

Quantitative Messung der spezifischen Wärmekapazität und der Schmelzwärme einer eutektischen Legierung (SWE)

Stichworte: Innere Energie, Schmelzenergie, Phasenumwandlung

1 Physikalische Grundlagen

1.1 Wärmekapazität und Schmelzkurve

Die Wärmekapazität beschreibt die Fähigkeit eines Stoffes, Wärme zu speichern, man bezeichnet sie mit

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (1)$$

Je größer das Wärmespeichervermögen ist, umso kleiner wird daher der Temperaturanstieg beim Zuführen der Wärme. Bezieht man die Wärmekapazität C auf die Masse m des Stoffes, so erhält man die spezifische Wärmekapazität

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (2)$$

Beim Phasenübergang fest \rightarrow flüssig ändert sich die Temperatur bei Wärmezufuhr nicht. Daher dient die zugeführte Energie dem Aufbrechen der Bindungen des Festkörpers. Die bei konstantem Druck und konstanter Temperatur zugeführte Wärme erhöht die Enthalpie H des Stoffes.

$$\Delta H_{\text{flüssig}} = \Delta H_{\text{fest}} + \Delta H_{\text{schmelz}} \quad (3)$$

$\Delta H_{\text{schmelz}}$ wird als spezifische Schmelzenthalpie bezeichnet; sie ist auf die Masse des schmelzenden Stoffes bezogen. Beim Erstarren der Flüssigkeit wird diese Wärme wieder frei.

In einem Temperatur-Zeit-Diagramm (Abb.1) lässt sich das Schmelzen deutlich zeigen. Dazu wird der Probe eine konstante Heizleistung zugeführt, so dass die Temperatur zunächst mit der Energiezufuhr steigt. Die Steigung der Temperatur-Zeitkurve ist ein Maß für die spezifische Wärmekapazität des Festkörpers bzw. der Flüssigkeit, das horizontale Intervall ist ein Maß für die Schmelzenthalpie. Das Integral über der Zeit stellt die eingebrachte Wärmemenge dar.

Drei Bereiche sind erkennbar:

- 1) Erwärmen feste Phase
- 2) Schmelzphase
- 3) Erwärmen flüssige Phase.

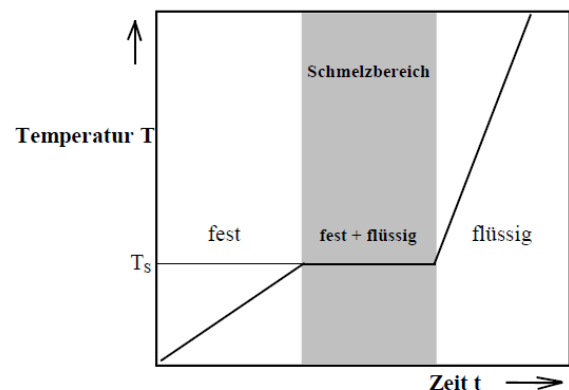


Abb. 1: Temperatur-Zeit-Diagramm des Schmelzens bei konstanter Heizleistung

1.2 Temperaturmessung mit dem Thermoelement und Eichung

Thermoelemente bestehen aus 2 Drähten verschiedenen Metalls (Me_1, Me_2), deren Enden verbunden sind. Trennt man einen Draht auf und schaltet ein Voltmeter dazwischen, so misst man eine Thermospannung, falls zwischen beiden Verbindungsstellen eine Temperaturdifferenz besteht (Seebeck-Effekt). Hält man eine Lötstelle des Thermoelementes auf konstanter Temperatur T_{Ref} , indem man sie beispielsweise in Eiswasser taucht, so ist die Thermospannung ein Maß für die Temperatur T der anderen Kontaktstelle.

