

# Grundpraktikum der Physik



## Versuch 11: Spezifische Wärme von Festkörpern und Flüssigkeiten

Konrad Steible      Anne Götz

05. Oktober 2005

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
1.1	Begriffe der Thermodynamik . . . . .	3
1.1.1	Thermodynamische Systeme . . . . .	3
1.1.2	Zustandsgrößen und Prozessgrößen . . . . .	3
1.1.3	Die Temperatur . . . . .	4
1.1.4	Temperaturmessung, Thermometer und Temperaturskalen . . . . .	4
1.2	Zustandsgleichungen . . . . .	6
1.2.1	Zustandsgleichung für das ideale Gas . . . . .	6
1.2.2	Reale Gase — Die Van-der-Waals Gleichung . . . . .	7
1.3	Irreversible und Reversible Zustandsänderungen . . . . .	8
1.4	Die vier Hauptsätze der klassischen Thermodynamik . . . . .	9
1.4.1	Nullter Hauptsatz . . . . .	9
1.4.2	Erster Hauptsatz . . . . .	9
1.4.3	Zweiter Hauptsatz . . . . .	10
1.4.4	Dritter Hauptsatz . . . . .	10
1.5	Entropie und Wahrscheinlichkeit . . . . .	12
1.6	Thermodynamische Potentiale und deren Zusammenhang mit den Zustandsgrößen . . . . .	12
1.7	Molekulare Modellvorstellungen . . . . .	14
1.7.1	Die kinetische Energie eines Moleküls . . . . .	14
1.7.2	Freiheitsgrade und Äquipartitionsprinzip . . . . .	15
1.7.3	Gitterschwingungen . . . . .	15
1.8	Wärmekapazität . . . . .	16
1.8.1	Definitionen . . . . .	16
1.8.2	Zusammenhang zwischen $C_p$ und $C_v$ beim idealen Gas . . . . .	16
1.8.3	Spezifische Wärme bei Festkörpern . . . . .	18
<b>2</b>	<b>Versuchsbeschreibung</b>	<b>19</b>
2.1	Mischungskalorimetrie . . . . .	19
2.2	Versuchsvorbereitungen . . . . .	20
2.3	Eichen des Thermoelements . . . . .	21
2.4	Bestimmung der Wärmekapazitäten . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Fehlerrechnung</b>	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>Fehlerdiskussion</b>	<b>28</b>
4.1	Wiegen der Metallproben . . . . .	28
4.2	Eichen des Thermoelements . . . . .	28
4.3	Kalorimeter . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>31</b>

# 1 Theoretische Grundlagen

## 1.1 Begriffe der Thermodynamik

### 1.1.1 Thermodynamische Systeme

Man versteht unter einem thermodynamischen System ein System von Atomen und Molekülen, das von seiner Umgebung abgegrenzt ist. Je nach Art des Systems kann ein Austausch von Energie in Form von Wärme, Materie oder mechanischer Arbeit stattfinden. Durch physikalische Größen wie Temperatur, Druck oder Volumen etc. kann ein solches thermodynamisches System eindeutig beschrieben werden. Man unterscheidet anhand der Art der Abgrenzung zur Umgebung unterschiedliche Systemtypen:

Ein System, das weder Arbeit, Wärme noch eine Stoffmenge austauschen kann bezeichnet man als **abgeschlossen (isoliert)**. Ein Beispiel hierfür ist eine Thermoskanne mit Kaffee. Ist ein Wärmetransport und auch ein Arbeitstransport möglich, die Stoffmenge bzw. Masse aber konstant so handelt es sich um ein **geschlossenes System (masseisoliert)**. Als dritte Kategorie besteht ein offenes System, das sowohl Arbeit als auch Wärme und Masse mit seiner Umgebung austauschen kann. Jeder menschliche Körper oder Lebewesen oder auch ein Haus stellt ein offenes thermodynamisches System dar.

Eine wichtige Eigenschaft von Systemgrenzen ist im Einzelnen die Wärmeisolation. Ein wärmedichtes System nennt man adiabatisch und eines, das Wärme leitet nichtadiabatisch bzw. diatherm.

Als weitere Klassifikation von thermodynamischen Systemen ist wichtig, ob es sich um ein homogenes (nur eine Phase) oder ein inhomogenes System handelt, das mehrere Phasen beinhaltet. Hier bezeichnet man im Gegensatz zur Wellenlehre die Phase als physikalisch einheitlichen Bereich eines Systems. Beispielsweise fest, flüssig oder gasförmig. Die Unterscheidung wird meist mit Hilfe der Dichte getroffen.

Des Weiteren kann man auch noch zwischen Einstoff-Systeme oder Mehr-Stoff Systeme differenzieren.

### 1.1.2 Zustandsgrößen und Prozessgrößen

Die Gesamtheit aller makroskopischen Eigenschaften, die durch äußere Bedingungen festgelegt sind, wird als Zustand eines Systems bezeichnet. Es ist vollständig festgelegt, wenn man die Größen Druck, Temperatur, Volumen und seine chemische Zusammensetzung kennt. Ändern sich diese Größen nicht mit der Zeit, so liegt ein Gleichgewichtszustand vor. Ein solches System wird als stationär bezeichnet.

Eindeutig bestimmt ist ein Gleichgewichtszustand, wenn Druck, Volumen und Temperatur festgelegt sind. Deshalb nennt man sie auch **Zustandsgrößen**.

Man unterscheidet:

**Extensive Zustandsgrößen:** (wie viel?) proportional zur Größe des Systems z.B. Masse, Volumen

**Intensive Zustandsgrößen:** (wie stark?) von der Größe des Systems unabhängig z.B. Druck

**Prozessgrößen** sind vom Verlauf der Zustandsänderung abhängig und treten nur an den Systemgrenzen auf. Allgemein bezeichnet man in der Thermodynamik als **Prozess** eine Zustandsänderung vom Anfangszustand Z(1) zum Endzustand(2).

### 1.1.3 Die Temperatur

Die thermodynamische Temperatur ist eine physikalische Basisgröße, welche den thermischen Zustand eines Körpers beschreibt (Zustandsgröße).

Erst die Entwicklung der kinetischen Gastheorie brachte die mikroskopische Deutung der Wärmemenge eines Körpers als gesamte Energie seiner Moleküle. Also sowohl der kinetischen, als auch der potentiellen. Als Maß für die mittlere kinetische Energie freier Gasatome (der Masse  $m$ ) mit drei Freiheitsgraden der Bewegung kann die Größe:

$$T = \frac{1}{k} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{m}{2} \cdot \overline{v^2} \quad (1)$$

verwendet werden. Sie heißt absolute Temperatur.

Die Temperatur eines Körpers ist demnach ein Maß für die mittlere Bewegungsenergie je Molekül.

Die oben genannte Definition der absoluten Temperatur ist jedoch im Allgemeinen wenig hilfreich. Man benötigt Messverfahren.

Qualitativ kann man über das menschliche Wärmeempfinden unseres Körpers Temperaturangaben machen. Die Haut hat dafür spezielle Sinneszellen, die uns sagen, ob ein Körper eher warm oder kalt ist. Dies ist aber im äußersten Maße ungenau, da es immer von der Temperatur abhängt die man davor gefühlt hat. Man benötigt also verlässliche Messinstrumente, die genügend oft reproduzierbare Ergebnisse liefern.

### 1.1.4 Temperaturmessung, Thermometer und Temperaturskalen

Im Allgemeinen kann man zur **Temperaturmessung** alle physikalischen Größen verwenden, die sich mit der Temperatur verändern. Dies sind z.B.:

Der elektrische Widerstand eines Körpers. Für Metalle wird dieser mit steigender Temperatur größer, für Halbleiter kleiner.

Die elektrische Kontaktspannung zwischen zwei verschiedenen Metallen.

Die geometrische Abmessung von bestimmten Körpern. Bei steigender Temperatur dehnen sich die meisten Körper aus.

D.h. Volumina werden größer oder beispielsweise Drähte werden länger.  
Man nutzt diese Eigenschaften gezielt zur Messung der Temperatur aus.

Die Instrumente zur Messung nennt man **Thermometer**. In der Praxis verwendet man häufig die Volumenänderung von Flüssigkeiten (Flüssigkeitsthermometer) oder die Änderung der Kontaktspannung (Thermoelement). Thermometer zeigen immer ihre Eigentemperatur an. Erst nach einer gewissen Zeit stimmt diese mit der Umgebungstemperatur überein. Man spricht hier von einer gewissen Trägheit der Thermometer. Zudem können sie die zu messende Temperatur des Körpers bzw. des Mediums verändern und so die Messung selbst verfälschen.

