

Versuch W01: Wärmekapazität von Metallen	
Physik, Studentenfassung(10000) vom 7. Februar 2022	
Gruppe/Versuchs-Nr.: /	Datum:
Name 1:	Name 2:
Note Testat:	Note Testat:
Note Protokoll:	Betreuer:

• **Versuchsziel**

Kalibrierung eines Temperatursensors und Bestimmung der Molwärmern von Metallen mit einem Mischkalorimeter

• **Themen zur Vorbereitung**

Temperatur und ihre Messung, Temperaturskalen, Gleichverteilungssatz, Widerstandsthermometer, Heißleiter, Kaltleiter, Hauptsätze der Thermodynamik, Wärmekapazität, spezifische Wärmekapazität, Molwärme, Energiebilanz im Mischkalorimeter

• **Messaufgaben**

1. Messen Sie den elektrischen Widerstand $R(T)$ eines Temperatursensors bei der Schmelztemperatur $T_0 \approx 273 \text{ K}$ von Wassereis und der Siedetemperatur $T_1 \approx 373 \text{ K}$ von Wasser.

Messen Sie weiterhin bei Zimmertemperatur ϑ_Z mit einem Flüssigkeitsthermometer sowie den Widerstand R_Z bei Zimmertemperatur.

Hinweis: Die Siedetemperatur T_1 ist vom Luftdruck abhängig. Eine Tabelle hierzu findet sich auf S.14.

2. Messen Sie die Massen m_{Al} und m_{Cu} der beiden Metallkörper aus Aluminium bzw. Kupfer.
3. Messen Sie die in den Gleichungen (16) und (23) (S. 10) vorkommenden Größen, die Massen $m_{\text{Kal,w}}$ und $m_{\text{Kal,w,k}}$ sowie die vier Widerstände R_k , R_w , R_m und R_m^* des Temperatursensors. Wiederholen Sie die Messungen unabhängig voneinander 3-mal für einen jeden der beiden Metallkörper.

Hinweise:

(i) Die Vorgehensweise ist im Abschnitt 2.1 (S. 8) beschrieben.

(ii) Beachten Sie die im Abschnitt 2.4 (S. 11) gegebenen Hinweise.

(iii) Zeichnen Sie die Messwerte in der im Anhang (S. 15) gegebenen Tabelle auf.

• **Sicherheitshinweise**

Es besteht Verbrühungsgefahr mit heißem Wasser. Lassen Sie die Metallkörper nicht auf Ihre Füße, den Tisch oder in das Abflussbecken fallen.

• **Auswertung**

1. Ermitteln Sie aus den Messwerten T_0 und T_1 sowie $R_0 = R(T_0)$ und $R_1 = R(T_1)$ der Messaufgabe 1 den Temperaturkoeffizient α zur Kalibrierung des Temperatursensors nach Gl. (4). Schätzen Sie seine Ungenauigkeit $\Delta\alpha$ ab.

Tragen Sie die beiden Kalibrierpunkte in einem Diagramm T über R ein.

2. Bestimmen Sie nach Gl. (6) die Zimmertemperatur $T_Z = T(R_Z)$ aus dem gemessenen Widerstand R_Z .
Tragen Sie den Punkt (R_Z, T_Z) in das Diagramm T über R ein.
Vergleichen Sie diesen mit dem Messwert ϑ_Z des Flüssigkeitsthermometers.
3. Berechnen Sie aus den Messwerten zu den Messaufgaben 2 und 3 die Wärmekapazitäten der beiden Metallkörper nach den Gln. (23) und (16) (S. 10).
4. Berechnen Sie für eine jede der 6 Messreihe die relativen Empfindlichkeiten E_k, E_m^*, E_m, E_w , nach (27), (28), (29), (30) und daraus nach (31) die relative Ungenauigkeit $\Delta C_{\text{Met}}/C_{\text{Met}}$ der Wärmekapazitäten C_{Al} und C_{Cu} der Metallkörper.
Tragen Sie die Werte in die Tabelle auf S. 15 ein.
5. Geben Sie die Mittelwerte $\overline{C_{\text{Al}}}$ und $\overline{C_{\text{Cu}}}$ aus den jeweils drei Messwerten für C_{Al} und C_{Cu} an. Berechnen Sie daraus die spezifischen Wärmen und die Molwärmen für Aluminium und Kupfer. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse zu den Molwärmen mit den theoretischen Erwartungen (Abb. 3, S. 8), unter Berücksichtigung der Messungenauigkeiten.

Aufgaben zur Vorbereitung

1. Welche molaren Wärmekapazitäten $C_{m,v}$ und $C_{m,p}$ hat ein ideales einatomiges Gas?
2. Eisen hat bei Zimmertemperatur die spezifische Wärmekapazität $c_{\text{Fe}} \approx 0,46 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Wie groß ist seine Molwärme?
3. In einem Dewar-Gefäß befinde sich ein Bleikörper der Masse $m_{\text{Pb}} = 1 \text{ kg}$ in einem Wasserbad der Masse $m_1 = 500 \text{ g}$ bei der Temperatur $\vartheta_1 = 90 \text{ }^\circ\text{C}$. Nach Zugabe von $m_2 = 500 \text{ g}$ Wasser der Temperatur $\vartheta_2 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich die Mischtemperatur $\vartheta_m = 60,9 \text{ }^\circ\text{C}$. (Die Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes sei vernachlässigbar.) Wie groß sind die spezifische Wärmekapazität und die Molwärme von Blei?

1 Grundlagen

1.1 Temperatur und Wärme

Die Temperatur T ist eine physikalische Basisgröße im *Internationalen Einheitensystem* (SI).¹⁾ Sie wird u.a. in der Einheit Kelvin gemessen,

$$[T] = \text{K} .$$

Die Temperatur beschreibt den Makrozustand eines Vielteilchensystems im thermischen Gleichgewicht. Weitere Zustandsgrößen sind z. B. der Druck p , das Volumen V , die dielektrische Polarisation und die Magnetisierung. Auch Funktionen dieser sind *Zustandsgrößen*. Die Temperatur ist ebenso wie z. B. der Druck eine *intensive* Zustandsgröße, d.h., ihr Wert ändert sich nicht, wenn man nur einen (noch makroskopischen) Teil des Gesamtsystems betrachtet.

Das Gleichgewicht eines Vielteilchensystems kann durch Wechselwirkung mit der Umgebung gestört werden. So kann z. B. das Wasser in einem Kocher mit einer Heizspirale erwärmt werden. Dadurch wird Wärmeenergie in das Wasser eingebracht. In unmittelbarer Nähe der Heizspirale wird das Wasser zunächst wärmer sein. Das gesamte Wasser ist dann nicht mehr im thermischen Gleichgewicht. Schaltet man jedoch die Wärmezufuhr aus, so strebt das System mit voranschreitender Zeit wiederum einem Gleichgewicht entgegen, nun aber bei einer höheren Temperatur. Der thermodynamische Zustand hat sich somit verändert. Befindet sich ein Vielteilchensystem nicht im thermischen Gleichgewicht, so finden diese Begriffe Verwendung für hinreichend kleine aber noch makroskopische Teilsysteme, die ihrerseits wenigstens näherungsweise im thermischen Gleichgewicht sind. Solche Situationen treten z. B. bei Wärmeleitvorgängen auf.

In der mikrophysikalischen Deutung ist die Temperatur ein Maß für die *mittlere kinetische und potentielle Energie der ungeordneten mikroskopischen Bewegung eines Teilchens*. Die *thermische Energie* einer Stoffmenge (auch *Wärmeenergie* oder kurz *Wärme* genannt) ist die Summe dieser Energien aller Teilchen. Sie ist Teil der inneren Energie der Stoffmenge.

Beispielsweise stellt man sich ein ideales Gas als eine Ansammlung von Punkten der Masse m vor, zwischen

¹⁾ Franz.: *Système International d'Unités*, abgekürzt in allen Sprachen als SI. Es wäre folglich ein Pleonasmus, wenn man vom „SI-System“ spräche.

denen keine weitreichenden Wechselwirkungen auftreten. Die Gasteilchen können sich nur vollkommen elastisch stoßen, so dass ein einzelnes Teilchen eine zeitlich veränderliche Translationsgeschwindigkeit $\boldsymbol{v}(t)$ hat. Im thermischen Gleichgewicht ist jedoch das Geschwindigkeitsquadrat im zeitlichen Mittel,

$$\overline{v^2} = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{t} \int_0^t v^2(t^*) dt^* ,$$

für ein jedes Teilchen gleich groß. Hierin bezeichnet $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ das Skalarprodukt des Geschwindigkeitsvektors \boldsymbol{v} mit sich selbst. Folglich ist auch die mittlere kinetische Energie

$$\begin{aligned} \overline{E_{\text{kin}}} &= \frac{m}{2} \cdot \overline{v^2} = \frac{m}{2} \cdot (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) \\ &= \overline{E_{\text{kin},x}} + \overline{E_{\text{kin},y}} + \overline{E_{\text{kin},z}} \end{aligned}$$

für alle Teilchen gleich groß. Die Bewegung kann in drei Raumrichtungen erfolgen, weshalb man hier von drei Freiheitsgraden f der Translation spricht, $f = 3$. Für ein vollkommen abgeschlossenes Gas sind alle drei Raumrichtungen gleichwertig, deshalb verteilt sich im thermischen Gleichgewicht die mittlere Energie *gleichmäßig auf die Richtungen*,

$$\overline{E_{\text{kin},x}} = \overline{E_{\text{kin},y}} = \overline{E_{\text{kin},z}} .$$

Man setzt nun die mittlere kinetische Energie in einer Richtung als proportional zur Temperatur, wobei man als Proportionalitätskonstante den halben Wert der Boltzmann-Konstante²⁾

$$k \equiv 1,380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

wählt. Jedem Freiheitsgrad wird also die Energie $kT/2$ zugeordnet. Dies wird mit dem sogenannten *Gleichverteilungssatz*, auch *Äquipartitionstheorem* genannt, zum Ausdruck gebracht, wonach im thermischen Gleichgewicht auf einen jeden Freiheitsgrad die mittlere Energie $kT/2$ pro Teilchen entfällt. Somit folgt schließlich für die Temperatur eines idealen Gases (drei Freiheitsgrade),

$$T = \frac{2}{3k} \overline{E_{\text{kin}}} .$$

Die Temperatur ist eine intensive Zustandsgröße, denn $\overline{E_{\text{kin}}}$ bezieht sich auf nur ein Teilchen.³⁾

²⁾ Im neuen Internationalen Einheitensystem, das am 20. Mai 2019 in Kraft trat, ist die Boltzmann-Konstante auf einen exakten Wert festgelegt.

