

Versuch W01: Wärmekapazität von Metallen	
Nebenfach, Studentenfassung vom 17. November 2023	
Gruppe/Versuchs-Nr.: /	Datum:
Name 1:	Name 2:
Note Testat:	Note Testat:
Note Protokoll:	Betreuer:

- **Versuchsziel**

Kalibrierung eines Temperatursensors und Bestimmung der Molwärmen 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 mit einem Flüssigkeitsthermometer sowie einem Temperatursensor die Temperatur ϑ_Z und den Widerstand R_Z von Leitungswasser bei Zimmertemperatur.
2. Messen Sie die Massen m_{Al} und m_{Cu} der beiden Metallkörper aus Aluminium bzw. Kupfer.
3. Zur Bestimmung der Wärmekapazität C_{Met} eines Metallkörpers messen Sie die in den Gleichungen (15) und (22) (S. 8) vorkommenden Größen, d.h. 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. Führen Sie mindestens zwei voneinander unabhängige Messungen durch.

Hinweise:

- (i) Die Vorgehensweise ist im Abschnitt 2.1 (S. 6) beschrieben.
- (ii) Beachten Sie die im Abschnitt 2.3 (S. 8) gegebenen Hinweise.
- (iii) Zeichnen Sie die Messwerte in der im Anhang (S. 10) gegebenen Tabelle auf.

- **Sicherheitshinweise**

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

• Auswertung

1. Tragen Sie die beiden Kalibrierpunkte für $T_0 \approx 273\text{ K}$ und $T_1 \approx 373\text{ K}$ in einem Diagramm T über R ein. Überprüfen Sie den linearen Zusammenhang, indem Sie die Lage des zusätzlichen Messpunktes (R_Z, T_Z) bei Zimmertemperatur einzeichnen.
2. Berechnen Sie aus den Messwerten zu den Messaufgaben 2 und 3 die Wärmekapazitäten der beiden Metallkörper nach den Gln. (22) und (15) (S. 8). Tragen Sie die Werte in die Tabelle auf S. 10 ein.
3. Geben Sie die Mittelwerte $\overline{C_{Al}}$ bzw. $\overline{C_{Cu}}$ aus den von Ihnen ermittelten Werten an. Berechnen Sie daraus die spezifischen Wärmekapazitäten und die Molwärmen für Aluminium bzw. Kupfer. Vergleichen Sie die Ergebnisse mit anderen Gruppen und diskutieren Sie die Unterschiede der Werte zwischen den beiden Elementen. Besprechen und notieren Sie 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 $c_{Fe} \approx 0,46\text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Wie groß ist seine Molwärme?
3. In einem Dewar-Gefäß befindet sich ein Bleikörper der Masse $m_{Pb} = 1\text{ kg}$ 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). 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 und das Volumen V . 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 empfindliche 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 wieder 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 denen keine weitreichenden Wechselwirkungen auftreten. Die Gasteilchen können sich nur vollkommen elastisch stoßen, so dass ein einzelnes Teilchen eine zeitlich veränderliche Translationsgeschwindigkeit $\mathbf{v}(t)$ hat. Im thermischen Gleichgewicht ist jedoch

das Geschwindigkeitsquadrat $\overline{v^2}$ im zeitlichen Mittel, für ein jedes Teilchen gleich groß.

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-Konstante

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

wählt. Jedem Freiheitsgrad wird also gleichverteilt die Energie $kT/2$ zugeordnet. Dies wird mit dem sogenannten *Gleichverteilungssatz*, auch *Äquipartitionstheorem* genannt, zum Ausdruck gebracht. Somit folgt schließlich für die Temperatur eines idealen Gases (drei Freiheitsgrade),

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

Bestehen die Gas- oder Flüssigkeitsteilchen 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.

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 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 in diesem Fall zusätzliche Freiheitsgrade der Gitterschwingung.

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, aber diese verursacht in der Regel nicht ausschließlich eine Temperaturänderung dT .