Zur quantitativen Angabe der Temperatur muss man Zahlenwerte für ganz bestimmte Temperaturen festlegen, die bei leicht einzustellenden äußeren Bedingungen gut reproduzierbar sind. Man nennt sie **Temperaturfixpunkte**.

Ein solcher Fixpunkt ist zum Beispiel der Erstarrungspunkt von Wasser bei  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $273,15\text{K}$  oder  $32^{\circ}\text{F}$ . Wie man hier sieht, gibt es unterschiedliche Skalen für die Temperatur, die man alle nach festgelegten Formeln ineinander überführen bzw. umrechnen kann. Die Werte dieser Fixpunkte beziehen sich alle druckabhängigen Größen in der Physik auf den Normaldruck von  $1013,25\text{ hPa}$ .

**Flüssigkeitsthermometer:** Ein Maß für die Temperatur kann die Länge einer Flüssigkeitssäule (Quecksilber, Alkohol, Pentan u.a.) sein. Der Messbereich ist hier aber begrenzt durch den Siede- und Erstarrungspunkt des jeweiligen Stoffes. Häufige Messfehler entstehen, wenn nicht die gesamte Flüssigkeitssäule der selben Temperatur des zu messenden Mediums ausgesetzt ist.

**Thermoelemente:** Dieses besteht aus zwei unterschiedlichen Metallen an deren Oberfläche aufgrund des Seebeck-Effektes eine temperaturabhängige Spannung entsteht. Der Effekt beruht darauf, dass einige frei beweglichen Elektronen die Oberfläche eines Metalls verlassen können, wenn die kinetische Energie mindestens gleich der Austritts- oder Ablösarbeit ist. Da diese materialabhängig ist, treten bei der engen Berührung zweier unterschiedlicher Metalle einige Elektronen vom Metall mit der niedrigeren Austrittsarbeit in das andere über. Es entsteht eine Berührungsspannung, deren Größe dann temperaturabhängig ist. Ein Thermoelement besteht aus zwei solcher Berührstellen. Besitzen beide unterschiedliche Temperaturen, so fließt als Folge einer Thermospannung ein Thermostrom. Seine Größe hängt vom Stromkreiswiderstand sowie von den Materialien und der Temperaturdifferenz ab.

**Metallthermometer:** Es besteht aus einem Bimetallstreifen. Hierbei handelt es sich um zwei miteinander verschweißten Streifen unterschiedlicher Metallsorten. Auf Grund der ungleichen Ausdehnung der zwei Metalle biegt sich der Gesamtstreifen bei der Erwärmung. Die Krümmung des Streifens ist ein Maß für die Änderung der Temperatur.

**Widerstandsthermometer:** Mit der Änderung der Temperatur ändert sich auch der elektrische Widerstand von Metallen und Halbleitern. Somit auch der in einem Stromkreis fließende Strom. Der Vorteil dieser Thermometer ist, dass zwischen dem Messgerät und der Messstelle ein großer Abstand möglich ist. Als Widerstand verwendet man meist einen ausgeglühten Platindraht.

## 1.2 Zustandsgleichungen

### 1.2.1 Zustandsgleichung für das ideale Gas

Die Zustandsgleichung eines Systems gibt an, wie seine messbaren Eigenschaften voneinander abhängen. Grundlegend hierfür ist der vorliegende Zustand des Systems, genau definiert durch die Zustandsgrößen (auch **Zustandsvariablen** ( $p$ ,  $T$ ,  $V$ ,  $n$ ) genannt).

Geht man davon aus, dass man die Stoffmenge konstant hält, beschränkt man sich auf eine Funktion  $f(p, V, T)$ . Diese Funktion wird als **Zustandfunktion** bezeichnet. (Hieraus folgt, dass bei konstanter Masse bzw. Stoffmenge nur zwei der drei Zustandsvariablen zur eindeutigen Beschreibung des Zustandes vom System nötig sind).

Als Grundlage der allgemeinen Zustandsgleichung für ein ideales Gas gelten die beiden Gesetze von BOYLE und MARIOTTE, sowie das Gesetz von GAY-LUSSAC:

#### **Gesetz von BOYLE-MARIOTTE:**

Ein Gas wird als ideal bezeichnet, wenn bei gleichbleibender Temperatur gilt:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{const.} \quad (\text{isotherm}) \quad (2)$$

Trotz der konstant gehaltenen Temperatur kann ein Wärmeaustausch stattfinden. Man geht davon aus, dass bei einem idealen Gas keine molekularen Wechselwirkungen stattfinden können. Die Moleküle werden als Punktmassen betrachtet.

#### **1. Gesetz von GAY-LUSSAC:**

Das Volumen eines eingeschlossenen Gases ist der absoluten Temperatur proportional, solange der Druck nicht verändert wird:

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \quad (\text{isobar}) \quad (3)$$

**2. Gesetz von GAY-LUSSAC:** Der Druck eines eingeschlossenen Gases ist der absoluten Temperatur proportional, solange das Volumen nicht verändert wird:

$$\frac{p}{T} = \text{const.} \quad (\text{isochor}) \quad (4)$$

Eine Anwendung dieser Gesetze setzt voraus, dass bei der Temperaturänderung entweder der Gasdruck oder das Gasvolumen konstant bleibt. Dies ist jedoch nur selten der Fall. Aus diesem Grund fasst man die drei Gesetze zu einem zusammen:

### Zustandsgleichung des idealen Gases:

Die Zustandänderung wird in zwei Schritten durchgeführt:

1. Änderung der Temperatur bei gleichem Druck
2. Änderung des Drucks bei gleich bleibender Temperatur

Dann gilt für eine bestimmte Masse eines Gases:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \text{const.} \quad (5)$$

und auch:

$$pV = \nu RT \quad (6)$$

Mit der speziellen **Gaskonstanten R** ( $8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$ ), die angibt, wie viel mechanische Arbeit 1 kg eines Gases verrichten kann, wenn es um 1 K erwärmt wird.

### 1.2.2 Reale Gase — Die Van-der-Waals Gleichung

Die Gesetze für das ideale Gas gelten exakt nur für das (hypothetische) ideale Gas, das beim Abkühlen bis zum absoluten Nullpunkt nicht kondensiert.

Die meisten Gase kommen den Eigenschaften des idealen Gases nahe, wenn ihre Temperatur genügend weit oberhalb ihres Verflüssigungspunktes liegt, wenn also keine Kräfte zwischen den Molekülen wirken und das Eigenvolumen sehr klein gegen das Gasvolumen ist.

In der Nähe des Kondensationspunktes weichen jedoch die gesamten Eigenschaften der realen Gase stark von denen des idealen Gases ab.

Das Gesetz für das ideale Gas unterscheidet sich von dem des idealen Gases durch die Erweiterung des **Binnendrucks** und des so genannten **Kovolumens**.

Der Binnendruck entsteht durch die Kohäsion zwischen den Molekülen und ist proportional zum Abstand zweier Nachbarmoleküle und der Anzahl der benachbarten Moleküle, also proportional dem Quadrat der Gasdichte.

Des Weiteren ist das Gasvolumen um das Kovolumen zu verkleinern. Es ist das kleinste Volumen, auf das die Moleküle der Gesamtmasse  $m$  gebracht werden können. Das Kovolumen beträgt etwa das vierfache des Eigenvolumens des Moleküls.

Für den Binnendruck

$$\frac{a \cdot n^2}{V^2} \quad (7)$$

und das Kovolumen gilt:

$$b \cdot n \quad (8)$$

mit den Van-der-Waals Konstanten  $a = 3 \cdot p_{kr} \cdot \frac{V_{kr}^2}{n^2}$  und  $b = \frac{V_{kr}}{3 \cdot n}$

Damit ergibt sich für reale Gase die

**Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung:**

$$\left( p + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) \cdot (V - b \cdot n) = nRT \quad (9)$$

### 1.3 Irreversible und Reversible Zustandsänderungen

Alle in einem abgeschlossenen System möglichen Prozesse lassen sich einteilen in reversible (umkehrbare) und irreversible (nicht umkehrbare) Vorgänge.