³⁾ Es ist zu beachten, dass die Temperatur ein Maß für die Energie nur des unregelmäßigen Anteils der Gesamtbewegung des Teilchensystems ist. Für die Translationsenergie bedeutet dies Folgendes: Ist $\boldsymbol{v}_n(t)$ der Geschwindigkeitsvektor des n -ten

Bestehen die Gas- oder Flüssigkeitsteilchen jedoch aus Molekülen, so haben diese ein von null verschiedenes Trägheitsmoment und können somit auch Rotationsenergie aufnehmen. Darüber hinaus können die Atome oder Atomgruppen eines Moleküls gegeneinander schwingen und somit Schwingungsenergie speichern. Mit all diesen möglichen Energieformen erhöht sich die Anzahl der Freiheitsgrade. Beispielsweise hat das Sauerstoffmolekül O_2 eine Hantelform, mit zwei wesentlich von null verschiedenen Hauptträgheitsmomenten. Dies erhöht den Freiheitsgrad um 2, weil die Moleküle nun auch Rotationsenergie entsprechend den beiden Hauptträgheitsachsen aufnehmen können, bezüglich derer die Trägheitsmomente wesentlich von null verschieden sind.

Atome in einem Kristall, z. B. einem Metall, können sich nicht über makroskopische Weglängen aus ihrer Gitterruheposition wegbewegen. Sie sind in einem bestimmten Gitter fest angeordnet. Im Kraftfeld zu ihren Gitternachbarn können sie jedoch auch Schwingungsenergie aufnehmen. Für diese kinetische Energie eines Teilchens und die zugehörigen potentiellen Energien in den entsprechenden mikroskopischen Kraftfeldern ist die Temperatur ein Maß. Entsprechend den drei Raumrichtungen und der Anrechnung von je einem Freiheitsgrad für die kinetische und die potentielle Energie erhält man den Freiheitsgrad $f = 6$. Dies gilt jedoch nur in Nähe der Raumtemperatur.

Im Allgemeinen ist die Anzahl der Freiheitsgrade eines Stoffes selbst von der Temperatur abhängig. Sind gewisse Freiheitsgrade bei hinreichend niedrigen Temperaturen nicht wirksam, so nennt man diese „eingefroren“. Beispielsweise sind die Freiheitsgrade der Translation von flüssigen Wasser im Eis eingefroren. Allerdings gibt es hier Freiheitsgrade der Gitterschwingung.

Teilchens zur Zeit t , so muss für die Summe aller Teilchengeschwindigkeiten zu jedem Zeitpunkt $\mathbf{v} = \sum_n \mathbf{v}_n(t) = 0$ gelten. Dies möge auch für beliebige makroskopische Teilsysteme gelten, so dass also z. B. eine makroskopische Expansion vom Zentrum in alle Richtungen ausgeschlossen ist. Dann ruht das Gesamtsystem. Ist dies nicht erfüllt, driftet es mit der makroskopischen Translationsgeschwindigkeit \mathbf{v} und hat die makroskopische Translationsenergie $m_g v^2/2$, wenn m_g die Gesamtmasse aller Teilchen bezeichnet. Der unregelmäßige Anteil der Geschwindigkeit ist dann $\mathbf{v}_n^*(t) = \mathbf{v} - \mathbf{v}_n(t)$, für den nun wieder $\sum_n \mathbf{v}_n^*(t) = 0$ gilt. Die Temperatur ist jedoch unabhängig von einer möglichen Driftgeschwindigkeit \mathbf{v} . Bei der makroskopischen Rotation gilt eine vollkommen analoge Betrachtung für die entsprechenden Rotationsgeschwindigkeiten. Anschaulich lässt sich all dies wie folgt zusammenfassen: *Ein Apfel wird nicht wärmer, wenn man ihn im anfahrenen Zug isst.*

1.2 Nullter Hauptsatz der Thermodynamik — Temperatur

Wenn die Teilchen zweier (makroskopischer) Vielteilchensysteme S_1 und S_2 miteinander wechselwirken können, dann stellt sich über lange Zeit ein Gleichgewicht in dem Sinne ein, dass sich die Temperaturen der beiden Teilsysteme angleichen, $T_1 = T_2$. Man nennt dies *thermisches Gleichgewicht*. Würde ein drittes System S_3 hinzukommen, und stünde dieses auch mit S_2 im Gleichgewicht, so folgt, dass auch S_1 und S_3 im Gleichgewicht sind und alle drei Temperaturen gleich sind, $T_1 = T_2 = T_3$. Diesen Sachverhalt fasst man wie folgt zusammen,

0. Hauptsatz: *Stehen zwei Vielteilchensysteme im thermischen Gleichgewicht, so haben sie die gleiche Temperatur.*

1.3 Erster Hauptsatz der Thermodynamik — Energie

Wird einem Vielteilchensystem Wärmeenergie δQ zugeführt, so wird diese im Allgemeinen nicht vollständig in kinetische Energie der Teilchen umgewandelt. Die Wärmeenergie trägt somit nicht ausschließlich zur Temperaturänderung bei. So kann die Wärmeenergie beispielsweise auch dazu beitragen, dass chemische Bindungen verändert werden. Es könnten auch Elektronen in der Hülle von Atomen auf höhere Energieniveaus gehoben werden oder kernphysikalische Umwandlungen erfolgen, welche jede für sich eine Energieaufnahme oder Abgabe erfordern. All diese Energieformen, einschließlich der oben erwähnten kinetischen Teilchenenergien, fasst man unter dem Begriff *innere Energie* U zusammen. Eine Wärmezufuhr δQ führt im Allgemeinen zu einer Änderung dU der inneren Energie. In diesem Sinne ist also die Temperaturänderung dT allein *kein* Maß für die Änderung von U .

Die zugeführte Wärmeenergie δQ kann jedoch im Allgemeinen auch nicht mit dU gleichgesetzt werden. Denkt man sich beispielsweise ein Gasvolumen V in einem Zylinderkolben der Querschnittsfläche A eingesperrt. Die gesamte Anordnung befinde sich in Luft, mit dem (äußeren) Luftdruck p . Dehnt sich nun das Gas bei Wärmezufuhr aus, so würde der Kolben um die Wegstrecke $\delta V/A$ verschoben werden, wenn man fordert, dass der Druck des Gases im Kolben gleich p

ist. δV bezeichnet die Volumenänderung. Auf die Kolbenfläche wirkt dann die Kraft $F = pA$. Die gegen den äußeren Luftdruck geleistete Arbeit ist folglich $F \cdot \delta V/A = p \cdot \delta V$. Die Arbeit, welche im Allgemeinen zu leisten ist, damit sich bei dieser Ausdehnung der mittlere Teilchenabstand ändert, ist hierbei Bestandteil von dU .

Die Größe $p \cdot \delta V$ ist folglich der Anteil von δQ , welcher nicht zur Änderung der inneren Energie beiträgt. Die Energiebilanz kann somit wie folgt zusammengefasst werden, $\delta Q = dU - p \cdot \delta V$. Setzt man hier allgemeiner δW für die geleistete Arbeit so folgt,

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

Dies ist Ausdruck der Energieerhaltung im Gesamtsystem,

1. Hauptsatz: *Ein abgeschlossenes System besitzt eine innere Energie U , deren Änderung nur möglich ist durch Wärmeaustausch mit der Umgebung oder indem das System Arbeit leistet.*

Auf die geleistete Arbeit δW bezogen, kann man diesen Satz auch anders formulieren. Denkt man sich das Vielteilchensystem als eine Maschine, die Arbeit δW verrichtet, also zum Beispiel Grundwasser in einen Wasserturm pumpt. Die dafür nötige Energie δW muss die Maschine aus ihrer inneren Energie schöpfen, etwa einem Energievorrat in Form von Elektroenergie. Ist der Energievorrat der Maschine endlich, würde sie ihre Arbeit nach einer bestimmten Zeit einstellen müssen. Sie kann nur dann beliebig lange arbeiten, wenn ein zu δW äquivalenter Energiebetrag der Maschine fortlaufend zugeführt wird, möglicherweise als Wärmeenergie δQ , welche die Maschine umsetzt in mechanische Arbeit. Damit kann der obige Satz auch wie folgt formuliert werden,

Es gibt keine Maschine, die kontinuierlich oder periodisch Arbeit verrichtet, ohne hierfür einen äquivalenten Energiebetrag aus der Umgebung zu beziehen.