Thermospannungen misst man unter Leerlaufbedingungen, d. h. der Widerstand des Voltmeters ist wesentlich größer als der Innenwiderstand des Thermoelementes. Thermoelemente besitzen eine sehr kleine Wärmekapazität, entnehmen dem Messobjekt kaum Wärme und sprechen schnell an. Allerdings ist die Thermokraft sehr klein, einige $10\mu\text{V/K}$, was sehr stabile Verstärker erfordert. Kontaktspannungen ähnlicher Größe können durch unkontrollierte Temperatursprünge im Messaufbau sehr leicht eingeschleppt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Thermospannung U_{th} wird für ein Intervall von ca. 100 K durch ein Polynom 2. Ordnung angenähert:

$$U_{th} = a \cdot (T - T_{ref})^2 + b \cdot (T - T_{ref}) + c \quad (4)$$

Die Konstante c sollte eigentlich null sein, aber die Thermospannungen muss unter Zuhilfenahme eines elektrischen Verstärkers gemessen werden, da sie sehr klein ist. Daher kann ein Wert von c ungleich null resultieren, wenn der Verstärker einen Nullpunktfehler hat. Die beiden anderen Temperaturen können Sie an einem Metallblock abgreifen, der durch einen Thermostat auf genau definierter Temperatur gehalten wird. Wenn Sie Temperaturdifferenzen und Spannungen in obige Gleichung einsetzen, entsteht ein lineares Gleichungssystem für die beiden Unbekannten a und b . Das können Sie entweder per Hand lösen oder mit einem Mathematikprogramm. Sie können auch ein Datenanalyseprogramm benutzen. Datenanalyseprogramme sind normalerweise in der Lage, ein beliebiges Polynom durch Messpunkte zu legen und die Polynomkoeffizienten direkt anzuzeigen.

1.3 Theoretischer Hintergrund

Durch Anliegen einer am Heizwiderstand anliegenden Spannung und eines durchfließenden Heizstroms I wird der Probe eine Heizleistung P zugeführt

$$P_{Heiz} = U \cdot I. \quad (5)$$

Diese bewirkt eine kontinuierliche Erwärmung der Probe. Wenn keine Wärmeverluste vorliegen, so wird die gesamte elektrische Energie in Form von Wärme unserer Probe zugeführt. Dies ist allerdings nur der Idealfall. Normalerweise wird nicht nur die Probe, sondern auch der Tiegel, in dem sich unsere Probe befindet, erwärmt. Die Wärmekapazität des Tiegels lässt sich aus der Masse und der spezifischen Wärmekapazität des Tiegelmateriale berechnen.

Zudem isoliert die Isolierkappe nicht vollständig, d.h. Wärme wird an die Umgebungsluft abgegeben. Der Wärmetransport durch die Isolierkappe wird durch

$$P_{Isolation} = k \cdot A \cdot (T_p - T_u) = \frac{\Delta T}{R_{th}} = \frac{T_p - T_u}{R_{th}} \quad (6)$$

beschrieben. k ist der Wärmedurchgangskoeffizient oder der "k-Wert" und A die Außenfläche der Kappe. T_u ist die Umgebungstemperatur. Dieser Ansatz ist analog zu den Gleichungen beim elektrischen Strom. Bei Wärmeströmen ist eine Temperaturdifferenz ΔT die treibende Kraft; dies ist analog zu elektrischen Strömen, bei denen eine Potentialdifferenz die treibende Kraft ist.

Somit folgt unter Berücksichtigung der Wärmeverluste:

$$P_{Heiz} = U \cdot I = P_{Probe} + P_{Tiegel} + P_{Isolation} = \frac{dQ_{Probe}}{dt} + \frac{dQ_{Tiegel}}{dt} + P_{Isolation} =$$

$$\frac{C_{Probe} dT_{Probe}}{dt} + \frac{C_{Tiegel} dT_{Tiegel}}{dt} + \frac{T - T_u}{R_{th}} = C_{tot} \frac{dT}{dt} + \frac{T - T_u}{R_{th}} \quad (7)$$