Ein Vorgang wird als reversibel bezeichnet, wenn durch Umkehr seiner Ablaufrichtung der Ausgangszustand wieder erreicht wird, ohne dass Energiezufuhr nötig ist. Sie entsprechen idealisierten Grenzfällen und existieren nicht in der Natur. Damit eine Zustandsänderung reversibel ist, muss das System in jedem Moment im thermodynamischen Gleichgewicht sein. Aus diesem Grund kann man reversible Zustandsänderungen nur herbeiführen, wenn man die Änderung unendlich langsam vollführt.

Irreversible Vorgänge laufen von selbst nur in eine Richtung ab. Die Umkehrung zum Ausgangszustand ist nur unter äußeren Einwirkungen möglich. Des Weiteren vergrößert sich die Entropie bei einem irreversiblen Vorgang fortwährend.

Es ist zu beachten, dass diese Aussagen nur für geschlossene Systeme gelten, die keinerlei Wechselwirkungen mit der Umgebung haben.

Betrachtet man ein makroskopisches System, kann die Entropie durchaus abnehmen, jedoch nur auf Kosten der Entropiezunahme der anderen Teilsysteme. Ein Beispiel hierfür sind alle Lebewesen, die geordnete Zellstrukturen aufbauen auf Kosten der Entropiezunahme ihrer natürlichen Umgebung. Folglich können sich geordnete Strukturen von selbst nur in offenen Systemen bilden, fern vom thermodynamischen Gleichgewicht.

Streng genommen kommen also in abgeschlossenen Systemen keine reversiblen Zustandsänderungen vor, weil immer ein Teil der Bewegungsenergie durch unvermeidliche Reibung in Wärme umgewandelt wird.

## 1.4 Die vier Hauptsätze der klassischen Thermodynamik

### 1.4.1 Nullter Hauptsatz

Befinden sich zwei Körper im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten, so stehen sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.

### 1.4.2 Erster Hauptsatz

Allgemein machen die vier Hauptsätze Aussagen über Prozessrealisierungen. Den ersten Hauptsatz nennt man auch den Energiesatz, denn er besagt:

dass alle Prozessrealisierungen unmöglich sind, bei denen Energie erzeugt oder vernichtet wird. Dies bedeutet nicht, dass sich die Energie eines Systems durch eine Zustandsänderung nicht verändern darf, sondern: Jede Änderung der Energie eines beliebigen Systems kann nur verwirklicht werden, dass Energie mit einem zweiten System ausgetauscht wird.

Dies hat die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile (1. Art) zur Folge. Es kann durch diese Einschränkung keine Maschine bzw. System geben, das mehr Energie abgibt, als ihm zuvor zugeführt wurde.

Der Energieerhaltungssatz gilt ohne Einschränkung auch in der Thermodynamik, wenn die so genannte innere Energie des Systems berücksichtigt wird. Nur mit der Umgebung ausgetauschte Arbeit oder Wärmeenergie kann die innere Energie des Systems verändern:

**Die Summe der einem System von außen zugeführten Wärme und der zugeführten Arbeit ist gleich der Zunahme seiner inneren Energie.**

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (10)$$

Für ideale Gase ist die Arbeit, die das System bei der Expansion um  $dV$  gegen den äußeren Druck  $p$  verrichtet, durch

$$dW = -p \cdot dV \quad (11)$$

gegeben. Daraus folgt:

**Der erste Hauptsatz für ein ideales Gas**

$$dU = \delta Q - p \cdot dV \quad (12)$$

$U$  ist dabei die innere Energie des Systems.  $\delta Q$  die zu- oder abgeführte Wärme und  $dW$  die aufgebrauchte oder gewonnene mechanische Arbeit. Es ist zu beachten, dass  $Q$  selbst keine

Zustandsgröße ist, weil sich der Zustand eines Systems bei der Zufuhr von Wärme zwar ändert, er sich jedoch mit Hilfe von  $Q$  nicht eindeutig definieren lässt. Es können sich ja  $U$  oder  $V$  ändern. Mathematisch gesehen heißt das, dass  $\delta Q$  kein vollständiges Differenzial ist.

### 1.4.3 Zweiter Hauptsatz

Der wesentliche Begriff des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ist die **Entropie**. Sie ist ein Maß für die **Realisierungstendenz** eines Zustandes ( Prof. P.C.Hägele). Der zweite Hauptsatz formuliert sich dann in folgender Weise:

**Bei einem in einem (isolierten) System von selbst ablaufenden Vorgang kann das System nur in solche Zustände übergehen, deren Realisierungstendenz größer ist, als die des Ausgangszustandes.** (Keller 1977)

**Dies besagt, dass in abgeschlossenen Systemen nur solche Vorgänge von selbst ablaufen können, bei denen die Entropie zunimmt. Zudem ist wichtig, dass Entropie niemals vernichtet werden kann, wohl aber erzeugt.**

Bei **reversiblen** Prozessen ändert sich die Entropie allein durch den Austausch mit der Umgebung:

$$dS = \frac{\delta Q_{ref}}{T} \quad (13)$$

Im **irreversiblen** Fall gilt:

$$dS > \frac{\delta Q_{irr}}{T} \quad (14)$$

**Abschließend ist festzuhalten, dass es aufgrund des zweiten Hauptsatzes nicht möglich ist: Wärme von einem kälteren zu einem wärmeren Reservoir zu bringen, ohne dabei mechanische Arbeit zu verrichten. ( Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art).**

### 1.4.4 Dritter Hauptsatz

Die Aussage des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik lautet:

**Es ist prinzipiell nicht möglich den absoluten Temperaturnullpunkt zu erreichen.**

Möchte man den absoluten Nullpunkt  $T=0$  erreichen, so müsste dies durch einen adiabatischen Prozess geschehen, weil bei allen anderen Prozessen mit Wärmeaustausch bereits

ein anderes kälteres System vorhanden sein müsste, um eine Abkühlung zu erreichen. Bei einem adiabatischen Prozess findet keine Entropieänderung statt, da  $\delta Q = 0$  ist.

Es gilt für einen adiabatischen Prozess:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial V} \cdot dV + \frac{\partial S}{\partial T} \cdot dT = 0 \quad (15)$$

daraus folgt:

$$dT = -\frac{(\partial S/\partial V)_T}{(\partial S/\partial T)_p} \cdot dV \quad (16)$$

Für die jeweiligen partiellen Ableitungen gilt:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta S}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{T \cdot \Delta T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (17)$$

sowie auch

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) \quad (18)$$

Strebt nun  $T \rightarrow 0$  folgt:

$$\frac{\partial F}{\partial T} \rightarrow \frac{\partial U}{\partial T} = C_v \quad (19)$$

Setzt man dies nun in die obige Formel für dT ein erhält man:

$$dT = -T \cdot \frac{C_v}{C_p} \quad (20)$$

Möchte man nun die Temperatur gegen den absoluten Nullpunkt streben lassen ( $T \rightarrow 0$ ), so strebt automatisch auch dT gegen Null. Daraus folgt eindeutig, dass der Temperaturnullpunkt nie zu erreichen ist.

## 1.5 Entropie und Wahrscheinlichkeit

Die Entropie in einem (wärme)abgeschlossenen System nimmt zu, wenn ein unwahrscheinlicherer ( $w_1$ ) Zustand in einen wahrscheinlicheren ( $w_2$ ) übergeht.

Es gilt nach Boltzmann:

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 = K_B \cdot \ln\left(\frac{w_2}{w_1}\right) \quad (21)$$

**Wachsende Entropie bedeutet demnach für ein System nichts anderes als der Übergang in einen Zustand höherer Wahrscheinlichkeit.**

Der Absolutwert der Wahrscheinlichkeit hängt ab von den so genannten **Makro- und Mikrozuständen** eines Systems. Die Frage ist nun wie viele unterschiedliche Mikrozustände denselben Makrozustand ergeben. Denn dies beinhaltet indirekt die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Makrozustandes.

Die Abzählung der Mikrozustände ergibt die **Komplexionenzahl K** (Zahl der Anordnungen). Es gilt die Beziehung:

$$S = k_B \cdot \ln(K) \quad (22)$$

**Die Entropie ist somit proportional zur Zahl der Realisierungsmöglichkeiten K eines thermodynamischen Zustandes. Je größer K ist, desto wahrscheinlicher liegt dieser Zustand vor und desto größer ist die Entropie!**

## 1.6 Thermodynamische Potentiale und deren Zusammenhang mit den Zustandsgrößen

Ein thermodynamisches System, an dem sich zeitlich nichts ändert befindet sich im Gleichgewicht. Dieser Gleichgewichtszustand kann stabil oder labil sein. Unter labil versteht man die Tatsache, dass ein System nach einer kurzzeitigen Verschiebung wieder zum Gleichgewichtszustand zurückkehrt. Ziel ist es nun physikalische Größen zu finden, welche den thermodynamischen Gleichgewichtszustand eindeutig charakterisieren.