Die zugeführte Wärmeenergie δQ kann jedoch im Allgemeinen auch nicht mit dU gleichgesetzt werden. Man denke sich beispielsweise ein Gasvolumen V in einem Zylinder mit einem Kolbendeckel, welcher sich in einer Umgebung mit dem äußeren Luftdruck p befindet. Damit sich das Gas bei Wärmezufuhr ausdehnen kann, muss es Reibung überwinden und zudem Hubarbeit leisten, um den Kolben des Gefäßes gegen den äußeren Luftdruck zu bewegen.

Die Arbeit δW , die das Gas dazu leisten muss, ist hierbei Bestandteil von dU , trägt aber nicht zur Änderung der Wärmeenergie δQ bei.

Die Energiebilanz kann somit wie folgt zusammengefasst werden:

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

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 wie folgt formulieren:

Es gibt keine Maschine, die kontinuierlich oder periodisch Arbeit verrichtet, ohne hierfür einen äquivalenten Energiebeitrag 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.¹⁾

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 mit $T_2 > T_1$, 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 J. E. 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 Entropie des gesamten Systems.

Im zweiten Hauptsatz der Wärmelehre wird dies wie folgt formuliert,

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

¹⁾ 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.

Im thermischen Gleichgewicht ist die Entropie daher maximal und konstant. Die Entropie ist ein Maß für die *Unordnung* der Teilchenbewegung.

1.5 Absolute Temperaturskala

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

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

Dabei ist T_{tripel} die Temperatur 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 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 $p_{\text{tripel}} = 611,657(10) \text{ Pa}$.

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

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

um welchen unser alltäglicher Luftdruck geringfügig schwankt.

Für Drücke $p < p_{\text{tripel}}$ kann Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur nur entweder fest oder gasförmig sein.

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 in geringem Maße verringert, 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 für hinreichend kleine Temperaturdifferenzen ΔT einen nahezu linearen Anstieg b zwischen zwei Temperaturen T_0 und $T_1 = T_0 + \Delta T$. Dieser lässt sich beschreiben durch

$$b = \alpha R_0 = \frac{R_1 - R_0}{T_1 - T_0} . \quad (3)$$

Darin ist α der *Temperaturkoeffizient*, mit der Einheit $[\alpha] = \text{K}^{-1}$, und $R_0 \equiv R(T_0)$ bzw. $R_1 \equiv R(T_1)$ sind die den Temperaturen zugehörigen Widerstände.

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

$$T = T_0 + \frac{R(T) - R_0}{\alpha R_0} \quad (4)$$

Diese Formel gilt für beliebige lineare Temperaturskalen wie die Kelvin– und Celsius–Skala, oder auch die Fahrenheit–Skala.

1.8 Kalibriertemperaturen

Zur Kalibrierung eines Widerstandsthermometers im Temperaturbereich von $(0 \dots 100)\text{ °C}$ 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 °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 $\vartheta_0 = 0\text{ °C}$ ein. Im Bereich der natürlichen Luftdruckschwankungen ändert sich diese Temperatur (vernachlässigbar) um weniger als $0,01\text{ K}$.

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:

$$\frac{\vartheta_1}{^\circ\text{C}} = \frac{3984,92}{23,4775 - \ln(p/\text{Pa})} - 233,426 \quad (5)$$

Diese Abhängigkeit ist in Abb. 1 dargestellt.

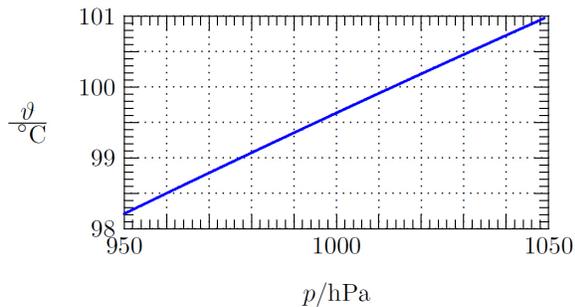


Abb. 1: Siedetemperatur ϑ von Wasser in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck p , Antoine-Gleichung (5).