Hierbei wurde angenommen, dass Probe und Tiegel auf die gleiche Temperatur erwärmt werden. Außerdem wurde definiert:

$$C_{tot} = C_{Probe} + C_{Tiegel} \quad (8)$$

Aufgelöst nach T ergibt sich:

$$P_{Heiz} R_{th} = C_{tot} R_{th} \frac{dT}{dt} + (T - T_u)$$

$$P_{Heiz} R_{th} - (T - T_u) = C_{tot} R_{th} \frac{dT}{dt} \quad (9)$$

$$1 - \frac{T - T_u}{P_{Heiz} R_{th}} = \frac{C_{tot}}{P_{Heiz}} \frac{dT}{dt}$$

Integration liefert:

$$\ln \left(1 - \frac{T - T_u}{P_{Heiz} R_{th}} \right) = - \frac{t}{R_{th} C_{tot}} = - \frac{t}{\tau} \quad (10)$$

Dabei wurde die charakteristische Zeitkonstante $\tau = R_{th} C_{tot}$ verwendet. Aufgelöst nach T ergibt sich:

$$T = T_u + P_{Heiz} R_{th} \cdot (1 - e^{-t/\tau}) \quad (11)$$

Aus der genauen Form der Kurve kann man auf die Größe der Wärmeverluste schließen.

Somit folgt:

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{P_{Heiz} R_{th}}{\tau} \cdot e^{-t/\tau} = \frac{P_{Heiz}}{C_{tot}} \cdot e^{-t/\tau} \quad (12)$$

1.4 Schmelzwärme

Während der Schmelzphase bleibt die Temperatur konstant, d.h. alle zugeführte Energie wird für den Phasenübergang fest \rightarrow flüssig verwendet. Diese konstante Temperatur ist die Schmelztemperatur $T_{schmelz}$. Die während der Schmelzphase zugeführte Wärmemenge $Q_{schmelz}$ ergibt sich zu:

$$Q_{schmelz} = \int_{t_1}^{t_2} P_{heiz} dt \quad (13)$$

Während der Schmelzphase geht ein Anteil der zugeführten Heizleistung P_{Heiz} durch die Isolation ($P_{Isolation}$) verloren, d.h. die während der Schmelzphase zugeführte Wärmemenge $Q_{schmelz}$ lässt sich beschreiben durch:

$$Q_{\text{schmelz}} = \int_{t_1}^{t_2} (P_{\text{heiz}} - P_{\text{iso}}) dt. \quad (14)$$

Da die Heizleistung während des Versuchs nicht geändert wird, gilt $P_{\text{Heiz}} = \text{const.}$ Nach Gl. 6 lassen sich die Wärmeverluste durch die Isolierkappe beschreiben durch:

$$P_{\text{isolation}} = k \cdot A \cdot (T_p - T_u) = \frac{\Delta T}{R_{th}} = \frac{T_p - T_u}{R_{th}}. \quad (15)$$

Während des Schmelzvorgangs ändert sich die Proben temperatur nicht, d.h. $P_{\text{isolation}} = \text{const.}$

Eingesetzt ergibt sich:

$$Q_{\text{schmelz}} = \int_{t_1}^{t_2} (P_{\text{Heiz}} - P_{\text{isolation}}) dt = P_{\text{Heiz}} \int_{t_1}^{t_2} dt - P_{\text{isolation}} \int_{t_1}^{t_2} dt = (t_2 - t_1) (P_{\text{Heiz}} - P_{\text{isolation}}). \quad (16)$$

Wenn das Experiment unter Atmosphärendruck durchgeführt wird, dann ist die Schmelzwärme gleich der Schmelzenthalpie.

