

# Versuch Nr. 11

## Spezifische Wärme von Festkörpern und Flüssigkeiten

Andreas Josef Birnesser

[Andreas.Birnesser@wirtschaftsphysik.de](mailto:Andreas.Birnesser@wirtschaftsphysik.de)

Sascha Wagner

[Sascha.Wagner@wirtschaftsphysik.de](mailto:Sascha.Wagner@wirtschaftsphysik.de)

1.Abgabe: 11. Oktober 2000

2.Abgabe: 27. Oktober 2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>4</b>
1.1. Definitionen und Begriffe.....	4
1.1.1. System.....	4
1.1.2. Zustandsgrößen und Prozessgrößen.....	4
1.1.3. Temperatur und kinetische Energie .....	4
1.1.4. Freiheitsgrade .....	5
1.2. Zustandsgleichungen .....	5
1.2.1. Zustandsgleichung für das ideale Gas.....	6
1.2.2. Reales Gas .....	6
1.3. Irreversible und reversible Zustandsänderungen.....	6
1.4. Wärmekapazität.....	7
1.4.1. Zusammenhang zwischen $C_p$ und $C_v$ beim idealen Gas .....	7
1.4.2. $C_p$ und $C_v$ bei Festkörpern.....	8
1.4.3. Dulong-Petitsche Regel.....	8
1.5. Entropie .....	9
1.6. Hauptsätze der Thermodynamik .....	10
1.6.1. Nullter Hauptsatz.....	10
1.6.2. Erster Hauptsatz.....	10
1.6.3. Zweiter Hauptsatz.....	10
1.6.4. Dritter Hauptsatz.....	10
1.7. Thermodynamische Potentiale .....	11
1.8. Kalimetrie .....	12
1.9. Wärmetransport.....	12
<b>2. Versuchsbeschreibung .....</b>	<b>13</b>
2.1. Eichen des Thermoelements mit Hilfe eines Thermometers.....	13
2.2. Bestimmen der Wärmekapazitäten.....	14
<b>3. Versuchsauswertung.....</b>	<b>15</b>
3.1. Eichen des Thermoelements mit Hilfe eines Thermometers.....	15
3.2. Bestimmen der Wärmekapazitäten.....	16
<b>4. Fehlerdiskussion.....</b>	<b>18</b>
4.1. Eichen des Thermoelements mit Hilfe eines Thermometers.....	18
4.2. Bestimmen der Wärmekapazitäten.....	18

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: $c_v$ eines Festkörpers in Abhängigkeit der Temperatur .....	9
Abbildung 2: Eichung des Thermoelementes .....	13
Abbildung 3: Kalorimeter .....	14

# 1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

## 1.1. Definitionen und Begriffe

### 1.1.1. System

Ein **thermodynamisches System** ist ein durch Systemgrenzen von seiner Umgebung abgegrenzter Bereich. Zwischen der Umgebung und dem System kann je nach Art des Systems ein Austausch von Materie, Wärme oder Arbeit stattfinden. Ein System über dessen Grenze keine Materie tritt, wird als **geschlossenes System** bezeichnet, d.h. dass das System eine abgemessene unverändert große Stoffmenge während der gesamten Versuchszeit enthält. Ein Gas, welches in einem Behälter eingeschlossen ist, kann als Beispiel eines geschlossenen Systems angeführt werden.

Ist ein Massetransport über die Systemgrenzen hinweg möglich, so liegt ein **offenes System** vor, worunter man sich beispielsweise einen Körper mit ein- und ausströmendem Gas vorstellen kann.

Falls weder ein Austausch von Materie noch von Energie über die Systemgrenzen hinweg möglich ist, so spricht man von einem isolierten oder **abgeschlossenen System**.

Eine weitere wichtiges Eigenschaft der Systemgrenzen ist, dass sie **adiabat** (wärmedicht) oder **nichtadiabat** bzw. **diatherm** (wärmedurchlässig) sein können

**Homogene Systeme** beinhalten nur einen Stoff oder nur ein Stoffgemisch (z.B. Stickstoff oder Luft in Gasphase).

### 1.1.2. Zustandsgrößen und Prozessgrößen

Der Zustand eines thermodynamischen Systems wird durch eine Anzahl messbarer makroskopischer Größen, den *Zustandsgrößen* beschrieben. Die Zustandsgrößen sind vom Verlauf der Zustandsänderung unabhängig.

Man unterscheidet:

**Thermische Zustandsgrößen:** Volumen, Druck, Temperatur.

**Kalorische Zustandsgrößen:** z.B. Innere Energie, Enthalpie

**Spezifische Zustandsgrößen:** Auf die Masse bezogene Zustandsgrößen.

**Intensive Zustandsgrößen:** Sie sind von der Größe des Systems unabhängig wie z.B. Druck und Temperatur.

**Extensive Zustandsgrößen:** Sie sind proportional zur Größe des Systems, z.B. Volumen, Masse bzw. Stoffmenge.

*Prozessgrößen* sind vom Verlauf der Zustandsänderung abhängig und treten nur an den Systemgrenzen auf.

### 1.1.3. Temperatur und kinetische Energie

Die thermodynamische Temperatur ist eine physikalische Basisgröße, welche den thermischen Zustand eines Körpers beschreibt. Sie ist jedoch nur ein anderes Maß für die mittlere kinetische Energie der Moleküle. Man geht nach der kinetischen Gastheorie davon aus, dass der Druck eines Gases komplett durch die Stöße der Gasmoleküle auf die Behälterwand übertragen wird.