Der Entropiebegriff und die ersten beiden Hauptsätze ermöglichen die Einführung von thermodynamischen Potentialen, welche für die Beschreibung von Zustandsänderungen geeignet sind.

1. Unter adiabatisch-isochoren Bedingungen liegt das Gleichgewicht im Minimum der inneren Energie U.

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \quad (23)$$

2. Unter isothermisochoren Bedingungen ist das Gleichgewicht gegeben durch das Minimum der freien Energie F:

$$F = U - T \cdot S \quad (24)$$

3. Unter adiabatischisobaren Bedingungen liegt das Gleichgewicht im Minimum der Enthalpie H:

$$H = U + T \cdot S \quad (25)$$

4. Unter isothermisobaren Bedingungen ist das Gleichgewicht gegeben durch das Minimum der freien Enthalpie (Gibbs'sche Energie) G:

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S \quad (26)$$

Der Vorteil der Einführung der thermodynamischen Potentiale G, H, F und deren Basis U besteht darin, dass man alle Zustandsgrößen als partielle Ableitungen der Potentiale schreiben kann.

Die totalen Differentiale sind:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \cdot dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \cdot dT \quad (27)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \cdot dV + \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \cdot dS \quad (28)$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \cdot dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \cdot dT \quad (29)$$

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \cdot dp \quad (30)$$

Darüber hinaus erhält man durch diese Gleichungen eine neue Relation zwischen den Zustandsgrößen und den thermodynamischen Potentialen:

Für die Entropie gilt:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (31)$$

Für den Druck

$$p = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (32)$$

Während sich für das Volumen ergibt:

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (33)$$

## 1.7 Molekulare Modellvorstellungen

### 1.7.1 Die kinetische Energie eines Moleküls

Die mittlere kinetische Energie der Moleküle in einem Stoff ist die Ursache der Temperatur. Nach der kinetischen Gastheorie geht man davon aus, dass der Druck eines Gases komplett durch Stöße der Gasmoleküle auf eine Behälterwand übertragen wird.

Die kinetische Energie eines Moleküls beträgt:

$$\langle E_{Kin} \rangle = \frac{1}{2} \cdot m_M \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \quad (34)$$

dabei ist  $\langle v^2 \rangle$  die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle und  $k_B$  die Boltzmann Konstante ( $1,381 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$ ).

Generell lässt sich also sagen, dass die mittlere kinetische Energie je Molekül ein Maß für die absolute Temperatur ist.

### 1.7.2 Freiheitsgrade und Äquipartitionsprinzip

Die Translationsenergie eines Teilchens kann in die drei Komponenten längs der rechtwinkligen Koordinaten des kartesischen Systems zerlegt werden. Diese unabhängigen Translationskoordinaten werden als **Translationsfreiheitsgrade** bezeichnet.

Auch die Rotation von Molekülen kann mit Hilfe der Winkelgeschwindigkeit in drei Komponenten zerlegt werden. Dies Ausnahme bilden einatomige Gase, sie haben anstatt drei nur zwei **Rotationsfreiheitsgrade**.

Da die Atome innerhalb des Moleküls gewisse Abstände je nach Bindungsart haben, treten innerhalb des Moleküls auch Schwingungen auf. Diese stellen die **Schwingungsfreiheitsgrade** dar, die ein Molekül besitzt.

Bildet man die Summe der Translations- Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade ergibt die Zahl der Freiheitsgrade eines Moleküls. Sie geben die maximalen Bewegungsmöglichkeiten innerhalb des Moleküls und des Moleküls im Gesamten an.

Die obige Gleichung der kinetischen Energie bezieht sich auf ein 1-atomiges Gasmolekül. Dieses hat drei Freiheitsgrade der Translation.

Dieser Gleichverteilungssatz gilt analog für alle Freiheitsgrade. Nach Maxwell und Clausius gilt:

**Die Energie eines Moleküls verteilt sich gleichmäßig auf die Freiheitsgrade. (Äquipartitionsprinzip)**

**Ein Molekül mit f Freiheitsgraden besitzt also die mittlere Gesamtenergie:**

$$E_{\text{Molekül}} = \frac{f}{2} \cdot k_B \cdot T \quad (35)$$

### 1.7.3 Gitterschwingungen

Teilchen in Festkörpern können schwingen und bedingen dadurch dessen wesentlichen Eigenschaften: thermische, mechanische, optische, akustische und auch elektrische. Man kann sich die Atome in einem Festkörper wie ein Gitter vorstellen, an dessen Eckpunkten jeweils das Atom sitzt und die Gitterlinien durch die entsprechenden Bindungen innerhalb des Moleküls dargestellt werden. Je nach Bindungsart ( Wasserstoffbrücken, Van-der-Waals Kräfte u.a.) und Bindungsstärke ist das Gitter des Festkörpers entsprechend grob oder fein gerastert.

Durch Kräfte sind die Atome im Körper fest an ihre Ruhelage gebunden. Im Modell stellt man nun die Bindungen als Federn dar, da das Atom immer in die Ruhelage zurückkehren möchte, aufgrund der Rücktreibenden Kraft durch die Bindung. Wird dem Festkörper Energie zugeführt werden in ihm Schwingungen angeregt. Es handelt sich um Eigenschwingungen und deren Oberschwingungen. D.h. alle Teilchen schwingen mit gleicher Frequenz und (falls die Dämpfung unwesentlich ist) mit zeitlich konstanter Amplitude.

Allgemein ist die Anzahl der Eigenschwingungen gleich Teilchenzahl mal Anzahl der Freiheitsgrade jeder Kugel.

Man sieht nun, dass die Anzahl der Freiheitsgrade angibt, wie viele solcher Eigenschwingungen in einem Festkörper maximal möglich sind. Je nach Energiezufuhr (zum Beispiel Erhöhung der Temperatur oder auch des Druckes) werden diese Schwingungen mehr oder weniger stark angeregt und bestimmen wie anfangs erwähnt die makroskopischen Eigenschaften des Festkörpers.

## 1.8 Wärmekapazität

### 1.8.1 Definitionen

Unter der **Wärmekapazität** eines Stoffes versteht man allgemein die zum Erwärmen eines Körpers um 1K nötige Wärmemenge. Führt man also einem Körper oder einer Substanz (Gas oder Flüssigkeit) die Wärmemenge  $\delta Q$  zu, so bewirkt dies eine Änderung der Temperatur um  $dT$ . Man definiert die Wärmekapazität  $C$  der betreffenden Substanz als

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (36)$$

Die Wärmemenge ist eine Materialkonstante, welche absolut proportional zur Stoffmenge  $n$  der Substanz ist.

Meist verwendet man jedoch die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes, die das Verhältnis zur Masse angibt:

$$c = \frac{\delta Q}{dT \cdot M} = \frac{C}{M} \quad (37)$$

Man muss bei der Wärmekapazität darauf achten, auf welchem Weg die Erwärmung vorgenommen wurde. Unterschieden wird zwischen der Erwärmung bei konstantem Druck:  $C_v$  Und bei konstantem Volumen  $C_p$ .

### 1.8.2 Zusammenhang zwischen $C_p$ und $C_v$ beim idealen Gas

Für die Wärmekapazitäten gilt folgende Beziehung:

$$C_v = \frac{1}{\nu} \cdot \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{1}{\nu} \cdot \left( \frac{dU}{dT} \right)_V \quad (38)$$

$$C_p = \frac{1}{\nu} \cdot \left( \frac{dU}{dT} + \nu \cdot R \right)_p = \frac{1}{\nu} \cdot \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (39)$$

Die innere Energie  $U$  eines Gases im Volumen  $V$  entspricht der Gesamtenergie der  $N$  Moleküle in diesem Volumen. Sie hängt außerdem wie in (1.7.1) dargestellt von den Freiheitsgraden  $f$  der Moleküle ab.