2 Aufgabenstellung und Auswertung

2.1 Kalibrieren und Eichen Thermoelement

- Nehmen Sie drei Messpunkte zur Erstellung einer Thermoelement-Eichkurve auf. Verwenden Sie als Temperaturen die Referenztemperatur (Eiswasser) und die beiden, die sie an der temperaturstabilisierten Bohrung des Versuchsaufbaus einstellen können.
- Berechnen Sie daraus mit Hilfe von Gl. 4 die Koeffizienten für die Thermoelement-Eichkurve. Diese Koeffizienten benötigen Sie, um die später im Versuch gemessenen Thermospannungen in Temperaturen umzurechnen.
- Hinweis:* Durch die drei Eichpunkte soll laut Gl. 4 ein Polynom 2.Ordnung gefittet werden. Wenn der Fit für den Koeffizienten $a < 10^{-5}$ ergibt, dann wählen Sie kein Polynom 2.Ordnung, sondern eines 1.Ordnung, also ein Gerade. Der quadratische Anteil ist vernachlässigbar.
- Messen Sie auch die Umgebungstemperatur, indem Sie eines der beiden Enden des Thermoelementes in die Luft halten. Rechnen Sie diese gemessene Thermospannung in eine Temperatur um und vergleichen Sie diese später mit Ihren Messwerten.

2.2 Bestimmung der Schmelzkurve

- Messen Sie bei konstanter Heizleistung die Thermospannung als Funktion der Zeit!
- Rechnen Sie mit Hilfe der Koeffizienten für die Thermoelement-Eichkurve die Thermospannungen in Temperaturen um!
- Zeichnen Sie die Temperatur-Zeit-Kurve $T(t)$!

2.3 Ermittlung der Wärmekapazität der Probe und des Wärmewiderstands

- Betrachten Sie das Erwärmen der festen Phase bei Ihrer Heizkurve $T(t)$. Ermitteln Sie hierfür zunächst die Zeitpunkte t_1 und t_2 . Da die Heizkurve keine Knicke wie in Abb. 1 aufweist, erschwert dies die Ermittlung der Zeitpunkte. Die Unsicherheiten Δt_1 und Δt_2 lassen sich aus den Krümmungsradien dieser Rundungen abschätzen. Wenn die Krümmungsradien unterschiedlich sind, so können auch Δt_1 und Δt_2 verschieden sein.
- Ermitteln Sie die Wärmekapazität der Probe im festen Zustand und den für die Verluste verantwortlichen Wärmewiderstand, indem Sie per Computer die theoretische Funktion an den Beginn der Temperatur-Zeit-Kurve anfitten (Gl. 11). Fitparameter sind bei Ihnen C_{tot} , der Wärmewiderstand sowie die Umgebungstemperatur.
- Die Umgebungstemperatur wurde bereits bei der Eichung des Thermoelements bestimmt. Überprüfen Sie, ob beide Werte zusammenpassen (samt Angabe von Unsicherheiten).
- Berechnen Sie dann aus der Wärmekapazität die spezifische Wärmekapazität des Eutektikums (samt Unsicherheit) unter Berücksichtigung der Wärmekapazität des Tiegels. Verwenden Sie dazu: $C_{\text{probe}} = C_{\text{tot}} - C_{\text{gefäß}}$. $C_{\text{gefäß}}$ lässt sich aus den Systemdaten (s. S. 8) berechnen.

2.4 Ermittlung der spezifischen Schmelzwärme

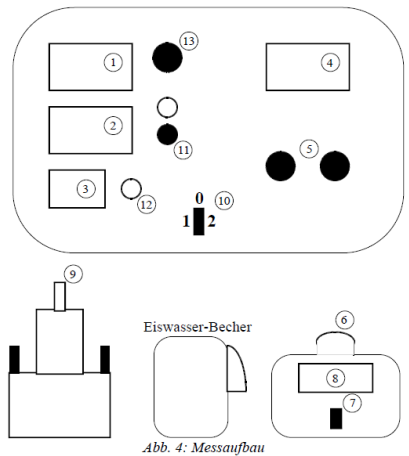
- Ermitteln Sie aus der Heizkurve Zeitpunkte t_1 und t_2 der Schmelzphase.
- Hinweis:* Wenn Ihre Heizkurve während der Schmelzphase nicht perfekt konstant ist, so mitteln Sie in diesem Abschnitt unter Verwendung von beispielsweise SciDavis. Somit erhalten Sie auch die Schmelztemperatur.
- Berechnen Sie nun aus der dem Diagramm entnommenen Schmelzdauer die spezifische Schmelzwärme des Materials (samt Unsicherheit). Verwenden Sie dazu Gl. 16.

