1,5%	61,1±42%
22±0,5	53,7±0,5	51±0,5	700±1,5%	65,2±38%
21±0,5	53,2±0,5	51±0,5	700±1,5%	51,3±46%
20,2±0,5	54,4±0,5	52±0,5	700±1,5%	52,8±42%

Die Abweichungen der Ergebnisse untereinander zeigen bereits, daß die Messung nur recht ungenau sein kann.

Mischungsverfahren

Es wurden zwei Messungen nach dem Mischungsverfahren durchgeführt.

$T_1\ [°C]$	$T_2\ [°C]$	$T_3\ [°C]$	$m_1\ [g]$	$m_2\ [g]$	$W\ [g]$
20±0,5	49,8±0,5	34±0,5	400±2%	400±2%	51,4±105%
19,2±0,5	48±0,5	32,5±0,5	400±2%	400±2%	66,2±87%

Die hier gewonnenen Werte liegen zwar in der gleichen Größenordnung wie die bei der Leermessung gewonnenen, dennoch wird das Vertrauen in die Werte durch deren Unterschiede nicht gerade gestärkt.

Fehlerrechnung

Die Temperatur konnte am Thermometer auf ein halbes Grad genau abgelesen werden, die Wassermenge wurde auf 10ml genau bestimmt. Bei der Addition zweier fehlerhafter Größen (in den Formeln oberhalb und unterhalb der Bruchstriche) addieren sich die absoluten Fehler, ansonsten wird der Gauß'sche Fehlerfortpflanzungssatz verwendet. Für den prozentualen Fehler von Formel 1 gilt daher $\frac{\Delta W}{W} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_2 + \Delta T_3}{T_2 - T_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_3 + \Delta T_1}{T_3 - T_1}\right)^2}$. Die bereits in die Tabelle eingetragenen Werte zeigen, daß der Fehler ungeahnte Dimensionen in der Gegend von 50% erreicht.

Bei dem Mischungsverfahren sieht das sogar noch schlechter aus. Der erste Teil bleibt gleich, es addiert sich jedoch noch ein weiterer Term, was die Fehlerformel noch kompliziert. Hier gilt $\Delta W = m_2 \frac{T_2 - T_3}{T_3 - T_1} \sqrt{\left(\frac{\Delta m_2}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_2 + \Delta T_3}{T_2 - T_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_3 + \Delta T_1}{T_3 - T_1}\right)^2} + \Delta m_1$. In der Tabelle sind die Fehler abzulesen. Es zeigt sich, daß die Werte hier noch einmal deutlich schlechter sind als bei der

---

[1] Da zur Berechnung nur Temperaturdifferenzen benötigt werden, wurde darauf verzichtet, die Temperatur in die Standardeinheit Kelvin umzurechnen.

[2] Für alle Temperaturmessungen wird von einem Fehler von $0{,}5°C$ ausgegangen. Laut Skript sollte das Thermometer auf 0,2 Grad abgelesen werden, dies ist jedoch ein utopischer Wert, der einzig und allein die Fehlerrechnung retten würde.

Leermessung. Der Grund dafür ist, daß ein so kleiner Wasserwert gegenüber den großen Werten vom Mischwasser schlecht abzuheben ist. Die hier entstehenden großen Fehler lassen den eigentlich gewünschten Wert vollkommen verschwimmen.

Für die folgenden Rechnungen wird der Mittelwert aller Messungen verwendet, d.h. $\overline{W} = 58,8g$. Der Fehler des Mittelwerts berechnet sich formelmäßig als $m = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum \left(W_i - \overline{W} \right)^2}$ und hat den Wert 2,85g, was 5% entspricht. Da die alle Fehlerquellen berücksichtigende vorige Fehlerrechnung jedoch deutlich höhere Fehler hervorbringt, wird vorsichtshalber mit dem Wert $\overline{W} = 58,8g \pm 20\%$ weitergerechnet.

Messung der spezifischen Wärmekapazität des Wassers

Die Schaltung wird wie in Grafik 1 aufgebaut. Es werden 4 Messungen durchgeführt, woraus die spezifische Wärmekapazität nach Formel 3 berechnet wird. Die Meßwerte sind in der folgenden Tabelle eingetragen.