Eine solche fiktive Maschine nennt man auch *perpetuum mobile 1. Art*.

1.4 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik — Entropie

Kommen zwei von der Umgebung isolierte Körper oder Stoffe unterschiedlicher Temperatur in Kontakt, so dass sie untereinander Wärme austauschen können, dann geht pro Zeiteinheit mehr Wärmeenergie von wärmeren in den kälteren Teil über als umgekehrt. Langfristig gleichen sich die Temperaturen an. Dieser Vorgang des Temperatenausgleichs könnte nur unter Leistung von Arbeit rückgängig gemacht werden. Insbesondere kann es keine Maschine geben, die Arbeit leistet, indem sie allein einem homogen temperierten Wärmereservoir Wärme entzieht.⁴⁾

Letztlich verbirgt sich hinter diesem Gesetz, dass es extrem unwahrscheinlich ist, dass sich ein isoliertes System wie zum Beispiel zunächst homogen temperiertes Wasser in einem Kalorimeter derart entmischt, dass sich in der einen Hälfte eine höhere Temperatur als in der anderen Hälfte einstellt. Haben jedoch die beiden Teile zunächst unterschiedliche Temperaturen T_1 bzw. $T_2 > T_1$ haben, dann geht beim Temperatenausgleich eine bestimmte Wärmemenge δQ vom wärmeren auf den kälteren Teil über. Bezieht man diese Wärmemenge auf die jeweiligen Temperaturen, so gilt $\delta Q/T_1 > \delta Q/T_2$. Die Größe $dS \equiv \delta Q/T$ wird nach Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822–1888) *Entropieänderung* genannt. Sie ist bei Wärmezufuhr positiv, bei Wärmeabfuhr negativ. Die *Entropie* S ist eine extensive Zustandsgröße. Die Änderung der Entropie des gesamten Systems ist dann in unserem Beispiel,

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q}{T_1} - \frac{\delta Q}{T_2} > 0 .$$

Beim Temperatenausgleich erhöht sich also die Entro-

⁴⁾ Beispielsweise muss einem Kühlschrank immer wieder Elektroenergie zugeführt werden, damit er sein Inneres auf einer niedrigeren Temperatur als die Umgebung hält. Stellt man die Stromzufuhr ab, so gleicht sich die Temperatur des Inneren infolge der niemals vollständigen Wärmeisolierung der Umgebungstemperatur asymptotisch an. Die Elektroenergie wird hier genutzt, um einen Kompressor für das Kältemittel zu betreiben. Bei der Kompression erwärmt sich das Kältemittel, diese Wärme wird über Kühlrippen an die Umgebung abgegeben. Sodann wird das Kältemittel quasi adiabatisch entspannt, wobei es sich abkühlt und somit für Kühlung des Inneren sorgt. Dies ist das Prinzip einer Wärmepumpe. Letztlich wird hier die (hochwertige) Elektroenergie vollständig in Wärmeenergie gewandelt, welche in die Umgebung gelangt. Die entsprechende Leistung (Elektroenergie pro Zeiteinheit) entspricht gerade der Wärmemenge, die infolge der nicht idealen Isolierung pro Zeiteinheit von der Umgebung in das Innere geleitet wird sowie den Wärmeeinträgen infolge der Schranköffnungen und des Hineinstellens warmer Gegenstände bzw. Lebensmittel.

pie des gesamten Systems.

Im zweiten Hauptsatz der Wärmelehre wird dies wie folgt formuliert,⁵⁾

2. Hauptsatz: *Natürliche Vorgänge laufen in abgeschlossenen Vielteilchensystemen immer nur so ab, dass sich die Entropie des Systems nicht verringert.*

Im thermischen Gleichgewicht ist die Entropie maximal und konstant. Die Entropie ist ein Maß für die *Unordnung* der Teilchenbewegung. Sollen sich in einem bestimmten System Strukturen (thermische Nichtgleichgewichte) bilden, so muss das System über seine Grenzen hinweg in die Umgebung im zeitlichen Mittel mehr Entropie exportieren, als es intern Entropie produziert.⁶⁾

1.5 Absolute Temperaturskala

Mit der sogenannten *absoluten Temperaturskala* wird die Temperatur T in der nach William Thomson Kelvin (1824–1907) benannten Einheit K gemessen,

$$1 \text{ K} = \frac{T_{\text{tripel}}}{273,16} ,$$

⁵⁾ Tatsächlich wird der Begriff der Entropie noch viel allgemeiner gebraucht, als nur auf das Phänomen des Temperaturausgleichs bezogen. Vereinfachend bedeutet eine Erhöhung der Entropie eines abgeschlossenen Vielteilchensystems immer das selbständige Streben hin zu einem weniger geordneten Zustand, also zur *Unordnung*. Dies legt letztlich eine Richtung der Zeit fest, den *thermodynamischen Zeitpfeil*. Dafür gibt es viele anschauliche Beispiele: (i) Die Milch im Kaffee verteilt sich von alleine gleichmäßig. Entmischungen kommen praktisch nicht vor, es sei denn, von außen würde geeignet eingegriffen. (ii) Ein zunächst ruhender Ball (in unserem Gravitationsfeld) würde niemals selbständig nach oben springen und die dazu nötige Energie aus seiner Wärmeenergie beziehen. Umgekehrt wandelt ein prellender Ball letztlich seine potentielle bzw. kinetische Energie in Wärmeenergie.

Mit dem 2. Hauptsatz werden unterschiedliche Qualitäten der Energie festgelegt. Mechanische Energie wie etwa Rotations- oder Translationsenergie eines starren Körpers (z. B. Automobils) kann vollständig in Wärmeenergie gewandelt werden, die Umkehrung ist jedoch nicht möglich. Folglich sind die mechanischen Energieformen für technische Zwecke als hochwertiger anzusehen.

⁶⁾ Dies trifft selbst für Lebewesen zu. So nutzen z. B. grüne Pflanzen hochwertige Sonnenenergie zum Aufbau von Blättern und Holz. Die entsprechende chemische Bindungsenergie wird beim Verbrennen als Wärmeenergie frei. Gleichwarme Lebewesen wie der Mensch beziehen die hochwertige Energie aus der Nahrung, um ihren Organismus aufzubauen bzw. zu erhalten.

mit der Temperatur T_{tripel} am *Tripelpunkt* von Wasser.

Am Tripelpunkt des Wassers liegt eine gewisse Wassermasse m in seinen drei Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig gleichzeitig vor. Für die entsprechenden Massen gilt $m = m_{\text{fest}} + m_{\text{fl}} + m_{\text{gas}}$. Ist diese Wassermasse abgeschlossen (kein Stoff oder Energieaustausch mit der Umgebung), so ändern sich diese Teilmassen nicht, obgleich einzelne Moleküle zwischen den Teilmassen wechseln. Schmelzen, Verdunsten, Sublimation, Kondensation, Gefrieren und Resublimation finden also für geringe Teilmengen ständig statt, allerdings in einem ausgewogenen Verhältnis. Der Tripelpunkt ist somit ein experimentell wohl nachvollziehbarer Zustand. Er lässt sich durch Regelung des Druckes p und der Zu- oder Abfuhr von Wärmeenergie (Temperaturänderung) einstellen. Die Temperatur am Tripelpunkt wird mit der absoluten Temperaturskala auf den Wert

$$T_{\text{tripel}} \equiv 273,16 \text{ K}$$

festgelegt. Für den entsprechenden Druck findet man den Wert $p_{\text{tripel}} = 611,657(10) \text{ Pa}$.⁷⁾

Der Tripeldruck p_{tripel} beträgt nur etwa 6‰ vom sogenannten *Normaldruck*,

$$p_{\text{N}} \equiv 101\,325 \text{ Pa} = 1013,25 \text{ hPa} , \quad (2)$$

um welchen unser alltäglicher Luftdruck geringfügig schwankt.⁸⁾ Für Drücke $p < p_{\text{tripel}}$ kann Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur nur entweder fest oder gasförmig sein.

⁷⁾ Je nach Isotopenzusammensetzung des Wassers H_2O schwankt die Tripelpunkttemperatur um mehrere $100 \mu\text{K}$. Bei ihrer präzisen Festlegung wird deshalb auch die Isotopenzusammensetzung angegeben. Das sind im sogenannten *Vienna Standard Mean Ocean Water* vor allem die relativen Anteile der Isotope ${}^2_1\text{H}$ zu ${}^1_1\text{H}$ von $1/6420$, ${}^{18}_8\text{O}$ zu ${}^{16}_8\text{O}$ von $1/498,7$ und ${}^{17}_8\text{O}$ zu ${}^{16}_8\text{O}$ von $1/2632$.

⁸⁾ Die Luftdruckschwankungen haben verschiedene Ursachen. So gibt es den 12-stündigen (semicircadianen) Rhythmus mit den Maxima gegen 10 und 22 Uhr als Folge von Temperaturschwankungen. Die Druckschwankungen liegen in mittleren Breiten bei 100 Pa . Sie werden überlagert durch zumeist viel größere dynamische Schwankungen infolge des Wettergeschehens. Im Jahresgang schwankt der Luftdruck üblicherweise im Bereich $(960 \dots 1050) \text{ hPa}$. Einer der höchsten jemals in Deutschland gemessenen Luftdrücke von $1060,8 \text{ hPa}$ wurde 1907 in Greifswald gemessen, und mit $954,4 \text{ hPa}$ einer der niedrigsten 1983 in Emden.