2.5 Zusammenfassung

Schreiben Sie in einer Zusammenfassung von wenigen Sätzen, was wie gemessen und ausgewertet wurde und welche Werte dabei herauskamen (d.h. spezifische Wärmekapazität und spezifische Schmelzwärme samt Unsicherheiten).

3 Versuchsdurchführung

3.1 Versuchsaufbau

 <p>Abb. 2: Messaufbau</p> <p>Abb. 4: Messaufbau</p>	<ol style="list-style-type: none">1 Voltmeter für Heizspirale2 Amperemeter für Heizung (empfohlener Wert: ca. 1.8A)3 Zeitmessgerät4 Voltmeter für Thermospannung5 Thermoelement-Anschlussbuchsen6 Kalibrierheizung mit Bohrung für das Thermoelement7 Auswahlschalter für Kalibriertemperatur8 Temperaturanzeige der Kalibriereinheit9 Röhrchen zum Einführen des Thermoelementes in die Metallschmelze10 Schalter in Stellung "2" für Kalibrierung Schalter in Stellung "1" für Messung an der Schmelze11 LED-Anzeige für Übertemperatur12 Reset für Uhr13 Regler für Spannung bzw. Strom
---	--

3.2 Versuchsvorbereitungen

Zuerst müssen Sie überprüfen, ob Ihre Probe fest ist. Beachten Sie dabei folgende Sicherheitshinweise:

Hinweise zum Experiment **!! Gefahr !!**

Woodsches Metall enthält das giftige Cadmium. Lassen Sie deshalb das Material im Tiegel. Verschütten Sie niemals das flüssige Metall. Berühren Sie es nicht mit den Fingern!