1.9 Wärmekapazität

Führt man einem Stoff oder einem Körper die Wärmemenge (Wärmeenergie) ΔQ zu, so wird nach dem 1. Hauptsatz 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) fest eingeschlossen ist, kann es keine Arbeit gegen den äußeren Luftdruck 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, da man ihre oftmals geringe Volumenänderung häufig vernachlässigen kann.

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

$$C \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (6)$$

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

1.10 Spezifische Wärmekapazität

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

$$c \equiv \frac{C}{m} = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \quad (7)$$

Mögliche Einheiten sind

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

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

$$c_w = 4,1829 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{bei } 22 \text{ }^\circ\text{C} \quad (8)$$

Ihre Änderung mit der Temperatur zeigt Abb. 2.

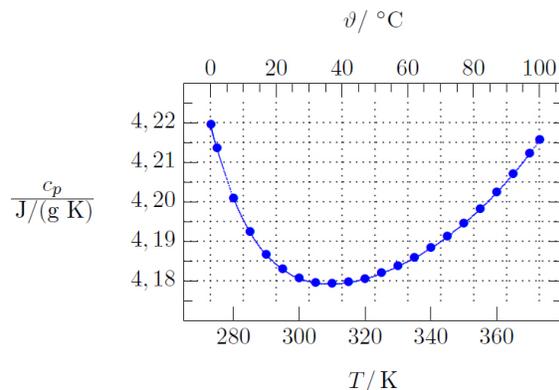


Abb. 2: Spezifische Wärme $c_w = c_p$ von Wasser bei Normaldruck von $p = 101325 \text{ Pa}$ und veränderlicher Temperatur T . (Daten aus: Wagner und Pruß, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.31, No.2, 2002)

Nach Abb. 2 schwankt c_p für die im Experiment verwendeten Temperaturen von $T_k \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_w \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$ im Bereich (4,180 ... 4,216) J/(g K). Die Berücksichtigung dieser Schwankung würde jedoch zu einer komplizierteren Auswertung mit nur marginal erhöhter Genauigkeit führen, so dass vereinfachend mit der mittleren spezifischen Wärme

$$c_w \approx 4,198 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (9)$$

gerechnet wird.

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*,

$$C_m \equiv \frac{C}{n} = \frac{\Delta Q}{n \cdot \Delta T} . \quad (10)$$

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

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

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 $[M] = \text{kg}/\text{mol}$ 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}Al zu 100%) und Kupfer (Isotopengemisch ^{63}Cu zu ca. 69% und ^{65}Cu zu ca. 31%) erhält man experimentell die Molmassen

$$M_{\text{Al}} = 26,98(1) \text{ g/mol} \text{ und} \quad (11)$$

$$M_{\text{Cu}} = 63,54(1) \text{ g/mol} . \quad (12)$$

Ist die spezifische Wärmekapazität (7) gegeben, so erhält man die Molwärme auch aus

$$C_m = Mc . \quad (13)$$

1.13 Molwärme von Metallen

Metallatome ordnen sich im festen Zustand als Kristall. Im Wesentlichen kann ein Atom nur um eine gewisse Mittellage 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)

$$C_m = N_A \cdot 6 \cdot \frac{k}{2} \\ \approx 24,93 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} . \quad (14)$$

Dies ist die Aussage des Dulong–Petitschen Gesetzes.

2 Messprinzip und Auswertung

2.1 Versuchsablauf

Die Wärmekapazität C_{Met} eines Metallkörpers kann aus den Messwerten des unten beschriebenen Versuchsablaufs berechnet werden. Ein Schema zum Temperaturverlauf zeigt Abb. 3.

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 bis zu 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 kaltes 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 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, vorsichtig 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.

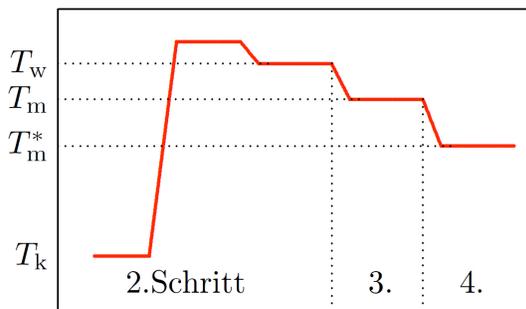


Abb. 3: Temperaturverlauf im Kalorimeter, entsprechend dem im Text beschriebenen Versuchsablauf (schematisch).