1.6 Celsius–Temperaturskala

Als Formelzeichen für die nach Anders Celsius (1701–1744) benannte Temperaturskala verwendet man das ϑ . Die Celsius–Temperaturskala bezieht sich auf die Fixtemperaturen $\vartheta_0 = 0\text{ °C}$ und $\vartheta_1 = 100\text{ °C}$ am Gefrier– bzw. Siedepunkt von Wasser, jeweils bei Normaldruck (2). Zwischentemperaturen werden festgelegt, indem man den Längenmaßstab eines Flüssigkeitsthermometers, das mit Quecksilber gefüllt ist, zwischen den Längenmarken bei den beiden Fixtemperaturen in 100 gleich lange Abschnitte aufteilt.

Flüssigkeitsthermometer nutzen die Volumenvergrößerung bei Temperaturerhöhung. Diese Volumenzunahme verläuft jedoch niemals ideal linear mit der absoluten Temperatur. Die Celsius–Skala vernachlässigt jedoch diese Nichtlinearitäten. Darüber hinaus hatte man bei der später festgelegten absoluten Temperaturskala darauf geachtet, dass gleiche Temperaturdifferenzen zwischen zwei Zuständen in der Kelvin– und Celsius–Skala die gleiche Maßzahl haben. Es gilt also,

$$\frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\text{°C}} = \frac{T_1 - T_0}{\text{K}} .$$

Folglich ist es bei der Angabe von Temperaturdifferenzen gleich, ob man diese in Einheiten von °C oder K angibt, zu bevorzugen ist jedoch Letztere.

Wie bereits erwähnt, bezieht sich die Kelvin–Skala auf den Tripelpunkt von Wasser, für welchen der Wert $T_{\text{tripel}} = 273,16\text{ K}$ festgelegt wurde. Der zugehörige Druck am Tripelpunkt liegt deutlich unterhalb des Normaldrucks, auf welchen sich die Celsius–Skala bezieht. Da sich die Schmelztemperatur von Wasser ausgehend vom Tripelpunkt bei zunehmenden Druck etwas erniedrigt, fallen die Temperaturen $T = 273,16\text{ K}$ und $\vartheta = 0\text{ °C}$ nicht exakt zusammen, vielmehr gilt,

$$\frac{T}{\text{K}} = 273,15 + \frac{\vartheta}{\text{°C}} .$$

Am Gefrierpunkt von Wasser bei Normaldruck gelten somit in der Celsius–Skala $\vartheta_0 = 0\text{ °C}$ und in der Kelvin–Skala $T_0 = 273,15\text{ K}$.

1.7 Widerstandsthermometer

Der spezifische elektrische Widerstand vieler Stoffe hängt monoton von der Temperatur ab. Metalle sind beispielsweise *Kaltleiter*. Deren Widerstand wächst monoton mit steigender Temperatur, weil dann die

Beweglichkeit der Elektronen (elektrische Ladungsträger) infolge der stärkeren Schwingungen des Metallgitters geringer wird. Für einen technischen Widerstand R , z. B. einen Metalldraht oder Halbleiter, findet man einen nahezu linearen Anstieg zwischen zwei Temperaturen T_0 und $T_1 = T_0 + \Delta T$, sofern die Temperaturdifferenz ΔT hinreichend klein ist. Dies rechtfertigt den Ansatz

$$R(T_0 + \Delta T) = R(T_0) + b \cdot \Delta T .$$

Setzt man $R_0 \equiv R(T_0)$, $R_1 \equiv R(T_1)$ und $\alpha \equiv b/R_0$, so kann man auch wie folgt schreiben,

$$R_1 = R_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) . \quad (3)$$

Darin nennt man α *Temperaturkoeffizient*, mit der Einheit $[\alpha] = \text{K}^{-1}$. Kennt man R_0 und R_1 sowie die zugehörigen Temperaturen T_0 und T_1 , dann folgt

$$\alpha = \frac{R_1 - R_0}{R_0} \cdot \frac{1}{T_1 - T_0} \quad (4)$$

Kennt man andererseits R_0 , T_0 , den Temperaturkoeffizient α sowie den Widerstand $R(T)$ bei einer Temperatur T , so erhält man diese Temperatur aus,

$$T = T_0 + \frac{R(T) - R_0}{\alpha R_0} \quad (5)$$

Diese Formel gilt für beliebige lineare Temperaturskalen wie die Kelvin– und Celsius–Skala, oder auch die Fahrenheit–Skala.⁹⁾ Verwendet man die Celsius–Skala und setzt man $\vartheta_0 = 0\text{ °C}$, so folgt,

$$\vartheta = \frac{R(\vartheta) - R_0}{\alpha R_0} \quad (6)$$

Die Einheit von α ist dann $[\alpha] = 1/\text{°C}$.

⁹⁾ Daniel Gabriel Fahrenheit (1686–1736) führte die nach ihm benannte Temperaturskala T_F mit dem Nullpunkt $0\text{ °F} = -17,8\text{ °C}$ ein. Experimentell erzeugte er diese Temperatur mit einer Kältemischung aus Wassereis und Salz. Als einen weiteren (oberen) Fixpunkt wählte er die Körpertemperatur 37 °C eines gesunden Menschen, für welche er 96 °F festlegte.

Heutzutage ist eine leicht modifizierte Fahrenheit–Skala in den USA und einigen anderen anglophonen Ländern im alltäglichen Gebrauch. Dabei gilt, $T_F/\text{°F} \approx 32 + 1,8 \cdot \vartheta/\text{°C}$, insbesondere also $32\text{ °F} = 0\text{ °C}$ und $98,6\text{ °F} = 37\text{ °C}$.

1.8 Kalibriertemperaturen

Zur Kalibrierung eines Widerstandthermometers im Temperaturbereich von $(0 \dots 100) \text{ }^\circ\text{C}$ kann man dieses in flüssiges Wasser bei zwei wohl definierten Temperaturen tauchen. Mit vergleichsweise geringem Aufwand lassen sich diese Temperaturen wie folgt einstellen.

Die untere Temperatur von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ wird mit dem sogenannten *Eiswasser* erreicht. Dazu füllt man Leitungswasser in ein Thermogefäß und gibt gerade soviel Eiswürfel hinzu, dass sich das Wasser abkühlt, die Eiswürfel aber letztlich nicht vollständig schmelzen. Dann sind beide Phasen (fest und flüssig) im Gleichgewicht. Bei Normaldruck stellt sich die Schmelztemperatur $\vartheta_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ein. Im Bereich der natürlichen Luftdruckschwankungen (s. Fußnote auf S. 4) ändert sich diese Temperatur mit weniger als $0,01 \text{ K}$, was oftmals vernachlässigt werden kann.

Die obere Temperatur $\vartheta_1 \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$ wird erreicht, indem man Wasser zum Sieden bringt. Im Siedepunkt hat das Wasser eine bestimmte Temperatur, welche jedoch deutlich vom äußeren Luftdruck p abhängt. Der funktionale Zusammenhang zwischen ϑ_1 und p wird im Bereich natürlicher Luftdruckschwankungen in guter Näherung durch eine nach C. Antoine benannte Gleichung beschrieben,¹⁰⁾

$$\frac{\vartheta_1}{^\circ\text{C}} = \frac{3984,92}{23,4775 - \ln(p/\text{Pa})} - 233,426 \quad (7)$$

Diese Abhängigkeit ist in Abb. 1 dargestellt. Zahlenangaben finden sich im Anhang (Tab. 1, S.14).

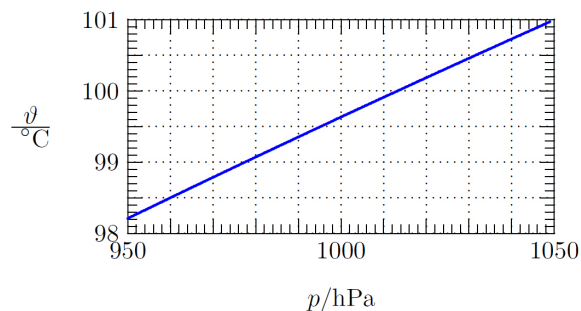


Abb. 1: Siedetemperatur ϑ von Wasser in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck p , Antoine-Gleichung (7).

¹⁰⁾ Diese Beziehung ist aus der nach Rudolf Clausius (1822–1888) und Émile Clapeyron (1799–1864) benannten Gleichung für die Dampfdruckkurve abgeleitet. Sie gilt im hier interessierenden Temperaturbereich $(0 \dots 100) \text{ }^\circ\text{C}$. Für andere Bereiche gibt es andere Anpassungsparameter.

1.9 Wärmekapazität

Führt man einem Stoff oder einem Körper eine bestimmte Wärmemenge (Wärmeenergie) ΔQ zu, so wird nach dem 1. Hauptsatz im Allgemeinen die innere Energie verändert und es wird Arbeit geleistet. Inwiefern sich dabei die Temperatur erhöht, ist von Stoff zu Stoff verschieden und auch von den äußeren Bedingungen abhängig. Kann sich beispielsweise ein Gas nicht ausdehnen, weil es in einem Behälter (Druckgefäß) eingeschlossen ist, kann es keine Arbeit gegen den äußeren Luftdruck und die intermolekularen Anziehungskräfte leisten. Die Temperaturänderung wird deshalb unter sonst gleichen Bedingungen höher ausfallen als bei veränderlichem Volumen und konstantem Druck. Für feste Körper ist diese Unterscheidung nicht nötig, sofern man ihre oftmals geringe Volumenänderung vernachlässigen kann.