Demnach gilt:

$$\bar{E}_{ges} = \frac{1}{2} \cdot f \cdot k_B \cdot T \quad (40)$$

und wegen der oben festgestellten Beziehung auch:

$$U = \frac{1}{2} \cdot f \cdot N \cdot k_B \cdot T \quad (41)$$

Für ein Mol eines idealen Gases folgt:

$$\frac{U}{\nu} = \frac{1}{2} \cdot f \cdot N_A \cdot k_B \cdot T = \frac{1}{2} \cdot f \cdot R \cdot T \quad (42)$$

mit  $N_A \cdot k_B = R$

Wird nun die Wärmemenge  $\delta Q$  zugeführt erhöht sich die innere Energie  $U$  um

$$\Delta U = \delta Q = \nu \cdot C_V \cdot \Delta T \quad (43)$$
$$\implies \Delta U = \frac{1}{2} \cdot \nu \cdot f \cdot R \cdot \Delta T = \nu \cdot C_V \cdot \Delta T$$
$$\implies C_V = \frac{1}{2} \cdot f \cdot R$$

Für die Wärmekapazität bei konstantem Druck ergibt sich

$$C_p = \frac{f + s}{2} \cdot R \quad (44)$$

Führt man nun diese beiden Formeln zusammen, erhält man eine einfache Relation der beiden Kapazitäten eines idealen Gases:

$$C_p - C_V = R \quad (45)$$

### 1.8.3 Spezifische Wärme bei Festkörpern

Bei tiefen Temperaturen gehen alle Substanzen bzw. Elemente in den flüssigen und schließlich in den festen Zustand über. Möchte man etwas über die spezifische Wärmekapazität bei sehr tiefen Temperaturen wissen, muss man sich über die da aufgetauten Freiheitsgrade Gedanken machen. Da Atome in Festkörpern nur um ihre fest gebundene Ruhelage schwingen können, haben sie keine Translations- oder Rotationsfreiheitsgrade, sondern nur Freiheitsgrade der Vibration bzw. Schwingung. Sie ist auf  $f = 2 \cdot 3 = 6$  beschränkt.

Im Modell zeigt sich, dass jedoch nicht die gesamte Schwingungsenergie der Atome gleich verteilt ist, sondern über einen weiten Bereich hinweg.

Man betrachtet hierzu eine eindimensionale Anordnung in einem idealen Kristall, in dem alle Atome im gleichen Abstand  $d$  nebeneinander angeordnet sind. Schwingen die Atome, können sich in Folge der Kopplung Wellen im Kristall ausbreiten. Sowohl longitudinale als auch transversale Wellen können auftreten.

Beträgt  $\lambda = 2d$  ist die Wellenlänge am kürzesten, bei der zwei benachbarte Atome gegeneinander schwingen. Es herrscht hier die höchste Frequenz. Die Schwingung mit der längsten Wellenlänge  $\lambda = 2L$  ( $L$ : Länge des Kristalls) hat die kleinste Schwingungsenergie.

Bei tiefen Temperaturen können nur Schwingungen mit sehr kleinsten Energien angeregt werden. Mit steigender Temperatur wird die Zahl der anregbaren Schwingungen immer größer, bis alle angeregt sind.

Die molare spezifische Wärme eines atomaren Festkörpers steigt wegen der sehr großen Zahl ( $Z = N^3$ ) aller möglichen Schwingungen praktisch kontinuierlich mit der Temperatur an.

Bei tiefen Temperaturen gilt deshalb:

**Das Gesetz von Debye:**  $C_V \propto T^3$

Erst wenn alle Freiheitsgrade aufgetaut sind und alle Schwingungen angeregt sind kann man das

**Gesetz von Dulong-Petit verwenden:**

$$C_V = f \cdot \frac{1}{2} \cdot N_A \cdot k_B = 3R \quad (46)$$

Dieses Gesetz gilt erst ab bestimmten Temperaturen, die stoffabhängig ist. Man nennt sie auch Debye-Temperatur.

Folglich gibt die Messung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität bei konstantem Volumen eines Festkörpers Informationen darüber, wie die Frequenzen seiner Gitterschwingungen verteilt sind. Damit kann man Rückschlüsse auf die Kopplungskräfte zwischen den Atomen bzw. Molekülen schließen.

## 2 Versuchsbeschreibung

### 2.1 Mischungskalorimetrie

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers benutzt man im Labor häufig als Messverfahren die Mischungskalorimetrie. Hierfür benötigt man ein mit Wasser gefülltes Gefäß und einige Hilfsinstrumente zum Erhitzen der Messproben sowie zum Messen der auftretenden Temperaturen, zum Wiegen der im Versuch benutzten Massen und zur Bestimmung des Luftdrucks. Die Messprobe wird gleichmäßig auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und anschließend in das Kalorimeter – ein Gefäß mit einem nach außen durch ein Vakuum isolierten, mit kälterem Wasser gefüllten Innentopf – gekippt und die sich einstellende Mischtemperatur gemessen. Aus der Differenz der Anfangs- und Mischtemperatur des Wasserbads und mit Hilfe der bereits bekannten Messgrößen lässt sich nun die spezifische Wärmekapazität der Messprobe berechnen. Zur Herleitung betrachtet man die Wärmeterme, die ausgetauscht werden. Das Kalorimeter (Masse  $m_K$ , spezifische Wärmekapazität  $c_K$ ) und das darin enthaltene Wasser ( $m_W$ ,  $c_W$ ) müssen Wärme aufnehmen, um von der Anfangstemperatur  $T_A$  auf die Mischtemperatur  $T_M$  erhitzt zu werden, d.h. für die aufgenommene Wärme  $Q_{auf}$  gilt:

$$Q_{auf} = (m_W c_W + m_K c_K) \cdot (T_M - T_A) \quad (47)$$

Diese Wärmemenge wird durch die Messprobe ( $m_P$ ,  $c_P$ ) und die geringe Menge der an ihr haftenden Wassertropfen ( $m_T$ ,  $c_W$ ) zugeführt und muss von diesen abgegeben werden, wenn sie von der Siedetemperatur des Wassers  $T_S$  auf die Mischtemperatur  $T_M$  abkühlen:

$$Q_{ab} = (m_P c_P + m_T c_W) \cdot (T_S - T_M) \quad (48)$$

Da das Kalorimeter (näherungsweise) isoliert ist, kann man weitere Wärmeströme ausschließen und somit die aufgenommene Wärme der abgegebenen gleichsetzen. Durch Umformen erhält man schließlich eine Gleichung für die spezifische Wärmekapazität  $c_P$  der Messprobe:

$$c_P = \frac{(m_W c_W + m_K c_K) \cdot (T_M - T_A)}{m_P \cdot (T_S - T_M)} - \frac{m_T c_W}{m_P} \quad (49)$$

## 2.2 Versuchsvorbereitungen

Zunächst mussten alle erforderlichen Messgrößen der Messproben und des Kalorimeters bestimmt werden. Dazu wurden die Metallgewichte zunächst trocken und anschließend mit Wasser benetzt gewogen, um die Masse des Gewichts selbst und die Menge des daran haftenden Wassers aus der Differenz zu erhalten. Das Kalorimeter wurde ebenfalls trocken und vor jeder Versuchsreihe zur Bestimmung der Füllmenge nochmals mit Wasser gewogen. Mit dem gemessenen Luftdruck lies sich die hier im Labor geltende Siedetemperatur des Wassers ermitteln. Dazu musste zunächst der Druck von der Quecksilberskala in die übliche Druckeinheit Pa umgerechnet und anschließend mit Hilfe von Literaturangaben die Siedetemperatur  $T_S$  interpoliert werden.

Messwerte	trocken	benetzt	$m_{\text{Tropfen}}$
$m_{\text{Messing}}$	107,1 g	107,3 g	0,2 g
$m_{\text{Eisen}}$	115,8 g	115,9 g	0,1 g
$m_{\text{Alu}}$	107,7 g	107,9 g	0,2 g
$P_{\text{Luft}}$	950,35 hPa	$m_K$	116,7 g
		$T_{\text{Siede}}$	98,30 °C

Abbildung 1: Messwerte aus der Vorbereitung

Zur späteren Kontrolle der Messungen wurden noch die Wärmekapazitäten für die drei Messproben aus Messing, Eisen und Aluminium sowie das Kalorimeter (ebenfalls Aluminium) nachgeschlagen.