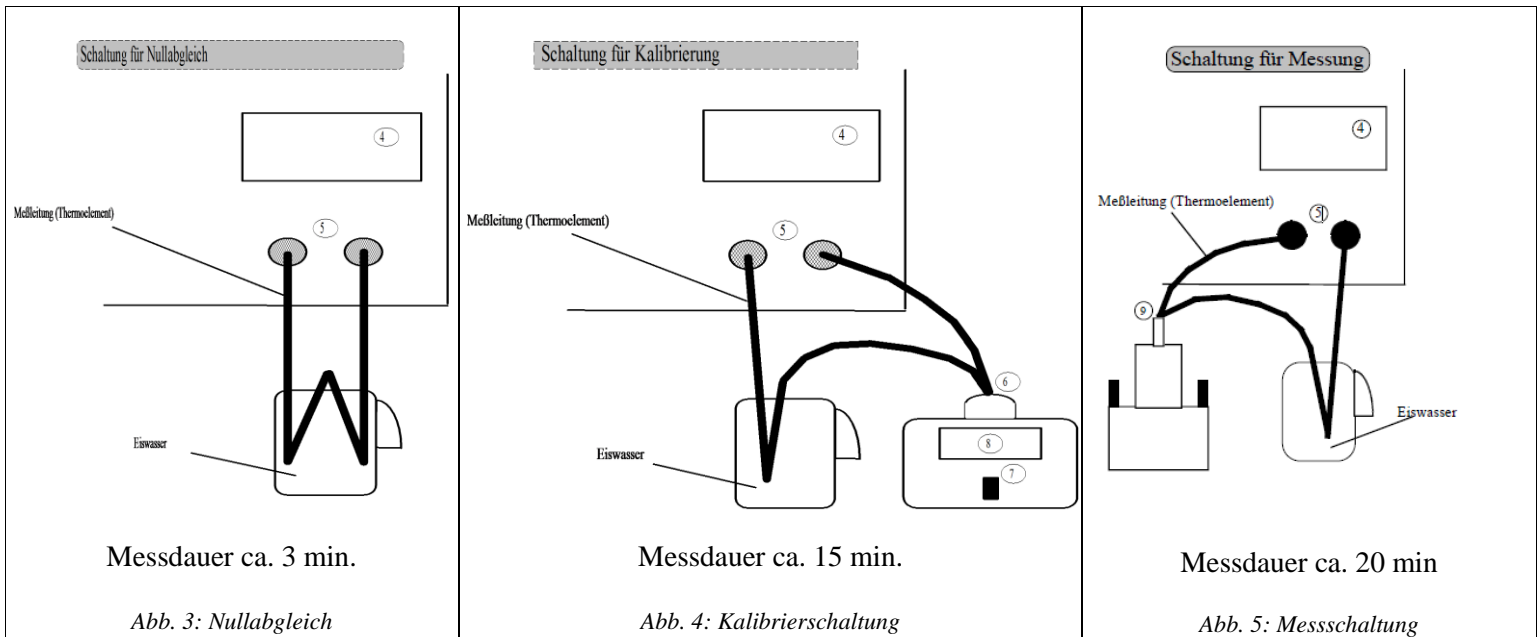
Führen Sie nun folgenden Vorversuch aus:

- Bringen Sie den roten Kippschalter in Stellung 0.
- Schalten Sie den Netzschalter des Gerätes an der Rückwand ein.
- Messen Sie zunächst die Probestemperatur mit dem Thermoelement gegen Luft.
- Zeigt die Thermospannung < 1 mV an, dann können Sie mit dem Experiment beginnen. Wenn nicht, dann müssen Sie die Probe durch eine kalte ersetzen. Nehmen Sie dazu die Wärmeschutzhaube ab und heben die Probe sehr **vorsichtig** senkrecht nach oben heraus.
- **Vorsicht:** Bei Thermospannungen > 2.0 mV ist die Probe noch flüssig!

3.3 Kalibrieren Thermoelement

Verwenden Sie als Temperaturen die Referenztemperatur (Eiswasser) und die beiden, die Sie an der temperaturstabilisierten Bohrung des Versuchsaufbaus einstellen können. Messen Sie die Thermospannung U_{th} beim Temperaturfixpunkt Eiswasser und den beiden festen Temperaturen des Kalibriergerätes.

- Füllen sie den Becher mit Eiswasser und warten Sie, bis sich unter gelegentlichem Umrühren ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat.
- Stellen Sie den roten Kippschalter in Position "2" und den schwarzen Kippschalter am Kalibriergerät in Stellung ϑ_1 (Abb. 4). Bis zum Erreichen der Temperatur ϑ_1 vergehen ca. 4 Minuten.
- In der Zwischenzeit prüfen Sie die Offsetspannung des Thermospannungsverstärkers (Abb. 3). Dazu müssen die Referenz- und Messstelle des Thermoelementes gleiche Temperatur haben. (Auch die Zu- und Ableitungen, sowie die Klemmstellen müssen gleiche Temperatur haben). Die Thermospannungsanzeige soll 0 mV betragen. Es gibt keine elektronische Abgleichmöglichkeit. Messen Sie 3 Minuten lang die Thermospannung und notieren Sie alle 50 s den Wert. Eine etwa vorhandene Offsetspannung wird der Konstanten c im Polynom zugeordnet, sie entspricht dem Nullpunkt im Spannungs-Temperatur-Diagramm.
- Wenn die Temperatur ϑ_1 konstant bleibt, schieben Sie ein Kontaktpaar des Thermoelementes durch die Bohrung in den Messingblock des Thermostaten und messen die Thermospannung. Wiederholen Sie diese Messung für die Temperatur ϑ_2 .