Führt man einem Körper die Wärmemenge ΔQ zu und führt dies zur Temperaturerhöhung ΔT , so definiert das Verhältnis

$$C \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (8)$$

die *Wärmekapazität* des Körpers. Ihre Maßeinheit ist $[C] = \text{Ws}/\text{K}$.

1.10 Spezifische Wärmekapazität

Bezieht man die Wärmekapazität auf die entsprechenden Körpermasse m , so erhält man die sogenannte *spezifische Wärmekapazität*,

$$c \equiv \frac{C}{m} = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \quad (9)$$

Mögliche Einheiten sind

$$[c] = \text{Ws}/(\text{g} \cdot \text{K}) = \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

1.11 Spezifische Wärmekapazität von Wasser

Ein Molekül H_2O im Flüssigwasser hat 7 Freiheitsgrade, 3 der Translation und jeweils 2 der Rotation und Schwingung. Die spezifische Wärmekapazität c_w von Wasser bei Normaldruck beträgt

$$c_w = 4,1829 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{bei } 22 \text{ }^\circ\text{C} \quad (10)$$

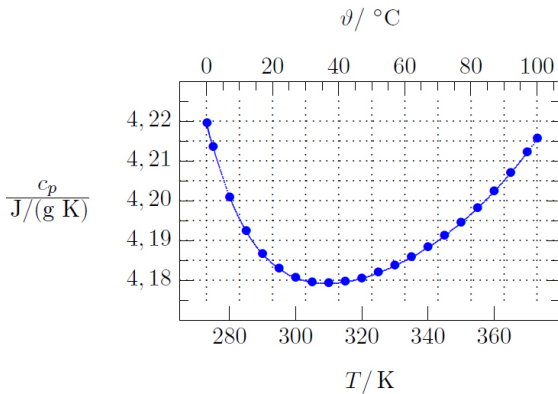


Abb. 2: Spezifische Wärme $c_w = c_p$ von Wasser bei Normaldruck von $p = 101325\text{Pa}$ und veränderlicher Temperatur T . (Daten aus: Wagner und Pruß, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.31, No.2, 2002)

Ihre Änderung mit der Temperatur zeigt Abb. 2.

Im Bereich der natürlichen Schwankungen des Luftdrucks von (960...1050)hPa ist die relative Änderung der spez. Wärmekapazität von Wasser bei fester Temperatur kleiner 0,5‰ und somit hier vernachlässigbar.¹¹⁾

1.12 Molwärme

Bezieht man die Wärmekapazität C auf die Stoffmenge n , mit der Einheit $[n] = \text{mol}$, so erhält man die *molare Wärmekapazität* oder auch kurz *Molwärme*,

$$C_m \equiv \frac{C}{n} = \frac{\Delta Q}{n \cdot \Delta T} \quad (11)$$

Sie wird in Einheiten von $[C_m] = \text{Ws}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ gemessen.

Das Mol gibt die Stoffmenge eines Systems bestimmter Zusammensetzung an, das aus ebensovielen Teilchen (z.B. Atome, Moleküle, freie Radikale) besteht, wie Atome in der Masse 0,012 kg des Kohlenstoffisotops ^{12}C enthalten sind. Diese Anzahl erhält man aus der nach Amedeo Avogadro (1776–1856) benannten Konstanten,

$$N_A = 6,022\,141\,29(27) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad .$$

¹¹⁾Die spezifische Wärmekapazität c_v von Wasser bei konstantem Volumen ändert sich mit der Temperatur viel stärker als c_p . Bei zunächst Normaldruck und $\vartheta = 0 \text{ °C}$ gilt $c_v \lesssim c_p$ und für $\vartheta \lesssim 100 \text{ °C}$ erhält man $c_v \approx 0,8939 \cdot c_p$. Im Experiment ist jedoch der Druck konstant, so dass c_p zu verwenden ist.

Folglich enthält beispielsweise eine Stoffmenge $n = 10 \text{ mol}$ die Teilchenzahl $N = N_A \cdot n \approx 6 \cdot 10^{24}$.

Hat ein Stoff der Masse m die Stoffmenge n , so bezeichnet $M = m/n$ die sog. *Molmasse*. Sie wird in Einheiten von $[M] = \text{kg/mol}$ gemessen. Für reine Stoffe, die aus Atomen eines einzelnen Elements bestehen, findet man die Molmasse im *Periodensystem der Elemente*.

Für die Metalle Aluminium (Isotop $^{27}_{13}\text{Al}$ zu 100%) und Kupfer (Isotopengemisch $^{63}_{29}\text{Cu}$ zu ca. 69% und $^{65}_{29}\text{Cu}$ zu ca. 31%) erhält man experimentell die Molmassen

$$M_{\text{Al}} = 26,98(1)\text{g/mol} \quad \text{und} \quad (12)$$

$$M_{\text{Cu}} = 63,54(1)\text{g/mol} \quad . \quad (13)$$

Ist die spezifische Wärmekapazität (9) gegeben, so erhält man die Molwärme auch aus

$$C_m = M c \quad . \quad (14)$$

1.13 Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität c eines Stoffes hängt im Allgemeinen von der Temperatur T ab. Die konkrete Abhängigkeit ist von Stoff zu Stoff verschieden, wengleich es einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten gibt. Eines dieser Gesetze ist nach Pierre Louis Dulong (1785–1838) und Alexis Thérèse Petit (1791–1820) benannt. Danach haben alle Festkörper, die aus einzelnen Atomen bestehen, die Molwärme

$$C_m = 3N_A k \quad .$$

Tatsächlich gilt dies in guter Näherung für viele monoatomare Festkörper im Temperaturbereich um unsere Alltagstemperaturen von ca. 300 K. Beispielsweise variiert die Molwärme von Eisen wie

$$\frac{C_{m,\text{Fe}}}{3N_A k} = 0,95 \dots 1,10$$

für Temperaturen $\vartheta = (0 \dots 100) \text{ °C}$.

Messungen in größeren Temperaturbereichen sowie tiefgründige theoretische Überlegungen, auch unter Berücksichtigung quantenmechanischer Prinzipien, liefern oftmals recht komplizierte Abhängigkeiten der Molwärme von der Temperatur. Beispielsweise werden Molekülschwingungen von Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2 bei Raumtemperatur nicht angeregt, weil

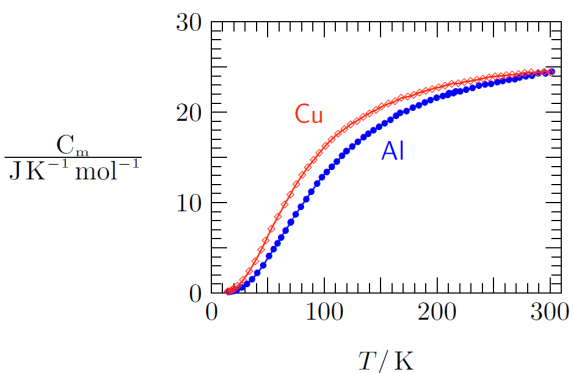


Abb. 3: Molwärmern von Aluminium und Kupfer bei Normaldruck und veränderlicher Temperatur T . (Experimentelle Daten aus: W. F. Giauque and P. F. Meads, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1897 (1941))

die mittlere kinetische Energie eines Teilchens deutlich geringer ist, als die niedrigste Schwingungsenergie, die quantenmechanisch möglich ist. Folglich sind kaum Molekülschwingungen möglich, die entsprechenden Freiheitsgrade sind also eingefroren.

Bei niedrigen Temperaturen sind letztlich für beliebige Stoffe alle Freiheitsgrade eingefroren, die Molwärme strebt deshalb für $T \rightarrow 0$ K gegen null.

Im Allgemeinen steigt die (spezifische) Wärmekapazität jedoch nicht monoton mit der Temperatur. So gibt es z. B. für Eisen eine kritische Temperatur $T_c \gtrsim 800$ K, oberhalb derer die Wärmekapazität mit weiter wachsender Temperatur abfällt.

Messwerte für die Molwärmern von Aluminium und Kupfer für Temperaturen bis zu 300 K sind in Abb. 3 dargestellt.

Kennt man die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität $c(T)$ eines Stoffes der Masse m , so berechnet sich die Wärmemenge ΔQ , welche man dem Stoff zuführen muss, um ihn von der Temperatur T_0 auf $T_1 > T_0$ zu erwärmen, wie folgt,

$$\Delta Q = m \cdot \int_{T_0}^{T_1} c(T) dT .$$

Ist der Temperaturbereich $\Delta T = T_1 - T_0$ klein genug, so dass c in diesem Bereich als annähernd konstant angesehen werden kann, erhält man in Übereinstimmung mit (9),

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T .$$

1.14 Molwärme von Metallen

Metallatome ordnen sich im festen Zustand als Kristall. Im Wesentlichen kann ein Atom nur um eine gewisse Mittelage schwingen. Nimmt man an, dass Schwingungen in alle drei Raumrichtungen möglich sind, so hat ein Metall 6 Freiheitsgrade, 2 für eine jede der drei Raumrichtungen. Pro Richtung gibt es einen Freiheitsgrad für die kinetische Energie und einen für die potentielle Energie im Kraftfeld zwischen den Atomen. Nach dem Gleichverteilungssatz entfällt auf einen jeden Freiheitsgrad pro Teilchen die mittlere Energie $kT/2$. Auf die Stoffmenge von 1 mol fällt dann *unabhängig von der Metallart* pro Kelvin die Energie (Molwärme)

$$\begin{aligned} C_m &= N_A \cdot 6 \cdot \frac{k}{2} \\ &\approx 24,93 \text{ Ws} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} . \end{aligned} \quad (15)$$

Dies ist die Aussage des Dulong–Petitschen Gesetzes, was jedoch nur näherungsweise bei normaler Raumtemperatur zutrifft.