Die Definition der absoluten Temperatur ergibt sich mit Hilfe der Translationsbewegungen der Moleküle zu:

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

dabei ist  $\langle v^2 \rangle$  die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $m$  die Masse und  $T$  die absolute Temperatur in Kelvin.

Die Boltzmann-Konstante hat den Wert  $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$ .

Hierbei zeigt sich, dass für die Temperatur ein eindeutiges Minimum existiert, welches bei 0 Kelvin bzw. bei  $-273,15^\circ\text{C}$  liegt, wo die Moleküle „keine kinetische Energie“ mehr besitzen. Diesen Punkt kann man zwar beliebig nähern, jedoch nicht erreichen.

#### 1.1.4. Freiheitsgrade

Jede Translationsbewegung eines Teilchens kann in drei Komponenten längs der rechtwinkligen kartesischen Koordinaten zerlegt werden. Diese drei unabhängigen Translationskoordinaten werden dementsprechend als **Translationsfreiheitsgrade** bezeichnet. Analog dazu kann auch bei der Rotation von Molekülen die Winkelgeschwindigkeit in drei senkrechte Komponenten zerlegen. Haben die Moleküle jedoch nur eine eindimensionale Ausdehnung, so bleiben nur zwei unabhängige Komponenten übrig. Diese Komponenten werden als **Rotationsfreiheitsgrade** bezeichnet.

Da die Abstände der Atome innerhalb eines Moleküls variabel sind, können auch Schwingungen innerhalb des Moleküls auftreten. Hierdurch ergeben sich noch weitere mögliche **Schwingungsfreiheitsgrade**.

Die Summe der Translations-, der Rotations- und der Schwingungsfreiheitsgrade ergibt die Anzahl der Freiheitsgrade des Moleküls.

Betrachtet man die rechte Seite der Gleichung (1), so fällt auf, dass alle Teilchen unabhängig von ihrer Masse die gleiche mittlere Translationsenergie pro Translationsfreiheitsgrad besitzen. Dieser Gleichverteilungssatz der Energie gilt analog für die einzelnen Freiheitsgrade. Es gilt das sogenannte **Äquipartitionsprinzip**: Ein Molekül mit  $f$  Freiheitsgraden besitzt also die mittlere Gesamtenergie:

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

#### 1.2. Zustandsgleichungen

Die Zustandsgleichung eines Systems gibt an, wie seine messbaren Eigenschaften voneinander abhängen. Um dies zu ergründen, untersucht man den Zustand des Gases, indem man zwei Variable unter bestimmten Bedingungen betrachtet, während die anderen Variablen konstant gehalten werden. Der Zustand eines Gases kann beispielsweise durch vier Variablen, den sogenannten Zustandsvariablen ( $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $n$ ) bestimmt werden. Beschränkt man sich darauf, die Stoffmenge konstant zu halten, existiert eine Funktion  $f(p, V, T)$ , für welche die Gleichung der Form  $f(p, V, T) = 0$  gilt. Die Funktion wird als **Zustandsgleichung** bezeichnet. Daraus folgt, dass für die Beschreibung eines Systems nur zwei der drei **Zustandsvariablen** nötig sind.

### 1.2.1. Zustandsgleichung für das ideale Gas

Für das ideale Gas gilt folgende Zustandsgleichung:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (24)$$

In einem idealen Gas üben die Teilchen abgesehen von kurzzeitigen Stößen keine Kräfte aufeinander aus und haben kein Eigenvolumen. Gleichung (24) ist von grundlegender Bedeutung, da sie auch für reale Gase in guter Näherung zutrifft.

### 1.2.2. Reales Gas

Die Abweichungen zwischen realem und idealem Gas hängen hauptsächlich von der Teilchenbeschaffenheit und Teilchendichte des realen Gases ab. Die Moleküle des realen Gases besitzen ein Eigenvolumen und die Bahnen der Moleküle werden hauptsächlich durch zwischenmolekulare Wechselwirkung bestimmt. Van der Waals fügte in die Zustandsgleichung des idealen Gases zwei Korrekturterme ein. Eine Korrektur berücksichtigt das Eigenvolumen der Gasmoleküle, während die andere die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen beinhaltet. Es ergibt sich

$$(V - b) \cdot \left( p + \frac{a}{V^2} \right) = R \cdot T \quad (25)$$

$b$  berücksichtigt das molare Eigenvolumen d.h. die Abstoßung zwischen den Molekülen, welche die Annäherung auf sehr kleine Entfernungen mit einem hohen Energieaufwand verknüpft, und  $a$  die Anziehung, die bei größeren Abständen gegenüber der Abstoßungskraft überwiegt.

### 1.3. Irreversible und reversible Zustandsänderungen

Irreversible Zustandsänderungen thermodynamischer Systeme können nicht rückgängig gemacht werden, ohne dass in der Umgebung anderweitige Änderungen zurückbleiben. Irreversible Zustandsänderungen laufen ohne äußeren Einfluss nur in einer Richtung ab. Praktisch alle Zustandsänderungen in der Natur sind irreversibel.

Reversible Zustandsänderungen thermodynamischer Systeme können durch Umkehr rückgängig gemacht werden, ohne dass in der Umgebung anderweitige Änderungen zurückbleiben. Reversible Zustandsänderungen spielen eine wichtige Rolle in der theoretischen Thermodynamik, insbesondere beim zweiten Hauptsatz. Sie entsprechen idealisierten Grenzfällen und existieren nicht in der Natur. Damit eine Zustandsänderung reversibel ist, muss das thermodynamische System in jedem Moment im thermodynamischen Gleichgewicht sein. Aus diesem Grund müssen reversible Zustandsänderungen sehr langsam verlaufen.