Literaturwerte			
$c_{\text{Messing}}$	$384 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$	$c_{\text{Alu}}$	$896 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$
$c_{\text{Eisen}}$	$452 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$	$c_{\text{Wasser}}$	$4182 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$
Quelle: Kuchling Taschenbuch			

Abbildung 2: Literaturwerte als Kontrollangaben

## 2.3 Eichen des Thermoelements

Da normale Stabthermometer durch ihre Größe und Bauart für das Experiment ungeeignet sind, wurde für den Versuch ein Thermoelement benutzt.

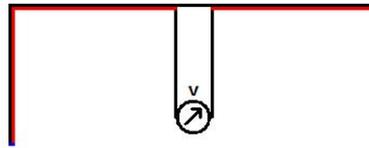


Abbildung 3: Skizze eines Thermoelements

Dabei handelt es sich prinzipiell um ein Messinstrument aus zwei Metallen, an deren Grenzschicht eine thermoelektrische Spannung entsteht. Diese Spannung ist temperaturabhängig und erlaubt so über die Spannungsdifferenz eine Messung der Temperaturdifferenz beider Enden. Wie auch hier im Experiment wird als Referenztemperatur Eiswasser verwendet, da es sehr exakt und konstant die Temperatur von  $0^{\circ}\text{C}$  hält. Die vom Thermoelement gemessene Spannung lässt sich nun verstärken und der Verlauf während der Messung auf einem y-t-Schreiber als Kurve darstellen.

Zur Eichung des Thermoelements werden zuerst die beiden Fühler in Eiswasser getaucht, ein Nullpunkt festgelegt und anschließend der spätere Temperatur-Messbereich durchfahren. Dazu wird einer der beiden Fühler in ein Wasserbad mit einem Tauchsieder gesteckt, und die auf einem Stabthermometer gemessenen Temperaturschritte auf dem y-t-Schreiber festgehalten. Ein Magnetrührer am Boden des Gefäßes sorgt für ein ständiges Durchmischen des Wassers und soll so eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung gewährleisten.

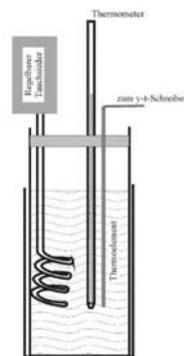


Abbildung 4: Wasserbad mit Tauchsieder

(Quelle: Protokoll von Andreas Birnesser und Sascha Wagner)

Diese Messwerte lassen sich nun ablesen und in eine Tabelle übertragen, aus der man dann eine Funktion für die Temperatur innerhalb des Messbereichs errechnet.

<b>Eichung des Thermoelements</b>			
<b>x/cm</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Errechnete Temperatur</b>	<b>Abweichung Exp. - Regression</b>
0,00 cm	0,0 °C		
11,10 cm	21,5 °C	21,47 °C	0,03 °C
11,30 cm	22,0 °C	21,85 °C	0,15 °C
11,55 cm	22,5 °C	22,34 °C	0,16 °C
11,85 cm	23,0 °C	22,92 °C	0,08 °C
12,10 cm	23,5 °C	23,40 °C	0,10 °C
12,30 cm	24,0 °C	23,79 °C	0,21 °C
12,65 cm	24,5 °C	24,46 °C	0,04 °C
12,90 cm	25,0 °C	24,95 °C	0,05 °C
13,10 cm	25,5 °C	25,33 °C	0,17 °C
13,40 cm	26,0 °C	25,91 °C	0,09 °C
13,75 cm	26,5 °C	26,59 °C	-0,09 °C
13,95 cm	27,0 °C	26,98 °C	0,02 °C
14,25 cm	27,5 °C	27,56 °C	-0,06 °C
14,45 cm	28,0 °C	27,94 °C	0,06 °C
14,70 cm	28,5 °C	28,43 °C	0,07 °C
15,00 cm	29,0 °C	29,01 °C	-0,01 °C
15,25 cm	29,5 °C	29,49 °C	0,01 °C
15,45 cm	30,0 °C	29,88 °C	0,12 °C
15,70 cm	30,5 °C	30,36 °C	0,14 °C
16,00 cm	31,0 °C	30,94 °C	0,06 °C
16,25 cm	31,5 °C	31,42 °C	0,08 °C
16,55 cm	32,0 °C	32,00 °C	0,00 °C
16,75 cm	32,5 °C	32,39 °C	0,11 °C
17,00 cm	33,0 °C	32,87 °C	0,13 °C
17,30 cm	33,5 °C	33,45 °C	0,05 °C
17,60 cm	34,0 °C	34,03 °C	-0,03 °C
17,90 cm	34,5 °C	34,61 °C	-0,11 °C
18,15 cm	35,0 °C	35,10 °C	-0,10 °C
18,40 cm	35,5 °C	35,58 °C	-0,08 °C
18,65 cm	36,0 °C	36,07 °C	-0,07 °C
18,90 cm	36,5 °C	36,55 °C	-0,05 °C
19,15 cm	37,0 °C	37,03 °C	-0,03 °C
19,45 cm	37,5 °C	37,61 °C	-0,11 °C
19,65 cm	38,0 °C	38,00 °C	0,00 °C
19,90 cm	38,5 °C	38,48 °C	0,02 °C
20,20 cm	39,0 °C	39,06 °C	-0,06 °C
20,50 cm	39,5 °C	39,64 °C	-0,14 °C
20,75 cm	40,0 °C	40,13 °C	-0,13 °C
21,00 cm	40,5 °C	40,61 °C	-0,11 °C
21,25 cm	41,0 °C	41,09 °C	-0,09 °C
21,50 cm	41,5 °C	41,58 °C	-0,08 °C
21,75 cm	42,0 °C	42,06 °C	-0,06 °C

Dazu benutzt man die Steigung und den y-Achsenabschnitt einer linearen Regressionsgerade, die aus den Messwerten innerhalb des Temperaturbereichs von 21,5-42,0 °C hervorgeht.

Lineare Regression		
$T = mx + c$ als Ausgleichsgerade	Steigung m 1,9338	Offset c 0

Abbildung 5: Lineare Regressionsgerade

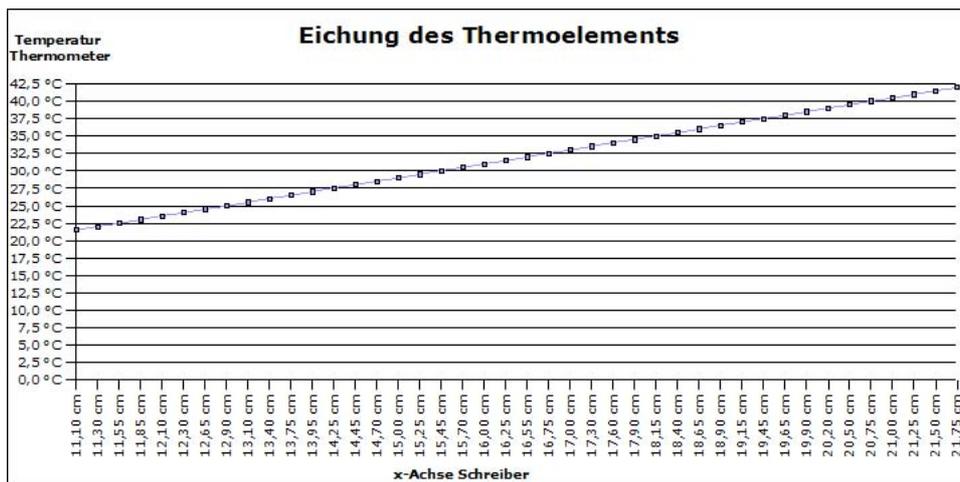


Abbildung 6: Eichung des Thermoelements

Hieraus ergeben sich dann auch die errechneten Temperaturwerte und die Abweichung der Messwerte vom jeweiligen rechnerischen Wert.

Die daraus gezeichnete Kurve gibt durch die höhere Auflösung einen besseren Einblick in die Abweichungen der einzelnen Messwerte vom linearen Verlauf, als die Kurve aus den Messwerten selbst.