U [V]	I [A]	t [s]	M [g]	T_a [$°C$]	T_e [$°C$]	c_{H_2O} [$\frac{J}{l \cdot °K}$]
23,2±2,6%	1,95±3%	546±0,2%	700±1,5%	18,2±0,5	26±0,5	4173±14%
23±2,6%	1,975±3%	747±0,2%	800±1,5%	17,8±0,5	27,3±0,5	4159±12%
28,1±2,2%	2,425±2,5%	454±0,2%	700±1,5%	17,1±0,5	27,8±0,5	4203±11%
28,1±2,2%	2,425±2,5%	536±0,2%	800±1,5%	18,4±0,5	28,4±0,5	4277±11%

Als Durchschnitt ergibt sich für die spezifische Wärmekapazität $\overline{c}_{H_2O} = 4203 \frac{J}{l \cdot °K}$.

Fehlerrechnung

Das Voltmeter hatte die Güteklasse 2 bei einem Vollausschlag von 30V, es mußte also mit einem Fehler von 0,6V gerechnet werden. Auch der Strommesser hatte Güteklasse 2, was bei einem Vollausschlag von 3A eine Meßungenauigkeit von 60mA bedeutet. Die Zeit wurde auf ca. 1s genau gemessen, die Wassermenge auf 10g. Wie bereits erläutert verwenden wir bei der Temperaturmessung wieder eine Ableseungenauigkeit von einem halben Grad. Der Wasserwert des Kalorimeters wurde mit $\overline{W} = 58,8g \pm 20\%$ angesetzt. Für den Fehler ergibt sich die hübsche Formel $\frac{\Delta c}{c} = \sqrt{\left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M + \Delta W}{M+W}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_e + \Delta T_a}{T_e - T_a}\right)^2}$. Die Fehlergrenzen liegen mit gut 10% noch innerhalb erträglicher Grenzen.

Um zu untersuchen, welcher Term die meisten Teile zum Gesamtfehler beiträgt, können die Einzelfehler verglichen werden. Dabei ist die Zeitmessung mit einem Fehler <0,2% leicht zu vernachlässigen. Beide Meßgeräte hingegen verursachen um die 2,5% Fehler, was bereits deutlich zuviel ist. Für genaue Messungen sind Meßgeräte der Güteklasse 2 nicht zu gebrauchen. Die Wassermenge plus Wasserwert steuert einen Fehler von ebenfalls gut 2,5% bei, welcher in gleichem Maße durch die Ungenauigkeit des Meßbechers und den Fehler im Wasserwert des Kalorimeters verursacht wird. Mit einem genaueren Meßgefäß könnte der Fehler

mühsam unter 2% gedrückt werden. An dieser Stelle sind also kaum Verbesserungen zu erwarten, solange der Wasserwert nicht genauer bestimmt werden kann.

Der Löwenanteil des Fehlers stammt jedoch wie bereits bei der Wasserwertbestimmung von der Temperaturdifferenz, der mit gut 10% zu Buche schlägt. Um die Meßungenauigkeit zu senken, sollten besser ablesbarere Thermometer verwendet werden. Eine andere Möglichkeit wäre es natürlich, die Temperaturdifferenz zu erhöhen. Dies könnte durch längere Heizdauer oder stärkeren Heizstrom erreicht werden. Ersteres hat jedoch den Nachteil, daß bei einer längeren Meßdauer umso mehr Wärme an die Umgebung abgegeben wird und so einen systematischen Fehler erzeugen würde. Auch der Heizstrom läßt sich nicht beliebig erhöhen, da früher oder später Dampfbläschen entstehen und in der Umgebung verpuffen würden.

Eine Erhöhung der Temperaturdifferenz ist demnach nicht allzu sinnvoll.

Auswertung

Der in diesem Versuch gewonnene Wert, die spezifische Wärmekapazität des Wassers diente bis vor kurzem noch als weitverbreitete Energieeinheit und ist inoffiziell immer noch in breitem Gebrauch. Auf ihr basiert die Definition der *Kilokalorie*, welche als die Energiemenge definiert ist, die einen Liter Wasser unter Normalbedingungen um 1°C zu erwärmen.

Mittlerweile wird Energie definitionsmäßig in *Joule* gemessen, wobei ein Umrechnungsfaktor zwischen beiden Größen existiert: $1kcal = 4.1868kJ$. Anhand dieses Wertes läßt sich die Güte unserer Messungen überprüfen. Unser Wert liegt bei $4,203kJ \pm 10\%$ und unterscheidet sich vom "Idealwert" um nur 0,4%. Das ist recht überraschend, da bei der Messung kein Wert auf Normbedingungen (hinsichtlich Luftdruck etc.) geachtet wurde und die genannten Fehlergrößen die Messungen verfälscht haben; die Übereinstimmung kann uns jedoch nur recht sein.