Eine Zustandsänderung heißt:

- Isochor, wenn sie konstantem Volumen abläuft.
- Isobar, wenn sie bei konstantem Druck abläuft.
- Isotherm, wenn sie bei konstanter Temperatur abläuft.
- Isentrop, kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. ( $dQ = 0$ )

## 1.4. Wärmekapazität

Führt man einem Körper die Wärmemenge  $dQ$  zu, so bewirkt dies eine Änderung der Temperatur um  $dT$ . Man definiert die Wärmekapazität  $C$  der betreffenden Substanz als

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3)$$

Die Wärmekapazität des Stoffes ist eine Materialkonstante, welche proportional zur Stoffmenge der Substanz ist. Deshalb zieht man den Faktor Stoffmenge  $n$  aus der Wärmekapazität heraus und erhält somit

$$c = \frac{C}{n}. \quad (4)$$

Die Wärmekapazität ist davon abhängig, auf welchem Wege die Erwärmung vorgenommen wurde. Wir unterscheiden die beiden Grenzfälle des Erwärmsens bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen und erhalten somit die Wärmekapazitäten  $C_p$  und  $C_v$ .

### 1.4.1. Zusammenhang zwischen $C_p$ und $C_v$ beim idealen Gas

Der erste Hauptsatz liefert für die Wärmezufuhr bei konstantem Druck folgende Gleichung:

$$dQ = dU + p dV \quad (5)$$

erfolgt die Wärmezufuhr isochor, so folgt aus dem ersten Hauptsatz:

$$dQ = dU \quad (6)$$

Das totale Differential  $dU$  ergibt sich mit  $V$  und  $T$  als die unabhängigen Variablen zu:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (7)$$

Gleichung (7) setzt man nun in Gleichung (6) bzw. (3) ein. Für den Fall konstanten Volumens erhält man:

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (8)$$

für den Fall konstanten Druckes folgt:

$$\begin{aligned} dQ &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot dV \\ &= C_v dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot dV \end{aligned} \quad (9)$$

es gilt

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = C_v + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (10)$$

Aus der kalorischen Zustandsgleichung ergibt sich

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (11)$$

Aus der thermischen Zustandsgleichung ergibt sich

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{n \cdot R}{p} \quad (12)$$

daraus ergibt sich folgende Beziehung

$$C_p = C_v + n \cdot R \quad (13)$$

#### 1.4.2. $C_p$ und $C_v$ bei Festkörpern

Nach Definition gilt:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p \quad (14)$$

Nach dem 1. Hauptsatz gilt

$$C_p = \frac{dU}{dT} - \frac{dW}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{pdV}{dT} \quad (15)$$

Es gilt für  $dU$ :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (16)$$

Setzt man (16) in Gleichung (15) ein:

$$C_p = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS}{dT} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + p\right] \cdot \frac{dV}{dT} \quad (17)$$

Da

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS \quad (18)$$

folgt

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + p\right] \frac{dV}{dT} \\ &= C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + p\right] \frac{dV}{dT} \end{aligned} \quad (19)$$

Da für Festkörper angenommen werden kann, dass  $\frac{dV}{dT}$  sehr klein ist, ergibt sich, dass

$$C_p \approx C_v$$

#### 1.4.3. Dulong-Petitsche Regel

Ein Körper mit der Masse  $m$  und der Molekülmasse  $M$  enthält  $n = \frac{m}{M}$  Moleküle. Um ein Molekül von der Temperatur  $T_1$  auf  $T_2$  zu erwärmen, muss man ihm die Energie

$$\Delta E_{\text{Molekül}} = \frac{1}{2} \cdot f \cdot k_B \cdot \Delta T \quad (20)$$

zuführen.



Für die Erwärmung des gesamten Körpers ist also folgende Energie nötig:

$$\Delta E_{\text{Körper}} = n \cdot \frac{1}{2} \cdot f \cdot k_B \cdot \Delta T = \frac{m}{M} \cdot \frac{1}{2} \cdot f \cdot k_B \cdot \Delta T \quad (21)$$

Man definiert die Wärmekapazität des Körpers als Verhältnis von aufgebrachter Energie zur Temperaturdifferenz:

$$C = \frac{\Delta E_{\text{Körper}}}{\Delta T} = \frac{m}{M} \cdot \frac{1}{2} \cdot f \cdot k_B \quad (22)$$

Bezogen auf ein Mol des betreffenden Stoffes, erhält man die molare Wärmekapazität für einen Festkörper mit sechs Freiheitsgraden:

$$c = \frac{1}{2} \cdot N_A \cdot f \cdot k_B = 3 \cdot R \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad (23)$$

Obige Formel bezeichnet man als **Dulong-Petitsche Regel**. Sie gilt erst ab einer bestimmten Temperatur, die bei den jeweiligen Stoffen verschieden ist. Dies ist die sogenannte **Debye-Temperatur**  $\Theta_D$ .