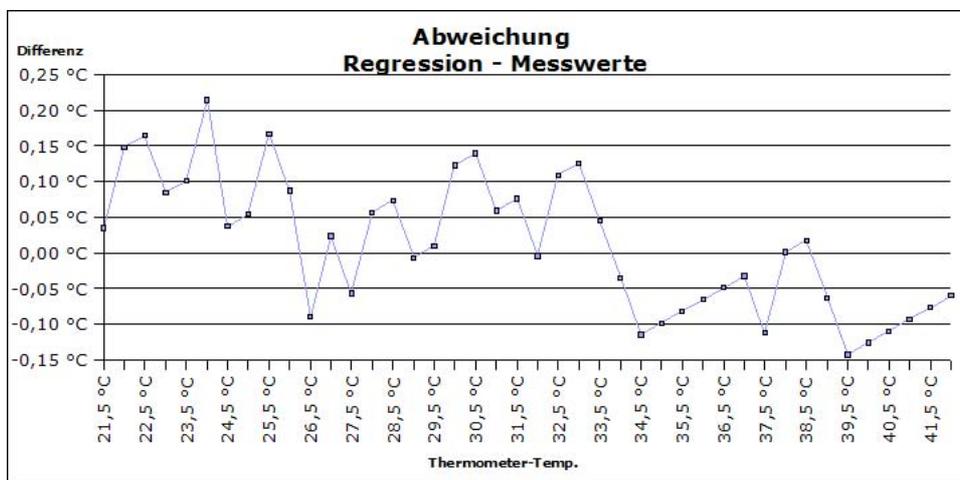


Abbildung 7: Differenz zwischen Messwerten und Regressionswerten

Nun besitzt man für den Messbereich eine Temperaturskala für das Thermoelement und kann mit den eigentlichen Messungen des Versuchs beginnen.

## 2.4 Bestimmung der Wärmekapazitäten

Aus dem großen Gefäß werden nun alle Messgeräte entfernt und die Messproben im kochenden Wasser auf dessen Siedetemperatur erhitzt. Währenddessen wird mit dem Thermoelement die Anfangstemperatur  $T_A$  im Kalorimeter bestimmt und aufgezeichnet. Nun wird der erste Metallklotz rasch aus dem Wasserbad genommen und in das Kalorimeter geworfen. Der Temperaturverlauf wird weiterhin auf dem y-t-Schreiber aufgezeichnet bis sich eine Mischtemperatur einstellt. Der Körper wird dann wieder zurück in das heiße Wasserbad zum erneuten Erhitzen gegeben und der Versuch mit der nächsten Probe wiederholt. Die sich einstellende Mischtemperatur  $T_M$  im Kalorimeter dient jeweils als neue Anfangstemperatur  $T_A$  für die nächste Probe. Nach einer Messreihe mit allen drei Proben wird im Kalorimeter das inzwischen warme Wasser wieder durch kühleres Leitungswasser ersetzt. Die Messungen werden so mit insgesamt drei unterschiedlichen Wassermengen  $m_W$  durchgeführt und die Messwerte aus dem Diagramm des y-t-Schreibers anschließend in eine Tabelle übertragen.

Messung 1			
$T_{Ruhe}$	10,60 cm	20,50 °C	$C_{Probe} \left[ \frac{J}{kg \cdot K} \right]$
$T_{Misch(Messing)}$	11,25 cm	21,76 °C	441,23
$T_{Misch(Eisen)}$	11,90 cm	23,01 °C	418,63
$T_{Misch(Alu)}$	13,05 cm	25,24 °C	819,91
			$m_{Füll} \quad 675,3 \text{ g}$

Messung 2			
$T_{Ruhe}$	10,60 cm	20,50 °C	$C_{Probe} \left[ \frac{J}{kg \cdot K} \right]$
$T_{Misch(Messing)}$	11,30 cm	21,85 °C	385,12
$T_{Misch(Eisen)}$	12,05 cm	23,30 °C	408,65
$T_{Misch(Alu)}$	13,45 cm	26,01 °C	850,65
			$m_{Füll} \quad 565,3 \text{ g}$

Messung 3			
$T_{Ruhe}$	10,70 cm	20,69 °C	$C_{Probe} \left[ \frac{J}{kg \cdot K} \right]$
$T_{Misch(Messing)}$	11,60 cm	22,43 °C	388,2
$T_{Misch(Eisen)}$	12,60 cm	24,37 °C	413,99
$T_{Misch(Alu)}$	14,45 cm	27,94 °C	865,14
			$m_{Füll} \quad 417,1 \text{ g}$

Abbildung 8: Messwerte der verschiedenen Messungen

### 3 Fehlerrechnung

Aus den berechneten Wärmekapazitäten lässt sich für jeden Stoff ein Mittelwert bilden.

Mittelwerte	
$c_{\text{Messing}}$	$404,85 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$
$c_{\text{Eisen}}$	$413,76 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$
$c_{\text{Aluminium}}$	$845,23 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$

Abbildung 9: Mittelwerte aus den errechneten Wärmekapazitäten

Die Messergebnisse bzw. die daraus errechneten Werte weichen deutlich von den Literaturwerten ab. Um die Genauigkeit der Messungen abschätzen zu können betrachtet man den Gauss-Fehler zu den Ergebnissen. Allgemein lautet dieser

$$|\Delta f| = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad (50)$$

wobei die Funktion hier der spezifischen Wärmekapazität entspricht. Die Gleichung für  $c_P$  nach allen Messgrößen abgeleitet ergibt dann für diesen Versuch folgende Terme:

$$\frac{\partial c_P}{\partial m_T} = -\frac{c_W}{m_P} \quad (51)$$

$$\frac{\partial c_P}{\partial m_P} = -\frac{(m_F c_W + m_K c_K) \cdot (T_M - T_A)}{m_P^2 \cdot (T_S - T_M)} + \frac{m_T c_W}{m_P^2} \quad (52)$$

$$\frac{\partial c_P}{\partial m_F} = \frac{c_W \cdot (T_M - T_A)}{m_P \cdot (T_S - T_M)} \quad (53)$$

$$\frac{\partial c_P}{\partial m_K} = \frac{c_K \cdot (T_M - T_A)}{m_P \cdot (T_S - T_M)} \quad (54)$$

$$\frac{\partial c_P}{\partial T_M} = \frac{m_F c_W + m_K c_K}{m_P} \cdot \frac{T_S - T_A}{(T_S - T_M)^2} \quad (55)$$

$$\frac{\partial c_P}{\partial T_A} = -\frac{m_F c_W + m_K c_K}{m_P \cdot (T_S - T_M)} \quad (56)$$

$$\frac{\partial c_P}{\partial T_S} = -\frac{(m_F c_W + m_K c_K) \cdot (T_M - T_A)}{m_P \cdot (T_S - T_M)^2} \quad (57)$$

Die Messungenauigkeiten werden dabei durch die Ablesegenauigkeit der Messinstrumente und die Anzahl der Messungen bestimmt.

Gauss-Fehler			
Temperaturen		Massen	
$\Delta T_{\text{Misch}}$	0,025 K	$\Delta m_{\text{Tropfen}}$	0,1 g
$\Delta T_{\text{Anfang}}$	0,025 K	$\Delta m_{\text{Probe}}$	0,05 g
$\Delta T_{\text{Siede}}$	0,025 K	$\Delta m_{\text{Füllung}}$	0,1 g
$T_{\text{Siede}}$	98,3 °C	$\Delta m_{\text{Kalorimeter}}$	0,05 g

Literaturwerte			
$c_{\text{Alu}}$	896 $\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$	$c_{\text{Wasser}}$	4182 $\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$
		$m_{\text{Kalorimeter}}$	116,7 g

Abbildung 10: Berechnung des Gaussfehlers

Daraus errechnet man für die einzelnen Messungen jeweils den Gauss-Fehler und erhält folgende Werte:

Gauss-Fehler			
Fehler in $\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$	Messung 1	Messung 2	Messung 3
$c_{\text{Messing}}$	13,32	11,44	9,03
$c_{\text{Eisen}}$	12,53	10,77	8,54
$c_{\text{Alu}}$	13,92	12,08	9,68

Abbildung 11: Gaussfehler zu den Messwerten

Trotz eines Gauss-Fehlers von bis zu  $\pm 3,5\%$  liegen die Theoriewerte also noch nicht im Intervall um die Mittelwerte.