In einem Metall gibt es frei bewegliche Elektronen im sog. Leitungsband, einem Bereich so hoher Energien, dass die Elektronen nicht mehr an ein bestimmtes Atom örtlich gebunden sind und somit beispielsweise zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Ein Elektron im Leitungsband hat folglich drei Freiheitsgrade der Translation. Nach den bisherigen Ausführungen kann es im thermodynamischen Gleichgewicht die mittlere kinetische Energie $kT/2$ aufnehmen. Würde beispielsweise jedes Kupferatom ein frei bewegliches Elektron liefern, dann würden in einem Mol Kupfer N_A frei bewegliche Elektronen die Energie $N_A \cdot kT/2$ haben müssen. Dadurch wäre die Molwärme von Kupfer 1,5 mal größer, weil nun 9 statt 6 Freiheitsgrade zur Verfügung stünden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der Grund hierfür wird darin gesehen, dass alle frei beweglichen Elektronen bereits soviel Energie haben, dass sie keine zusätzliche Energie mehr aufnehmen können und somit nicht zur Wärmekapazität beitragen.

2 Messprinzip und Auswertung

2.1 Versuchsablauf

Die Wärmekapazität C_{Met} eines Metallkörpers kann aus den Messwerten des unten beschriebenen Ver-

suchsablaufs berechnet werden. Ein Schema zum Temperaturverlauf zeigt Abb. 4.

Die Messungen der verschiedenen Temperaturen T erfolgen mit einem Temperatursensor, es werden also Widerstandswerte $R(T)$ aufgezeichnet. Für alle Temperaturengleichungen, insbesondere jene auf die Mischtemperaturen T_m und T_m^* , sind ca. 5 min abzuwarten.

Zum Kalorimeter gehört auch der Deckel mit dem integrierten Temperatursensor. Bei den unten genauer beschriebenen Wägungen des Kalorimeters mit verschiedenen Inhalten ist der Deckel immer einzubeziehen, nicht aber die Messleitungen.

Um auch die spezifische Wärme sowie die Molwärme des Metalls aus C_{Met} berechnen zu können, sollte zunächst die Masse m_{Met} des noch trockenen Metallkörpers ausgewogen werden.

1. Schritt:

Etwa 1 Liter kaltes Wasser der Temperatur T_k (ca. Raumtemperatur) wird in einen Messbecher gegeben und der Metallkörper eingesetzt. Nach Abwarten des Temperaturengleichs wird der Kaltwiderstand $R_k \equiv R(T_k)$ gemessen.

2. Schritt:

Weitere ca. 0,8 Liter Wasser werden im Wasserkocher zum Sieden gebracht. Das heiße Wasser wird in das Kalorimeter gefüllt. Die Masse $m_{\text{Kal,w}}$ des Kalorimeters mit dem heißen Wasser wird ausgewogen. Nach Abwarten des Temperaturengleichs wird der Warmwiderstand $R_w \equiv R(T_w)$ gemessen.

3. Schritt:

Etwa 0,3 Liter vom kalten Wasser aus dem Messbecher von Schritt 1 werden zusätzlich in das Kalorimeter gefüllt. Die Masse $m_{\text{Kal,w,k}}$ des Kalorimeters mit der gesamten Wassermenge von ca. 1l wird ausgewogen. Nach Abwarten des Temperaturengleichs wird der Widerstand $R_m \equiv R(T_m)$ bei der sich einstellenden Mischtemperatur T_m gemessen.

4. Schritt:

Der Metallkörper wird dem Messbecher entnommen und zusätzlich in das Kalorimeter eingesetzt. Nach Abwarten des Temperaturengleichs wird der Widerstand $R_m^* \equiv R(T_m^*)$ bei der sich einstellenden zweiten Mischtemperatur T_m^* gemessen.

Somit liegen die Messwerte von zwei Massen $m_{\text{Kal,w}}$ und $m_{\text{Kal,w,k}}$ sowie von vier Widerständen R_k , R_w , R_m und R_m^* vor. Aus diesen lässt sich die gesuchte Wärmekapazität C_{Met} des Metallkörpers berechnen, was im Folgenden genauer ausgeführt wird.

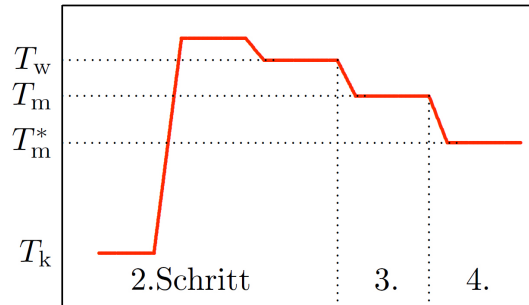


Abb. 4: Temperaturverlauf im Kalorimeter, entsprechend dem im Text beschriebenen Versuchsaufbau (schematisch).

2.2 Auswertung

Das kalte Wasser hat die Masse

$$m_k = m_{\text{Kal,w,k}} - m_{\text{Kal,w}} \quad (16)$$

Im 3. Schritt nimmt es die Wärmemenge

$$\Delta Q_{\text{auf}} = m_k c_w (T_m - T_k) \quad (17)$$

auf. Diese Wärmemenge wird vom Kalorimeter mit der Wärmekapazität C_{Kal} und dem warmen Wasser der Masse

$$m_w = m_{\text{Kal,w}} - m_{\text{Kal}}$$

abgegeben. Diese kühlen sich dabei von der warmen Temperatur T_w auf die Mischtemperatur T_m ab. Die abgegebene Wärmemenge ist somit,

$$\Delta Q_{\text{ab}} = (C_{\text{Kal}} + m_w c_w) \cdot (T_w - T_m) , \quad (18)$$

und es gilt

$$\Delta Q_{\text{ab}} = \Delta Q_{\text{auf}} . \quad (19)$$

Im 4. Schritt erwärmt sich der Metallkörper von der Temperatur T_k auf die zweite Mischtemperatur T_m^* und nimmt dabei die Wärmemenge

$$\Delta Q_{\text{auf}}^* = C_{\text{Met}} (T_m^* - T_k) \quad (20)$$

auf. Diese ist gleich der Wärmemenge

$$\Delta Q_{\text{ab}}^* = (C_{\text{Kal}} + (m_w + m_k) c_w) \cdot (T_m - T_m^*) . \quad (21)$$

welche vom Kalorimeter und dem dort enthaltenen Wasser abgegeben wird. Es gilt also auch

$$\Delta Q_{ab}^* = \Delta Q_{auf}^* \quad (22)$$

Die Beziehungen (19) und (22) sind Ausdruck der Energieerhaltung (1. Hauptsatz).

Hierbei wird vorausgesetzt, dass alle aufgeführten Wärmemengen nur zur Temperaturänderung der beteiligten Körper und Stoffe beitragen, nicht aber in anderen Formen der inneren Energie umgesetzt werden oder Arbeit geleistet wird. Letztes bedeutet insbesondere, dass von Volumenänderungen abgesehen wird. Dies ist gerechtfertigt, weil sich die Massedichten der beteiligten festen und flüssigen Körper bzw. Stoffe im Temperaturbereich $T_k \dots T_w$ kaum ändern.¹²⁾

Aus den beiden Gleichungen (19) und (22) folgt nach kurzer Rechnung (s. Anhang A.1, S.12),

$$C_{Met} = \frac{T_w - T_k}{T_m^* - T_k} \cdot \frac{T_m - T_m^*}{T_w - T_m} \cdot m_k c_w$$

Die gesuchte Wärmekapazität C_{Met} ergibt sich somit als ein Vielfaches der Wärmekapazität $m_k c_w$ des zugeführten kalten Wassers. Dessen Masse m_k wird entsprechend Gl.(16) aus den zwei gemessenen Massen $m_{Kal,w,k}$ und $m_{Kal,w}$ berechnet. Somit beruht die Bestimmung von C_{Met} letztlich auf der Vorgabe der spezifischen Wärme c_w von Wasser. Für die hier erzielbaren Genauigkeiten langt es, für c_w den Mittelwert für den Temperaturbereich $T_m^* \dots T_w$ zu verwenden. Sie können der Abb. 2 entnommen werden (s. auch Hinweise unter Abschn.2.5, S. 11).

Das Kalorimeter hat letztlich nur die Funktion, eine thermische Isolation von der Umgebung herzustellen. Das zunächst zugeführte heiße Wasser sorgt für eine Anhebung der Temperatur im Inneren des Kalorimeters bez. der Umgebungstemperatur und zugleich auch dafür, dass diese Temperatur mit dem Thermosensor auch bestimmt werden kann.