Die folgende Abbildung zeigt die spezifische Wärmekapazität  $c_v$  eines Festkörpers nach dem Debye-Modell (das  $T^3$ -Gesetz entspricht dem Bereich  $T/\Theta_D < 0,1$ )

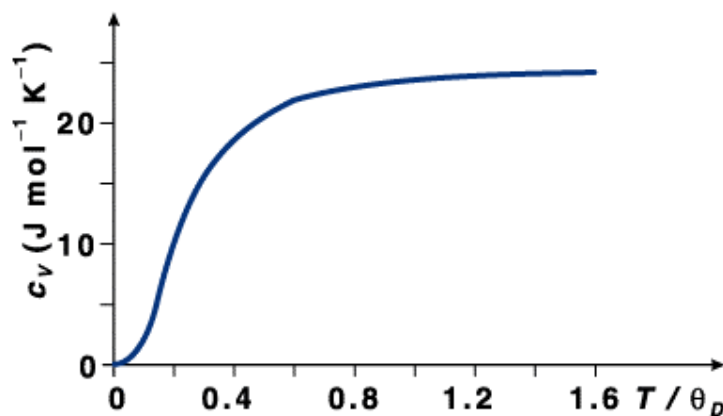


Abbildung 1:  $c_v$  eines Festkörpers in Abhängigkeit der Temperatur

## 1.5. Entropie

Um die Entropiedifferenz  $\Delta S$  zwischen zwei nahe benachbarten Zuständen zu bestimmen, führe man den einen reversibel in den anderen über und messe die Wärmeenergie  $dQ$  die das System dabei aufnimmt. Die Summe der reduzierten Wärme ist dabei vom Weg unabhängig. Dieses  $dQ$  dividiert man durch die absolute Temperatur des Systems und erhält die Entropiedifferenz

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \quad (26)$$

Die Entropie ist ein Maß für die Umkehrbarkeit eines thermodynamischen Vorgangs. In der Regel ist nur die Entropiedifferenz  $\Delta S$  zweier Systeme von Bedeutung. Eine absolute Normierung der Entropie ist nur im Rahmen der Quantenstatistik möglich. Ein isoliertes System ändert also seinen Zustand so lange, bis es den Zustand maximaler Entropie angenommen hat.

## 1.6. Hauptsätze der Thermodynamik

### 1.6.1. Nullter Hauptsatz

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

### 1.6.2. Erster Hauptsatz

Wärme ist eine Form von Energie, die in der ungeordneten Bewegung der Moleküle gespeichert ist. Da Wärme eine Energie ist, muss für sie auch ein Energiesatz gelten. Der erste Hauptsatz wird deshalb üblicherweise formuliert als:

$$dU = dQ + dW \quad (27)$$

Dabei ist  $U$  die innere Energie des Systems,  $dQ$  die zu- oder abgeführte Wärme und  $dW$  die aufgebrachte oder gewonnene mechanische Arbeit. Dies bedeutet nun, dass die innere Energie eines Systems nur dann zunehmen kann, wenn eine mechanische Arbeit oder eine Wärmeenergie zugeführt wird. Zu beachten ist, dass sowohl  $dQ$  als auch  $dW$  positiv gerechnet werden, wenn sie dem System zugeführt werden.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik wird auch häufig als Satz von der Unmöglichkeit eines Perpetuum Mobiles erster Art bezeichnet.

### 1.6.3. Zweiter Hauptsatz

Die wesentliche Größe des zweiten Hauptsatzes ist die Entropie, welche ein Maß für die Unordnung des Systems ist. Der zweite Hauptsatz besagt, dass alle Prozesse innerhalb eines isolierten Systems so ablaufen, dass die Entropie gleich bleibt oder zunimmt. Sie strebt aber jedenfalls immer ihrem Maximum zu. Da man die Umgebung in das System mit einbeziehen kann, gilt diese Aussage für alle Vorgänge in der Natur, d.h.

$$dS \geq 0$$

Der zweite Hauptsatz schließt somit ein Perpetuum Mobile zweiter Art, d.h. eine Maschine, die nichts anderes leistet, als einen Körper periodisch abzukühlen und dafür Arbeit zu leisten, aus.

### 1.6.4. Dritter Hauptsatz

Die Aussage des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik lautet:

Die Entropie eines „reinen“ thermodynamischen Systems strebt gegen Null, wenn sich das System dem absoluten Nullpunkt nähert. Betrachtet man die Gleichung für die Entropie

$$dS = \frac{dQ_{\text{Rev}}}{T}, \quad (28)$$

folgt als wichtige Konsequenz: Wenn  $T$  gegen Null streben soll, muss die dem System entzogene Wärmemenge  $dQ$  in höherer Potenz als  $T$  gegen Null streben, da  $dS$  ebenfalls gegen Null gehen soll. Daraus folgt, dass ein Erreichen des Temperaturnullpunktes durch laufenden Wärmeentzug unmöglich ist.

## 1.7. Thermodynamische Potentiale

Ein System, an dem sich zeitlich nichts ändert, befindet sich im Gleichgewicht. Dieser Gleichgewichtszustand kann stabil bzw. labil, d.h. das System kehrt nach einer kurzen Verschiebung wieder zum Gleichgewichtszustand zurück bzw. wird von ihm weggetrieben, oder indifferent, d.h. eine Verschiebung ändert nichts am Gleichgewichtszustand, sein. Ziel ist es, thermodynamische Größen zu suchen, welche den Gleichgewichtszustand des Systems charakterisieren. Die ersten beiden Hauptsätze und der Entropiebegriff ermöglichen die Einführung von Zustandsfunktionen, welche für die Beschreibung von Zustandsänderungen speziell geeignet sind. Als Fundament dieser sogenannten thermodynamischen Potentiale dient die innere Energie  $U$ .