## 4 Fehlerdiskussion

### 4.1 Wiegen der Metallproben

Bevor wir mit dem eigentlichen Versuch beginnen konnten, mussten alle Metallproben (Eisen, Messing und Aluminium) sowie der Kalorimeter und die Wassermassen gewogen werden. Das größte Problem dabei war, dass an den Proben lange Fäden befestigt waren. (Man benötigt diese später zum Aufhängen der Metalle über dem siedenden Wasser.) Das Eigengewicht der Fäden drückte jedoch je nach Ausrichtung mehr oder weniger mit auf die Waage und veränderte auf diese Weise das tatsächliche Gewicht der Proben. Zudem waren die Fäden nicht an allen Metallen die selben, dadurch wurden die Gewichte unterschiedlich stark verändert, nicht wenigstens in gleichem Maße. Zwei der Fäden waren aus Nylon und einer aus Baumwolle, der sehr viel mehr Wasser aufnahm als die beiden anderen. Es war schwer festzustellen, wann man die Fäden richtig nach oben hielt, so dass sie keinen Einfluss auf die Messung hatten.

Da beim Versuch auch die Benetzung der Proben mitbeachtet werden sollte, mussten die Metallproben auch nass gewogen werden. Die Schwierigkeit lag darin, dass sie unterschiedlich stark benetzt waren, je nach dem, ob man sie schnell oder langsam vom Wasserhahn genommen hat, tropften sie auch. Dies machte durchaus 0,1g bei der Messung aus.

Neben den drei Metallen mussten die Aluminiumbehälter des Kalorimeters mit den unterschiedlichen Wassermengen gewogen werden. Man vernachlässigte dabei, dass die Behälter unvorsichtiger Weise auch außen nass waren, und so eine zusätzliche Masse gewogen wurde, die gar nicht in den Versuch miteinbezogen war.

Ein anderer Fehler, der uns aufgefallen ist, jedoch nur eine sehr geringe Auswirkung hat, ist der Auftrieb der Massen durch die Luft. Dies ist zwar bei der Größe der anderen Fehler nicht beachtlich, sollte jedoch erwähnt werden, da auch diese Ungenauigkeit den Versuch verfälscht.

### 4.2 Eichen des Thermoelements

Zu erst ist hier der Thermometer zu erwähnen. Er befand sich während der Eichung nicht vollständig im Wasser und verfälschte so den Temperaturwert, da sich kein homogenes Medium um ihn herum befand. Ein Mangel war zudem, dass der Thermometer keine digitale Anzeige hatte. Es gelang uns nur sehr schwer und ungenau die Temperatur abzulesen. Je nach Blickwinkel konnte man minimal andere Werte ablesen. Auch die Rundung des Glases wirkte sich aus.

Da zum Erwärmen ein Tauchsieder benutzt wurde und dieser immer an der selben Seite des Glasgefäßes lehnte, war die Temperatur sicherlich nicht homogen verteilt. Die bewirkte eine weitere Ungenauigkeit, die zu beachten wäre.

Die wohl größten Fehler verursachte sicherlich der  $y$ - $t$ -Schreiber. Hier ist festzuhalten, dass der Stift sehr dick war. Den Strich, den dieser zog, war dicker, als die Skalierung des Papiers. Wo wir schon zum nächsten Problem kommen: Das Papier ist andauernd

verrutscht beziehungsweise schief aus dem Schreiber herausgekommen. Dies verfälschte die Aufzeichnung enorm. Wir mussten für unsere Auswertung, während der y-t-Schreiber fortwährend lief, die Temperaturen auf dem Papier eintragen. Dies gelang nicht, ohne das Papier festzuhalten und somit wieder zu verschieben. Wir stellten fest, dass die Skalierung des Papierstreifens viel zu grob war, und wir die Werte gerne genauer abgelesen hätten. Vor allem das Verhältnis zur Stiftstärke bereitete uns bei der späteren Auswertung der Messergebnisse große Probleme.

In unserem Diagramm trat ein weiterer, jedoch menschlicher Fehler auf: Eine Person tropfte auf das Papier und verwischte so die Zeichnung. Nur schwer war dieser im Nachhinein nachzuvollziehen. Was sehr störend war, war die Beeinflussung unseres Schreibers durch Ein- und Ausschaltvorgänge der Nachbargruppe, da dies bei uns immer ein Offset zur Folge hatte. Zuletzt sollte noch der ärgerlichste Fehler erwähnt werden: ein Tutor verstellte absichtlich während der Messung die Einstellungen des y-t-Schreibers. Dadurch wurden unsere letzten beiden Kurven mit Abstand die beiden schlechtesten und ungenauesten der gesamten Messung, was sich später in den einzelnen Daten eindeutig erwies.

### 4.3 Kalorimeter

Der Kalorimeter an sich war wohl der größte Fehler des gesamten Versuchs. Wie aus den Werten ersichtlich ist, stimmen die gemessenen Werte keinesfalls mit den Literaturwerten überein. Dies hat mehrere Gründe: Er bestand aus zwei Aluminiumbehältern zwischen denen eigentlich ein absolutes Vakuum herrschen sollte. In unserem Versuch waren sie jedoch einfach nur ineinander gestellt und nicht einmal abgeschlossen, nicht evakuiert und auch nicht nach innen verspiegelt. Es herrschte demnach auch dort der Außendruck. Die Isolierung war äußerst schlecht. Nur eine dünne, alte Styroporschicht am Boden des äußeren Gefäßes sollte die gesamte Isolation darstellen. Aufgrund der unebenen Behälter und der Verbeulungen verschloss auch der Deckel nicht dicht. Man konnte somit kein abgeschlossenes System vorfinden, welches für eine genaue Messung nötig gewesen wäre. Am Deckel waren große Öffnungen, durch die viel Wärme entweichen konnte und auch der Rührer stellte sich als Ungenauigkeit heraus. Man stieß ständig an das Thermoelement und konnte auf Grund seiner Form auch weniger von einem Rührer sprechen, der die Temperatur gleichmäßig im Kalorimeter einstellen sollte.

Das eindeutig größere Problem war jedoch das Herausnehmen und Transportieren der Thermoelemente. Der Transport selbst stellte ein gravierender Wärmeverlust dar. Da wir immer die Mischtemperatur als neue Anfangs- bzw. Ruhetemperatur annahmen, war es auch sehr ungenau, den Kalorimeter so lange geöffnet zu halten, bis man das nächste Thermoelement in das Gefäß gebracht hatte. Es passierte sogar, dass uns der Faden ins Wasser gefallen war und wir diesen mit den Fingern wieder herausholen mussten. An dieser Stelle konnte die Temperatur nicht mehr stimmen.

Hier kommen wieder die Fäden ins Spiel: Zum Einen transportieren auch sie Wärme vom Siedewasser zum Kalorimeter, und zum Anderen führen sie zu einem Wärmeverlust, da sie aus den Gefäßen heraushängen, während die Metallproben im Wasser die Mischtemperatur einstellen.

Quantitativ konnte im Rahmen unseres Versuchs nicht festgehalten werden, wie viel Energie diese unterschiedlichen Fäden von wo nach wo transportierten.

Zum Versuch allgemein muss gesagt werden, dass wir gar nicht feststellen konnten, ob die Messproben ganz bis in ihren Kern hinein erhitzt waren. Beim Herausholen berührten sie sich auch gegenseitig, was eine geringe Energieübertragung zur Folge haben kann. Auch das Wasserbad, das ständig am Sieden war stellt in kleinem Maße eine Ungenauigkeit dar, da durch das andauernde Kochen ein hoher Masseverlust vorhanden war und auch der Tauchsieder unterschiedlich stark eingestellt war. Wir haben nie kontrolliert, ob unser errechneter Wert für die Siedetemperatur ( $98,30^{\circ}\text{C}$ ) ständig vorhanden war. Bei der Versuchsanordnung wurde der Wasserwert der Apparatur mit Hilfe von Literaturwerten in die Rechnung einbezogen. Dieser müsste für eine genaue Auswertung jedoch speziell für die hier verwendeten Bestandteile bestimmt werden.

## 5 Literaturverzeichnis

1. Dieter Meschede: Gerthsen Physik  
Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002, 21.Auflage
2. Demtröder: Experimentalphysik 1 (Mechanik und Wärme)  
Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004, 3.Auflage
3. Horst Kuchling: Taschenbuch der Physik  
Fachbuchverlag Leipzig, 2004, 18.Auflage
4. P.A. Tipler: Physik  
Spektrum Akademischer Verlag Berlin Oxford, 1995, 1.Auflage
5. W.Walcher: Praktikum der Physik  
Teubner Studienbücher Physik, 1989, 6.Auflage
6. Skript zur Vorlesung Grundlagen II von Prof. P.C.Hägele, 2004-2005
7. F.K.Kneubühl: Repetitorium der Physik  
Teubner Studienbücher, 1995