2.2 Auswertung

Das kalte Wasser hat die Masse

$$m_k = m_{\text{Kal,w,k}} - m_{\text{Kal,w}} \quad (15)$$

Im 3. Schritt nimmt es die Wärmemenge

$$\Delta Q_{\text{auf}} = m_k c_w (T_m - T_k) \quad (16)$$

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,

$$\Delta Q_{\text{ab}} = (C_{\text{Kal}} + m_w c_w) \cdot (T_w - T_m) \quad (17)$$

und es gilt

$$\Delta Q_{\text{ab}} = \Delta Q_{\text{auf}} \quad (18)$$

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

$$\Delta Q_{\text{auf}}^* = C_{\text{Met}} (T_m^* - T_k) \quad (19)$$

auf. Diese ist gleich der Wärmemenge

$$\Delta Q_{\text{ab}}^* = (C_{\text{Kal}} + (m_w + m_k) c_w) \cdot (T_m - T_m^*) \quad (20)$$

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

$$\Delta Q_{\text{ab}}^* = \Delta Q_{\text{auf}}^* \quad (21)$$

Die Beziehungen (18) und (21) sind Ausdruck der Energieerhaltung (1. Hauptsatz).

Hierbei wird vorausgesetzt, dass alle genannten 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.

Aus den beiden Gleichungen (18) und (21) folgt nach kurzer Rechnung (s. Anhang A.1, S.9),

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

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.(15) aus den zwei gemessenen Massen $m_{\text{Kal,w,k}}$ und $m_{\text{Kal,w}}$ 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 (9).

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 bzw. 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 Temperatursensors (4) kann auch wie folgt geschrieben werden,

$$C_{\text{Met}} = \frac{R_w - R_k}{R_m^* - R_k} \cdot \frac{R_m - R_m^*}{R_w - R_m} \cdot m_k c_w \quad (22)$$

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

$$c_{\text{Met}} = \frac{C_{\text{Met}}}{m_{\text{Met}}} \quad (23)$$

Die Molwärme ergibt sich nach Gl.(13) aus

$$C_{m, \text{Met}} = M_{\text{Met}} \cdot c_{\text{Met}} \quad (24)$$

worin für die Molmassen M_{Met} des Metalls die Werte aus (11) bzw. (12) zu setzen sind.

2.3 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.

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. Dies verbessert die Messgenauigkeit. Vermeiden Sie 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 (22) 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.

3 Geräte

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 4 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.

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. 4: 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 (18) die Wärmemengen (17) und (16) ein und dividiert beide Seiten der Gleichung durch $T_w - T_m$, so erhält man,

$$C_{\text{Kal}} + m_w c_w = m_k c_w \frac{T_m - T_k}{T_w - T_m} \quad (25)$$

Setzt man weiterhin in (21) die Wärmemengen (20) und (19) 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 (25), 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 Messwerte zur Bestimmung der Wärmekapazitäten

M: Masse des Aluminiumkörpers

$$m_{\text{Al}}/g =$$

M: Masse des Kupferkörpers

$$m_{\text{Cu}}/g =$$

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

$$c_w = 4,1980(10) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Messreihe	Aluminium			Kupfer		
	1	2	3	1	2	3
R_k/Ω						
$m_{\text{Kal,w}}/g$						
R_w/Ω						
$m_{\text{Kal,w,k}}/g$						
R_m/Ω						
R_m^*/Ω						
berechnete Werte						
m_k/g						
$C_{\text{Met}}/(J/K)$						
$\overline{C_{\text{Met}}}/(J/K)$						
$c/(J/g K)$						
$C_m/(J/mol K)$						

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

$$c = \frac{C_{\text{Met}}}{m}$$

$$C_m = M c \quad \text{mit } M_{\text{Al}} = 26,98(1) \text{ g/mol} \quad \text{bzw.} \quad M_{\text{Cu}} = 63,54(1) \text{ g/mol}$$