3.4 Messung Umgebungstemperatur

Messen Sie auch die Umgebungstemperatur, indem eines der beiden Enden des Thermoelementes in die Luft halten.

3.5 Messung Schmelzdiagramm

Die Probe erhält einen konstanten Wärmestrom durch eine Gleichstromheizung. Spannung und Strom sind an den Digitalanzeigen ablesbar. Die Heizwendel liegt direkt im Probenbehälter, somit wird die gesamte Leistung in den Probenbehälter eingetragen. Mit dem Einschalten des Stromes (Kippschalter in Stellung 1) misst eine Uhr die Zeit, während die Probe geheizt wird. Der Kippschalter in Stellung 0 unterbricht den Strom und die Zeitmessung (Zeit-Reset mit rotem Taster neben dem Zeitzähler).

- Wählen Sie die Messschaltung nach Abb. 5.
- Schalten Sie die Heizung ein und stellen den Strom auf 1.8 A ein!
- Heizen Sie nicht höher als etwa 110°C. Dann ist die Thermospannung U_{th} etwa 4.0mV.
- Lesen Sie die Temperatur in regelmäßigen Abständen (30 s) ab. Eine Uhr ist am Versuchsaufbau vorhanden. Sie lässt sich mit dem roten Taster auf null stellen und läuft nur dann, wenn auch die Heizung eingeschaltet ist.
- Der Schmelzvorgang kann 20 Minuten dauern!
- Wenn die Sicherung der Heizelektronik den Heizstrom früher ausschaltet, ist das Experiment beendet.

6 Systemdaten

Probe: Woodsches Metall (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd)

Masse der Probe: \Rightarrow abwägen

Masse des Probentiegels: $(48.8 \pm 0.2)g$

spez. Wärmekapazität des
Tiegelmaterials: $0.48 \frac{J}{gK}$

Thermoelement: Nickelchrom-Konstantan

Eingangswiderstand des
Thermospannungsmessverstärkers: 10 kOhm

Linearität der Messgeräte: $1\% \pm 1$ Digit

Uhrzeit: $0,01\% \pm 1$ Digit

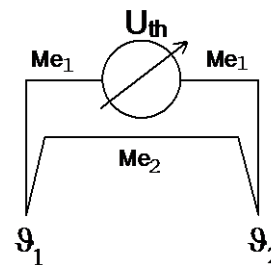
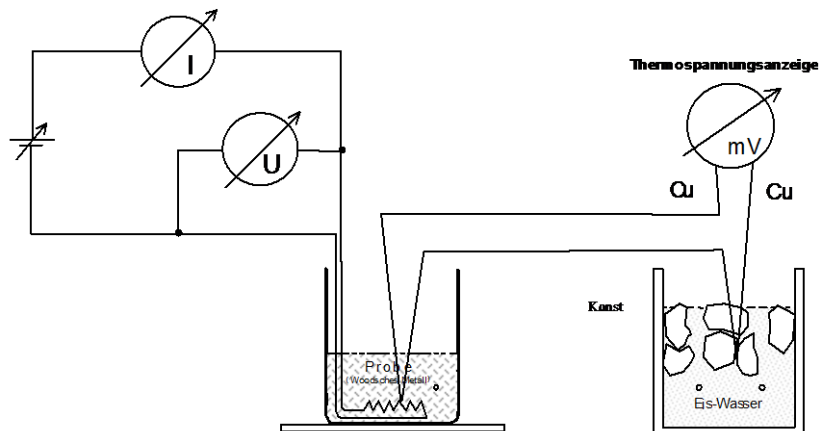


Abb. 6: Gesamtschaltbild und Prinzipschaltung des Thermoelementes