Unter Beachtung des linearen Zusammenhangs zwischen Temperatur und Widerstand des Temperatur-

¹²⁾ Tatsächlich erhöht sich unter Normaldruck die Wasserdichte bei Abkühlung von 100 °C auf 75 °C um etwa 1%. Somit zieht sich das warme Wasser bei Abkühlung etwas zusammen. Damit leistet die Umgebungsluft am Wasser Arbeit, was letztlich einen geringen Wärmeeintrag ins Wasser liefert. Dieser macht hier aber nur etwa 1/1000 der zwischen Kalorimeter und Wasser ausgetauschten Wärmemengen aus und kann angesichts sonstiger Messungenauigkeiten vernachlässigt werden.

sensors (5) kann auch wie folgt geschrieben werden,

$$C_{Met} = \frac{R_w - R_k}{R_m^* - R_k} \cdot \frac{R_m - R_m^*}{R_w - R_m} \cdot m_k c_w \quad (23)$$

Mit der Masse m_{Met} des Metallkörpers folgt die spezifische Wärmekapazität des Metalls,

$$c_{Met} = \frac{C_{Met}}{m_{Met}} \quad (24)$$

Die Molwärme ergibt sich nach Gl.(14) aus

$$C_{m, Met} = M_{Met} \cdot c_{Met} \quad (25)$$

worin für die Molmassen M_{Met} des Metalls die Werte aus (12) bzw. (13) zu setzen sind.

2.3 Messabweichungen

Die gesuchte Wärmekapazität C_{Met} des Metallkörpers wird nach (23) aus den vier direkt gemessenen Widerständen R_k , R_m^* , R_m und R_w bestimmt, sowie aus der indirekt über (16) bestimmten Masse m_k des kalten Wassers.

Die Massen $m_{Kal,w}$ und $m_{Kal,w,k}$ können mit der verwendeten Waage recht genau ermittelt werden, für die entsprechenden Ungenauigkeiten gilt $\Delta m < 1g$. Somit wird auch die Masse m_k recht genau ermittelt. Ihr Größtfehler ist kleiner als 1,5g. Für $m_k \approx 300g$ beträgt ihr relativer Größtfehler also weniger als 1%. Nach (23) geht m_k linear in die Berechnung von C_{Met} ein. Somit kann sich die Messungenauigkeit von m_k auch nicht stärker als 1% auf die relative Messungenauigkeit von C_{Met} fortpflanzen. Diese Messabweichung kann in Anbetracht weiterer Ungenauigkeiten (s.u.) vernachlässigt werden.

Anders verhält es sich jedoch mit den vier Widerstandswerten. Ihre zufälligen Messabweichungen beitragen

$$\Delta R \approx 0,3 \Omega \quad (26)$$

Systematische Abweichungen spielen keine Rolle, denn in (23) gehen nur Differenzen von Widerständen ein.

Im Folgenden wird die Fortpflanzung dieser Ungenauigkeiten auf C_{Met} analysiert. Dazu werden zunächst die entsprechenden relativen Empfindlichkeiten betrachtet (s. Rechnung, S. 13),

$$E_k \equiv \frac{1}{C_{Met}} \cdot \frac{\partial C_{Met}}{\partial R_k}$$

$$= \frac{+(R_w - R_m^*)}{(R_w - R_k)(R_m^* - R_k)} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} E_m^* &\equiv \frac{1}{C_{\text{Met}}} \cdot \frac{\partial C_{\text{Met}}}{\partial R_m^*} \\ &= \frac{-(R_m - R_k)}{(R_m - R_m^*)(R_m^* - R_k)} \quad (28) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_m &\equiv \frac{1}{C_{\text{Met}}} \cdot \frac{\partial C_{\text{Met}}}{\partial R_m} \\ &= \frac{+(R_w - R_m^*)}{(R_m - R_m^*)(R_w - R_m)} \quad (29) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_w &\equiv \frac{1}{C_{\text{Met}}} \cdot \frac{\partial C_{\text{Met}}}{\partial R_w} \\ &= \frac{-(R_m - R_k)}{(R_w - R_k)(R_w - R_m)} \quad (30) \end{aligned}$$

Wegen $R_k < R_m^* < R_m < R_w$ sind E_k sowie E_m größer und E_m^* sowie E_w kleiner als null. Das bedeutet, zu groß gemessene Werte von R_k und R_m erhöhen den nach (23) berechneten Wert für C_{Met} , wohingegen zu groß gemessene Werte von R_m^* und R_w ihn verkleinern.

Nach den Regeln der Gaußschen Fehlerfortpflanzung erhält man die relative Ungenauigkeit für die Wärmekapazität aus

$$\frac{\Delta C_{\text{Met}}}{C_{\text{Met}}} = \Delta R \cdot \sqrt{E_k^2 + E_m^{*2} + E_m^2 + E_w^2} \quad (31)$$

2.4 Hinweise

Die Messgenauigkeit der Wärmekapazität hängt wesentlich vom Versuchsablauf ab. Die folgenden Hinweise sind dazu nützlich.

1. Schritt:

Die Lagerung des Metallkörpers im kalten Wasser hat allein den Zweck, den Körper gleichmäßig zu temperieren und die entsprechende Temperatur T_k mit dem Thermosensor messen zu können. Die Zeitspanne vom 1. bis zum 4. Schritt beträgt weniger als 15 min. Um T_k in dieser Zeitspanne ohne großen Aufwand möglichst konstant zu halten, sollte T_k nahe der Labortemperatur von ca. 20 °C sein. Wird das Wasser aus der Wasserleitung entnommen, liegt seine Temperatur in der Regel im Bereich von 15...20 °C. Der geringe Unterschied zur Raumtemperatur, die recht große Wärmekapazität

von 1 Liter Wasser sowie deren kompakte Lagerung im Messbecher gewährleistet, dass sich in der oben benannten Zeitspanne T_k um weniger als 0,5 K ändert. In Anbetracht sonstiger Fehler (s.u.) kann dies vernachlässigt werden. Dies gilt umso eher, je dichter T_k bei der Labortemperatur liegt.

2. Schritt:

Die initiale Temperierung des Kalorimeters auf eine hohe Temperatur T_w mittels des heißen Wassers hat den Zweck, dass in den folgenden Schritten nur Abkühlungen erfolgen, und zwar im Inneren des Kalorimeters. Letztlich werden außerhalb des Kalorimeters alle beteiligten Stoffe nahezu bei der wohl bestimmten Labortemperatur T_k gehalten. Alle Mischtemperaturen, die deutlich von T_k abweichen, werden also innerhalb des Kalorimeters bestimmt, was die Messgenauigkeit verbessert. Ungünstig wären all jene denkbaren Versuchsabläufe, bei denen Temperaturen, die von T_k deutlich abweichen, außerhalb des Kalorimeters gemessen werden.

3. und 4. Schritt:

Zur Einbringung des kalten Wassers bzw. des Metallkörpers in das Kalorimeter muss dieses geöffnet werden. Die dabei auftretenden Wärmeverluste müssen möglichst gering gehalten werden, denn sie werden in der vereinfachten Wärmebilanz, welche zur Gleichung (23) führt, nicht berücksichtigt.

Derartige Verluste im 3. Schritt verringern T_m bzw. R_m und tragen somit offenbar zu einer systematischen Unterschätzung der Wärmekapazität des Metallkörpers bei. Mathematisch kommt dies dadurch zum Ausdruck, dass die entsprechende Empfindlichkeit (29) positiv ist, $E_m > 0$. Derartige Verluste im 4. Schritt haben jedoch die umgekehrte Wirkung, denn die entsprechende Empfindlichkeit (28) ist negativ, $E_m^* < 0$. Somit kompensieren sich die Wärmeverluste, was letztlich die Messgenauigkeit für C_{Met} verbessert.

2.5 Kritik des Messverfahrens

Die spezifische Wärmekapazität c_p von Wasser ändert sich mit der Temperatur, Abb. 2. Für die Berechnungen der Wärmemengen nach (17), (18) und (21) müssten bei genauerer Betrachtung jeweils verschie-

dene Werte für c_w eingesetzt werden, und zwar die jeweiligen Mittelwerte in den entsprechenden Temperaturbereichen

$$T_k \dots T_m, \quad T_m \dots T_w \quad \text{und} \quad T_m^* \dots T_m.$$

Dies würde jedoch zu einer komplizierteren Formel für C_{Met} an Stelle von (23) führen. Die dadurch erzielbare Verringerung der relativen Messgenauigkeit für C_{Met} liegt im Bereich der relativen Schwankung von c_p im Temperaturbereich $T_k \dots T_w$. Nach Abb. 2 schwankt c_p für $T_k \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_w \approx 90 \text{ }^\circ\text{C}$ im Bereich $(4,180 \dots 4,205) \text{ J}/(\text{g K})$. Wird nun in (23) vereinfachend mit der mittleren spezifischen Wärme

$$c_w = \frac{1}{T_w - T_k} \int_{T_k}^{T_w} c_p(T) dT \approx 4,19 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (32)$$

gerechnet, so kann der dadurch verursachte relative Fehler von C_{Met} nicht größer als 0,3% sein. Angesichts der sonst auftretenden Fehler ist dies vernachlässigbar.

Die so bestimmte Wärmekapazität C_{Met} berücksichtigt nicht die Temperaturabhängigkeit des metallenen Probekörpers. Tatsächlich wird mit der Vorgehensweise ein Mittelwert

$$\overline{C_{\text{Met}}} = \frac{1}{T_m^* - T_k} \int_{T_k}^{T_m^*} C_{\text{Met}}(T) dT$$

erhalten.

Insbesondere bleiben auch systematische Fehler in Folge der unbekannt und deshalb unberücksichtigt gebliebenen Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten der verschiedenen Materialien des Kalorimeters im Dunkeln.

Führt man das Experiment mit verschiedenen Temperaturen T_k , T_m^* , T_m und T_w durch, so erhält man im Allgemeinen unterschiedliche Werte für die Wärmekapazität, weil sich die Mittelungen über verschiedene Temperaturbereiche erstrecken. Diese Fehler verringern sich mit der Temperaturdifferenz $T_w - T_k$. Mit Hinblick auf die oben diskutierten Empfindlichkeiten bezüglich der Widerstände des Temperatursensors wäre dies jedoch nicht vorteilhaft. Letztlich müsste man dann Ohmmeter mit einer höheren Messgenauigkeit verwenden.