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

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \quad (29)$$

- Unter isotherm-isochoren Bedingungen ist das Gleichgewicht gegeben durch das Minimum der freien Energie:

$$F = U - T \cdot S \quad (30.a)$$

$$dF = -p \cdot dV - S \cdot dT \quad (30.b)$$

- Unter adiabatisch-isobaren Bedingungen liegt das Gleichgewicht im Minimum der Enthalpie

$$H = U + p \cdot V \quad (31.a)$$

$$dH = V \cdot dp + T \cdot dS \quad (31.b)$$

- Unter isotherm-isobaren Bedingungen ist das Gleichgewicht gegeben durch das Minimum der freien Enthalpie:

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S \quad (32.a)$$

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT \quad (32.b)$$

Merkspruch: **T**üchtige **G**rundlagenphysiker **H**ören **S**eminare **U**nd **V**orlesungen **F**reitags.

<b>T</b>		<b>G</b>		<b>p</b>
<b>F</b>	-		+	<b>H</b>
<b>V</b>		<b>U</b>		<b>S</b>

## 1.8. Kalimetrie

Die spezifische Wärmekapazität  $c$  kann mit Hilfe eines Mischungskalorimeters bestimmt werden. Im Kalorimeter mit bekannter Wärmekapazität  $C_K$  befindet sich eine Wassermasse  $m_1$  der Temperatur  $T_1$ . Das Kalorimetergefäß muss wärmeisolierende Eigenschaften haben, um einen Wärmeaustausch zwischen Wasser und Umgebung möglichst klein zu halten. Beim Dewargefäß ist der Zwischenraum zwischen der Doppelverglasung evakuiert und zur Vermeidung von Wärmestrahlung sind die Gefäßwände verspiegelt. Den Körper mit der Masse  $m_2$  und der Temperatur  $T_2$  lässt man in den Kalorimeter fallen, in dem sich nach einer Weile eine Mischungstemperatur  $T_m$  einstellt. Es gilt

$$Q_1 = (c_{\text{Wasser}} \cdot m_1 + C_K) \cdot (T_m - T_1) \quad (33)$$

$$Q_2 = c \cdot m_2 \cdot (T_2 - T_m) \quad (34)$$

Aus dem Energiesatz folgt für die Wärmekapazität des Probekörpers:

$$c = \frac{c_{\text{Wasser}} \cdot m_1 + C_K}{m_2} \cdot \frac{T_m - T_1}{T_2 - T_m} \quad (35)$$

Die Wärmekapazität von Kalorimeter, Rührer und Thermometer heißt auch Wasserwert des Kalorimeters. Wenn man in Kalorien rechnet, gibt der Wasserwert an, wie viele Gramm Wasser dem Gefäß gleichwertig sind.

## 1.9. Wärmetransport

Wärmetransport findet zwischen zwei Körpern statt, die durch eine feste, flüssige oder gasförmige Substanz miteinander verbunden sind. Inelastische Stöße zwischen den Molekülen der Leitungssubstanz transportieren die Energie. Es fließt ein Wärmestrom entgegen der Richtung des Temperaturgradienten der zu einer zeitlichen Änderung der Temperaturverteilung führt. Vielfach wird durch den Wärmestrom ein Ausgleich des Temperaturgefälles herbeigeführt. Die Wärmeleitfähigkeit eines Stoffes ist eine Materialkonstante.

Die Oberflächen warmer Körper emittieren elektromagnetische Strahlung. Für eine Oberflächentemperatur um 300 K liegt diese Strahlung im ultraroten Bereich. Steigt die Oberflächentemperatur auf 1000 K, so wird auch sichtbares Licht emittiert, d.h. der Körper beginnt zu glühen.

In Flüssigkeiten und Gasen befördert die Konvektion oft viel mehr Wärme als die Leitung. Durch lokale Temperatur und Dichteunterschiede werden Strömungsvorgänge ausgelöst d.h. die wärmeren Bereiche steigen meist auf. Es entstehen komplizierte Strömungsformen, welche aber sehr häufig eine regelmäßige Zellstruktur aufweisen.

## 2. VERSUCHSBESCHREIBUNG

### 2.1. Eichen des Thermoelements mit Hilfe eines Thermometers

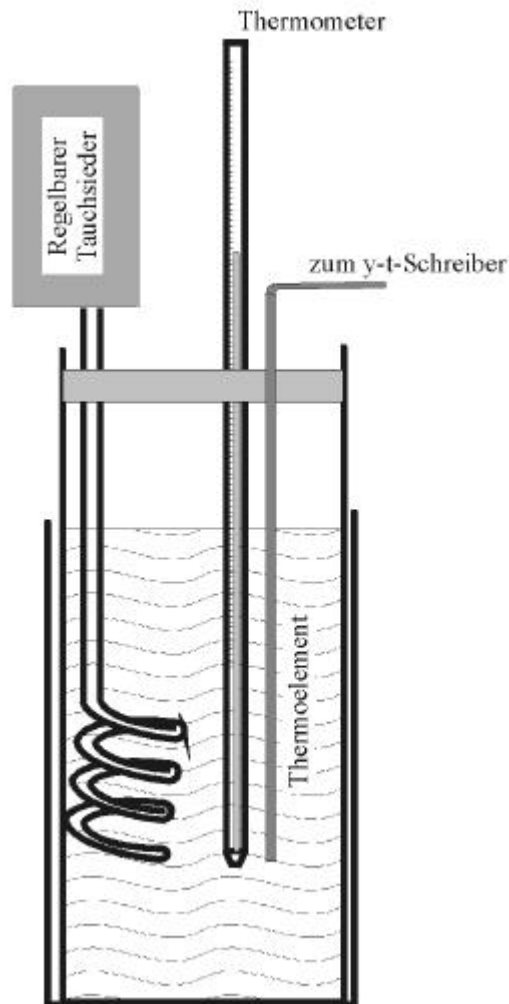


Abbildung 2: Eichung des Thermoelements

Zu Beginn des Versuches musste zuerst das Thermoelement geeicht werden. Hierzu wurde Wasser in einem großen Gefäß langsam erwärmt. Über ein Thermoelement wurde auf einem y-t-Schreiber der Temperaturverlauf aufgetragen. Der y-t-Schreiber trägt zu jeder Zeit die Spannung im Thermoelement auf. Mit Hilfe eines Thermometers wurden nun auf der Temperaturkurve jeweils die ganzen Gradschritte des Temperaturbereichs zwischen  $21^{\circ}\text{C}$  und  $41^{\circ}\text{C}$  markiert. Hiermit kann man für jede, mit dem Thermoelement gemessene Spannung die Temperatur bestimmen.