3 Geräte

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 5 dargestellt.

Der Temperatursensor ist in den Deckel des Kalorimeters integriert. Erst nach Zuschrauben des Deckels sind die Messleitungen anzuschließen, so dass diese nicht verdrillt werden können.¹³⁾

Das Versenken und Herausnehmen des Probekörpers mit dem Drahtbügel muss sorgfältig erfolgen, so dass der Körper nicht abfällt.

Zur Bestimmung der Massen steht eine empfindliche elektronische Waage zur Verfügung. Die Messobjekte sind deshalb behutsam auf die Plattform der Waage zu stellen. Beim Befüllen des Kalorimeters darf dieses grundsätzlich nicht auf der Plattform stehen.

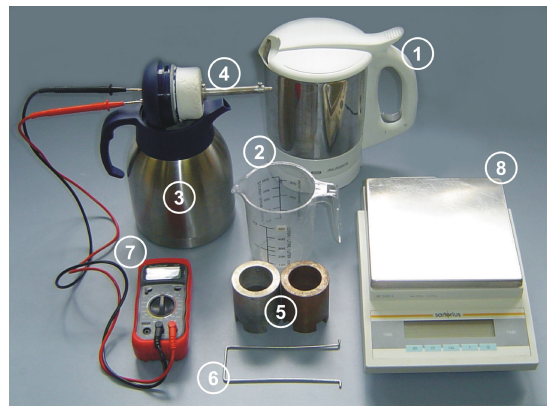


Abb. 5: Gesamtansicht der Versuchsanordnung. 1: Wasserkocher, 2: Messbecher, 3: Kalorimeter, 4: Kalorimeterdeckel mit Temperatursensor, 5: Probekörper aus Al und Cu, 6: Drahtbügel zum Versenken eines Probekörpers, 7: Ohmmeter (Multi-Meter), 8: elektronische Waage.

A Anhang

A.1 Rechnung zur Wärmekapazität

Setzt man in (19) die Wärmemengen (18) und (17) ein und dividiert beide Seiten der Gleichung durch

¹³⁾ Im Experiment wird der Miniatur-Sensor KTY 16-6 der Firma *Infineon Technologies* verwendet. Er ist für den Temperaturbereich $(-50 \dots +150) \text{ }^\circ\text{C}$ ausgelegt. Das Gehäuse besteht aus Ni-beschichtetem Messing. Der eigentliche Sensor im Inneren besteht jedoch aus einem n-dotierten Silizium-Kristall, hergestellt in Planar-Technologie.

$T_w - T_m$, so erhält man,

$$C_{\text{Kal}} + m_w c_w = m_k c_w \frac{T_m - T_k}{T_w - T_m} \quad (33)$$

Setzt man weiterhin in (22) die Wärmemengen (21) und (20) ein und dividiert beide Seiten der Gleichung durch $T_m - T_m^*$, so erhält man,

$$C_{\text{Kal}} + (m_w + m_k) c_w = C_{\text{Met}} \frac{T_m^* - T_k}{T_m - T_m^*}$$

Subtrahiert man hiervon jeweils die linke und rechte Seite von (33), folgt

$$m_k c_w = C_{\text{Met}} \frac{T_m^* - T_k}{T_m - T_m^*} - m_k c_w \frac{T_m - T_k}{T_w - T_m} .$$

Nach C_{Met} aufgelöst, folgt die gesuchte Beziehung,

$$\begin{aligned} C_{\text{Met}} &= m_k c_w \frac{T_m - T_m^*}{T_m^* - T_k} \left(1 + \frac{T_m - T_k}{T_w - T_m} \right) \\ &= m_k c_w \cdot \frac{T_w - T_k}{T_m^* - T_k} \cdot \frac{T_m - T_m^*}{T_w - T_m} . \end{aligned}$$

A.2 Rechnung zu den Empfindlichkeiten

Die Empfindlichkeiten (27) bis (30) ergeben sich aus,

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{Met}}}{\partial R_k} &= m_k c_w \cdot \frac{R_m - R_m^*}{R_w - R_m} \cdot \frac{R_w - R_m^*}{(R_m^* - R_k)^2} \\ \frac{\partial C_{\text{Met}}}{\partial R_m^*} &= -m_k c_w \cdot \frac{R_w - R_k}{R_w - R_m} \cdot \frac{R_m - R_k}{(R_m^* - R_k)^2} \\ \frac{\partial C_{\text{Met}}}{\partial R_m} &= m_k c_w \cdot \frac{R_w - R_k}{R_m^* - R_k} \cdot \frac{R_w - R_m^*}{(R_w - R_m)^2} \\ \frac{\partial C_{\text{Met}}}{\partial R_w} &= -m_k c_w \cdot \frac{R_m - R_m^*}{R_m^* - R_k} \cdot \frac{R_m - R_k}{(R_w - R_m)^2} \end{aligned}$$

Unter Verwendung von (23) folgen die Schreibweisen in (27) bis (30).

A.3 Sättigungsdampfdruckkurve von Wasser

Man fülle flüssiges Wasser in ein offenes Gefäß, setze dieses unter eine Haube und evakuere die Luft. Dann verdampft ein Teil des Wassers unter der Haube, bis sich zwischen dem Wasserdampf und dem restlichen Flüssigwasser ein Gleichgewicht einstellt, bei dem die Masse des Flüssigwassers und somit auch die Dampfmasse konstant sind. Dabei sei vorausgesetzt, dass im Gleichgewicht das Flüssigwasser nicht vollständig verdampft ist. Dampf und Flüssigwasser haben dann eine bestimmte Temperatur T . Der sich einstellende Druck $p(T)$ als Funktion von der Temperatur liefert die sogenannte *Sättigungsdampfdruckkurve*.

Befindet sich das Gefäß mit dem Flüssigwasser in Luft, also nicht mehr unter der Haube, jedoch bei gleicher Temperatur T , dann setzt das Sieden gerade dann ein, wenn der Luftdruck unter den Sättigungsdampfdruck $p(T)$ absinkt. Die Siedetemperatur von Wasser bei gegebenem Luftdruck p ist also durch die inverse Sättigungsdampfdruckkurve $T(p)$ gegeben.

Tab. 1: Siedetemperatur ϑ von Wasser bei verschiedenen Luftdrücken p

p/hPa	$\vartheta/^\circ\text{C}$	p/hPa	$\vartheta/^\circ\text{C}$	p/hPa	$\vartheta/^\circ\text{C}$	p/hPa	$\vartheta/^\circ\text{C}$	p/hPa	$\vartheta/^\circ\text{C}$
950	98,21	951	98,24	952	98,27	953	98,30	954	98,33
955	98,36	956	98,39	957	98,41	958	98,44	959	98,47
960	98,50	961	98,53	962	98,56	963	98,59	964	98,62
965	98,65	966	98,67	967	98,70	968	98,73	969	98,76
970	98,79	971	98,82	972	98,85	973	98,87	974	98,90
975	98,93	976	98,96	977	98,99	978	99,02	979	99,04
980	99,07	981	99,10	982	99,13	983	99,16	984	99,19
985	99,21	986	99,24	987	99,27	988	99,30	989	99,33
990	99,35	991	99,38	992	99,41	993	99,44	994	99,47
995	99,49	996	99,52	997	99,55	998	99,58	999	99,61
1000	99,63	1001	99,66	1002	99,69	1003	99,72	1004	99,75
1005	99,77	1006	99,80	1007	99,83	1008	99,86	1009	99,88
1010	99,91	1011	99,94	1012	99,97	1013	99,99	1014	100,02
1015	100,05	1016	100,08	1017	100,10	1018	100,13	1019	100,16
1020	100,19	1021	100,21	1022	100,24	1023	100,27	1024	100,30
1025	100,32	1026	100,35	1027	100,38	1028	100,40	1029	100,43
1030	100,46	1031	100,49	1032	100,51	1033	100,54	1034	100,57
1035	100,59	1036	100,62	1037	100,65	1038	100,68	1039	100,70
1040	100,73	1041	100,76	1042	100,78	1043	100,81	1044	100,84
1045	100,86	1046	100,89	1047	100,92	1048	100,94	1049	100,97

A.4 Messwerte zur Bestimmung der Wärmekapazitäten

M: Masse des Aluminiumkörpers

$m_{Al}/g =$

M: Masse des Kupferkörpers

$m_{Cu}/g =$

C: spez. Wärme Wasser (101 325Pa, $\vartheta = 80\text{ °C}$)

$c_w = 4,1960(10)\text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Messreihe	Aluminium			Kupfer		
	1	2	3	1	2	3
R_k/Ω						
$m_{Kal,w}/g$						
R_w/Ω						
$m_{Kal,w,k}/g$						
R_m/Ω						
R_m^*/Ω						
berechnete Werte						
m_k/g						
$C_{Met}/(\text{J/K})$						
E_k/Ω^{-1}						
E_m^*/Ω^{-1}						
E_m/Ω^{-1}						
E_w/Ω^{-1}						
$\Delta C_{Met}/C_{Met}$						

$$C_{Met} = \frac{R_w - R_k}{R_m^* - R_k} \cdot \frac{R_m - R_m^*}{R_w - R_m} \cdot m_k c_w, \quad \text{mit } m_k = m_{Kal,w,k} - m_{Kal,w}$$