## 2.2. Bestimmen der Wärmekapazitäten

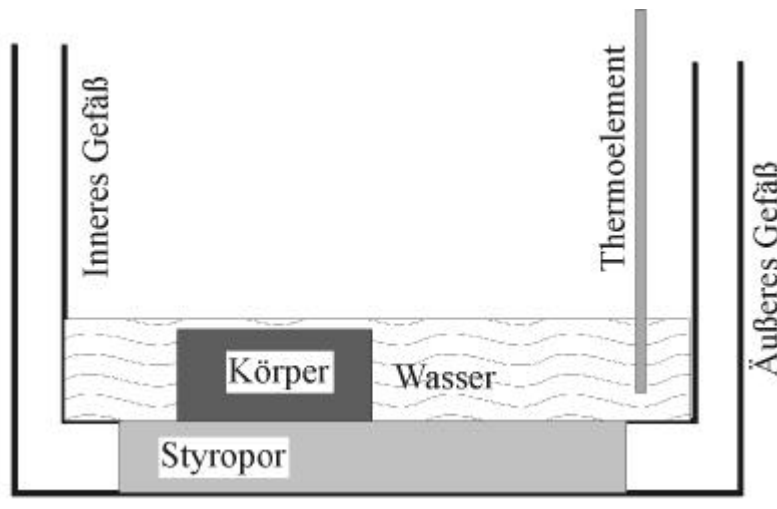


Abbildung 3: Kalorimeter

Zu Beginn des Versuches bestimmten wir die Masse des Kalorimeters und die Masse des darin enthaltenen Wassers. Daraufhin ermittelten wir die Temperatur des Wassers im Kalorimeter mit Hilfe des Thermoelementes. Die Probekörper wurden anschließend gewogen und in siedendem Wasser auf ca. 97°C (abhängig vom Luftdruck) erhitzt. Nachdem die Probekörper die Versuchstemperatur erreicht hatten, gaben wir sie einzeln in das Kalorimetergefäß. Der Temperaturverlauf wurde am y-t-Schreiber aufgezeichnet. Zu berücksichtigen war noch, dass am Probekörper jeweils ein wenig siedendes Wasser anhaftete. Dieses wurde ermittelt, indem man den Probekörper mit angehaftetem Wasser wog, und anschließend die Differenz ermittelte. Die Wärmekapazität des entsprechenden Körpers konnte anschließend berechnet werden. Für die Wärmekapazitäten gilt:

$$c_{\text{Probe}} = \frac{(m_K \cdot c_K + m_{W1} \cdot c_W) \cdot (T_{\text{Misch}} - T_{\text{Ruhe}})}{(T_{\text{Siede}} - T_{\text{Misch}}) \cdot m_{\text{Probe}}} - \frac{m_{W2} \cdot c_W}{m_{\text{Probe}}}$$

### 3. VERSUCHSAUSWERTUNG

#### 3.1. Eichen des Thermoelements mit Hilfe eines Thermometers

Bezeichnungen:  $J_1$ : Temperatur des Thermometers  
 $J_2$ : Temperatur des Thermoelements

Einstellungen: 100 Skalenteile entsprechen 2,5 mV

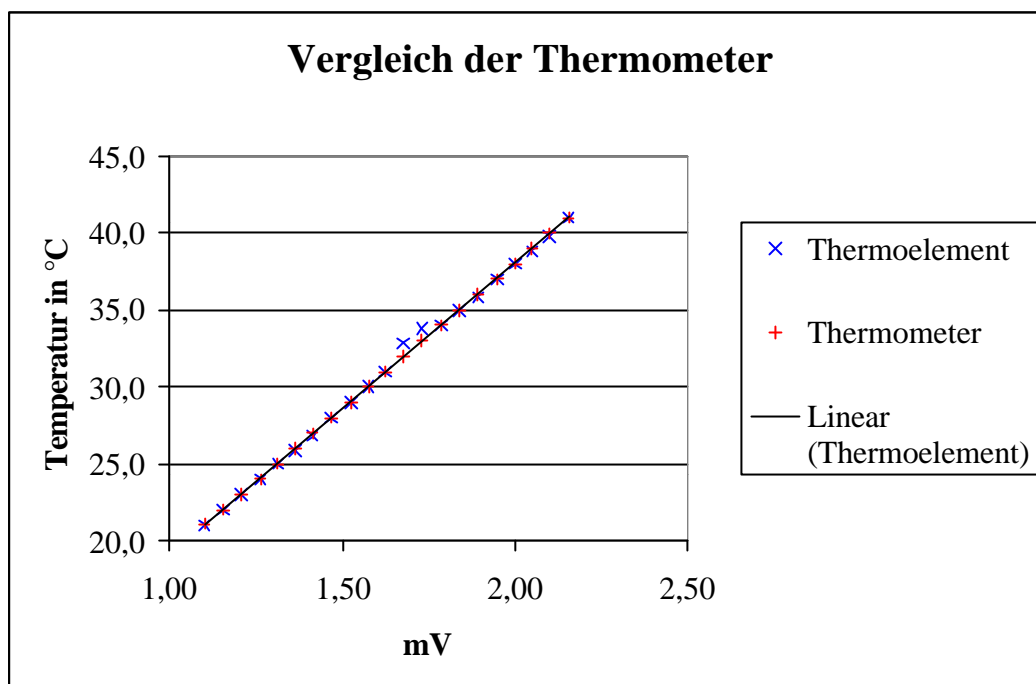
Messungenauigkeit  $\Delta J_1$  des Temperatur: 0,1 K

Messungenauigkeit beim Ablesen der Skalenteile: 0,25 Skalenteile  
 Entspricht ca.  $\Delta T$  0,042 K

Luftdruck: 692 Torr

Thermometer $J_1$ in °C	Skalenteile	mVolt	Thermoelement $J_2$ in °C
21,1	44,00	1,10	21,0
22,0	46,25	1,16	22,0
23,0	48,25	1,21	23,0
24,0	50,50	1,26	24,0
25,0	52,50	1,31	25,0
26,0	54,50	1,36	25,8
27,0	56,50	1,41	26,8
28,0	58,75	1,47	28,0
29,0	61,00	1,53	29,0
30,0	63,00	1,58	30,0
31,0	65,00	1,63	31,0
32,0	67,00	1,68	32,8
33,0	69,25	1,73	33,8
34,0	71,50	1,79	34,0
35,0	73,50	1,84	35,0
36,0	75,75	1,89	35,8
37,0	78,00	1,95	37,0
38,0	80,00	2,00	38,0
39,0	82,00	2,05	38,8
40,0	84,00	2,10	39,8
41,0	86,25	2,16	41,0

An Hand des folgenden Diagramms werden die beiden Thermometer verglichen. Für die folgende Versuchsdurchführung wurde das Thermoelement mit angeschlossenem y-t-Schreiber benutzt.



### 3.2. Bestimmen der Wärmekapazitäten

Bezeichnungen:  $T$ : Temperatur in [°C]  
 $m$ : Masse des entsprechenden Körpers in [g]  
 $c$ : Wärmekapazität des entspr. Körpers in [ $\frac{J}{K \cdot kg}$ ]

Formel: 
$$c_{\text{Probe}} = \frac{(m_K \cdot c_K + m_{W1} \cdot c_W) \cdot (T_{\text{Misch}} - T_{\text{Ruhe}})}{(T_{\text{Siede}} - T_{\text{Misch}}) \cdot m_{\text{Probe}}} - \frac{m_{W2} \cdot c_W}{m_{\text{Probe}}}$$

Einstellungen: 100 Skalenteile entsprechen 2,5 mV

Messungenauigkeit  $\Delta m$  der Masse: 0,1 g  
 Messungenauigkeit beim Ablesen der Skalenteile: 0,25 Skalenteile  
 Entspricht ca.  $\Delta T$ : 0,042 K

Luftdruck: 692 Torr

Siedetemperatur  $T_{\text{Siede}}$  des Wassers<sup>1</sup>: 97,356 °C

Wärmekapazität  $c_K$  des Aluminiumkalorimeters<sup>2</sup>: 902,5  $\frac{J}{K \cdot kg}$

Wärmekapazität  $c_W$  des Wassers<sup>3</sup>: 4175  $\frac{J}{K \cdot kg}$

<sup>1</sup> Quelle: D'Ans Lax S.609

<sup>2</sup> Quelle: D'Ans Lax S.1258 bei 25°C

<sup>3</sup> Quelle: D'Ans Lax S.600 bei 25°C



Massen der Körper:

	Aluminium	Eisen	Messing	Kalorimeter
Masse $m$ in [g]	107,6	106,8	115,5	92,4

Beim herausnehmen des Probekörpers aus dem siedenden Wasser haftete immer eine Wassermasse  $m_2$  am Probekörper an. Dies ist allerdings in obiger Formel berücksichtigt. Die Messungen wurden in folgender Reihenfolge durchgeführt: Aluminium, Eisen, Messing

Temperatur $T_{\text{Ruhe}}$ vor Eintauchen	Temperatur $T_{\text{Misch}}$ nach Eintauchen	Kalorimetermasse $m_K$ vor der Messung	Wasser- masse $m_{W1}$	Wasser- masse $m_{W2}$	Wärme- kapazität $c_D$
26,0	29,5	389,2	296,8	0,6	610,6962
28,5	30,3	388,0	295,6	0,6	307,6922
29,5	31,0	386,8	294,4	0,5	238,8074

Literaturwerte:

Aluminium<sup>4</sup>:  $902,5 \frac{J}{K \cdot kg}$

Eisen<sup>5</sup>:  $449,0 \frac{J}{K \cdot kg}$

Messing<sup>6</sup>:  $385,0 \frac{J}{K \cdot kg}$

Auf die doch recht beachtlichen Abweichungen von den Literaturwerten werden wir in der Fehlerdiskussion genauer eingehen.

Gauss-Fehler:

$$dc = \sqrt{\left(\frac{\partial c}{\partial m_K} \cdot \Delta m\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial m_{\text{Probe}}} \cdot \Delta m\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial m_{W1}} \cdot \Delta m\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial m_{W2}} \cdot \Delta m\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial T_{\text{Ruhe}}} \cdot \Delta T\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial T_{\text{Ruhe}}} \cdot \Delta T\right)^2}$$

Wärmekapazität für Aluminium:  $c_p = (610,69 \pm 11,06) \frac{J}{K \cdot kg}$

Wärmekapazität für Eisen:  $c_p = (307,69 \pm 11,08) \frac{J}{K \cdot kg}$

Wärmekapazität für Messing:  $c_p = (238,81 \pm 10,30) \frac{J}{K \cdot kg}$

<sup>4</sup> Quelle: D'Ans Lax S.1258

<sup>5</sup> Quelle: D'Ans Lax S.1258

<sup>6</sup> Quelle: Kuchling S.620

## 4. FEHLERDISKUSSION

### 4.1. Eichen des Thermoelements mit Hilfe eines Thermometers

Das Hauptproblem bei dieser Eichung lag darin, dass der Thermometer eigentlich ganz im Wasser sein sollte, aber nur bis zur Hälfte im warmen Wasser war. Es war bei der Versuchsanordnung sogar so, dass das Ende der Quecksilberskala, wo die Temperatur abgelesen wird, auch außerhalb des warmen Wassers war, was dazu führt, dass bei steigender Temperatur die Werte des Thermometers immer schlechter übereinstimmen. Aber auch innerhalb des Wassers kommt es zu Fehlern, da die Temperaturverteilung sicherlich nicht gleichmäßig über die gesamte Zeit gleich war und dieser Einfluss auf Thermometer und Thermoelement sicherlich unterschiedliche Auswirkungen hat. Ein kleiner Fehler kommt auch dadurch zustande, dass die Temperatur ständig erhöht wird. Da der Thermometer längere Zeit zum Erreichen der Temperatur benötigt als das Thermoelement „hinkt“ der Thermometer sozusagen immer der Temperatur hinterher. Dieser Fehler wird zwar durch recht langsames erwärmen minimiert, kann jedoch nur dann ausgeschlossen werden, wenn die Temperatur immer wieder konstant gehalten würde.

### 4.2. Bestimmen der Wärmekapazitäten

Wie in der Auswertung zu sehen, weichen die gemessenen Werte erheblich von den Literaturwerten ab. Dies hat verschieden Gründe:

Das Kalorimeter ist keinesfalls als gut zu bezeichnen. Es ist aus Aluminium, nicht nach außen verspiegelt, nicht evakuiert, hat keinen Deckel und nach unten steht es lediglich auf etwas Styropor. Dies bedeutet, dass es keinesfalls ein abgeschlossenes System ist, da der Energietransfer nicht sehr stark behindert wird.

Da wir bei dem Versuch nicht umgerührt haben, muss man den Wärmeverlust des Systems stark beachten. Es treten zu Beginn lokal stark unterschiedliche Temperaturen auf, die sich mangels Isolierung nicht innerhalb des Systems ausgleichen, sondern auch zu einem großen Teil an die Umgebung abgegeben werden. Dies ist besonders gut daran zu sehen, dass die Kurve nach Erreichen des offensichtlichen Gleichgewichtszustandes sofort wieder zu fallen beginnt, da die Temperatur der Umgebung geringer war als die Versuchstemperatur. Die dürfte eigentlich erst nach längerer Zeit und ganz langsam vorstatten gehen, wenn das Kalorimeter als einigermaßen abgeschlossen angesehen wird. Ein weiterer Punkt liegt darin, dass für eine gute Messung der Körper seine Energie möglichst schnell an das umgebende Wasser abgeben sollte. Da die Körper aber recht kleine Oberflächen im Verhältnis zum Volumen hatten, ist auch dies nicht gegeben.

Es tritt bezüglich des Thermoelements auch ein Fehler auf, da dieses aufgrund der geringen Wassermenge im Kalorimeter nicht so weit eingetaucht war, wie dies bei der Eichung der Fall war.

Beim Versuch wurde auch jeweils die Wassermenge berücksichtigt, die am Körper und am Faden angehaftet war. Allerdings wurde dies nach der Messung im Kalorimeter bestimmt und weicht von dem Wert vorher ab, da die Körper im kochenden Wasser aufgehängt waren und so die Schnur nicht so voll gesaugt war, wie nach dem Liegen im Kalorimeter.

Bei der Versuchsauswertung wurde der Wasserwert der Apparatur mit Hilfe der Masse der Schale und deren Wärmekapazität aus der Literatur bestimmt. Für genaue Messungen müsste dieser Wert allerdings experimentell ermittelt werden, da außer der Schale noch weit mehr Faktoren der Anordnung eine wichtige Rolle spielen.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Bergmann – Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 1 Mechanik, Relativität, Wärme.*  
Walter de Gruyter, 1998
- [2] Christian Gerthsen: *Physik.*  
Springer Verlag, 1999
- [3] W. Walcher: *Praktikum der Physik.*  
Teubner Studienbücher, 1989
- [4] Paul A. Tipler: *Physik.*  
Spektrum Akademischer Verlag, 1998
- [5] Richard Knoerr: *Knaurs Lexikon der Physik.*  
Droemersch Verlag, 1988
- [6] Hans Breuer: *dtv – Atlas zur Physik.*  
Deutscher Taschenbuch Verlag, 1994
- [7] Horst Kuchling: *Taschenbuch der Physik.*  
Fachbuchverlag Leipzig, 1996
- [8] F.K. Kneubühl: *Repetitorium der Physik.*  
Teubner Studienbücher, 1990
- [9] Cerbe/Hoffmann: *Einführung in die Thermodynamik.*  
Carl Hanser Verlag, 1999
- [10] Werner Martienssen: *Einführung in die Physik III.*  
AULA-Verlag, 1990
- [11] Horst Stöcker: *Taschenbuch der Physik.*  
Harri Deutsch Verlags AG, 1997