

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Physikalische Grundlagen	2
2.1	Temperatur - Der nullte Hauptsatz	2
2.2	Temperatur und Wärme	3
2.3	Die Wärmekapazität	3
2.3.1	Regel von Dulong-Petit	4
2.3.2	Neumann-Koppsche Regel	4
2.4	Umwandlungswärmen	5
2.5	Erster Hauptsatz der Thermodynamik	6
2.5.1	Konsequenzen des ersten Hauptsatzes	8
2.5.2	Normbedingungen	9
2.6	Der zweite und dritte Hauptsatz der Thermodynamik	9
3	Versuchsaufbau und Auswertung	10
3.1	Das Kalorimeter	10
3.2	Vorbereitende Messungen	11
3.3	Bestimmung der Wärmekapazität	13
3.4	Bestimmung der Schmelz- und Verdampfungswärme	15
3.5	Fehlerdiskussion	18
4	Fragen und Antworten	18
5	Verzeichnisse	20
5.1	Abbildungsverzeichnis	20
5.2	Tabellenverzeichnis	20
5.3	Literaturverzeichnis	20

Anhang A: Messprotokoll aus dem Praktikum

1 Einleitung

Die Thermodynamik oder auch Wärmelehre ist ein von der Mechanik abgeleitetes Teilgebiet der klassischen Physik. Sie geht davon aus, dass sich physikalische Eigenschaften eines Systems ausreichend gut mit makroskopischen Zustandsgrößen beschreiben lassen. Die Charakterisierung eines Systems erfolgt dabei durch intensive Zustandsgrößen, wie beispielsweise die Temperatur oder der Druck, und extensive Zustandsgrößen, wie beispielsweise die innere Energie oder die Teilchenzahl.

Äquivalent zur Arbeit der Mechanik, wird eine Größe in der Thermodynamik definiert, die einem Energiefluss zwischen Körpern entspricht. Die Wärme (Wärmenergie) symbolisiert also die Energie, die bei thermodynamischen Problemen übertragen wird. Wärme und Temperatur sind im allgemeinen nicht Gleichzusetzen. Eine Zufuhr von Wärme muss nicht unbedingt eine Änderung der Temperatur bedeuten. Die Änderung der Temperatur und die Zufuhr oder Abfuhr von Wärme sind nicht identisch.

Nun stellt sich die Frage, wie sich die Temperatur eines Körpers, dem Wärme entzogen oder zugeführt wird, verändert. Es stellt sich daraus, dass sich der Quotient aus zugeführter Wärmemenge und der damit verbundenen Temperaturveränderung für einen Körper in einem Temperaturbereich konstant ist. Dieser Quotient wird als Wärmekapazität eines Körpers bezeichnet. Der erste Teil dieses Versuchs beschäftigt sich mit der quantitativen Bestimmung der Wärmekapazität fester Körper.

Im zweiten Teil des Experiments soll die Schmelz- und Verdampfungswärme von Wasser untersucht werden. Bei einer bestimmten Temperatur führt eine Zufuhr oder Abgabe von Wärme zu keiner Veränderung der Temperatur, sondern zum Wechseln der Phase. Einfach gesprochen ist die Schmelzwärme die Energiemenge die zum Überführen eines Stoffes von der festen in die flüssige Phase nötig ist. Analog ist dies für die Verdampfungswärme.

2 Physikalische Grundlagen

Im Folgenden sollen die für die Auswertung des Versuchs relevanten physikalischen Grundlagen genannt und erläutert werden.

2.1 Temperatur - Der nullte Hauptsatz

Der Begriff der Temperatur ist jedem aus dem täglichen Leben bekannt. Viele Prozesse aus dem Alltag haben mit der Temperatur zu tun, so dass viele annehmen den Begriff der Temperatur verstanden zu haben. Physikalisch betrachtet bereitet der Begriff der Temperatur allerdings einige Verständnisprobleme. Die Temperatur ist eine Zustandsgröße, die den thermischen Zustand eines Systems beschreibt. Der nullte Hauptsatz der Thermodynamik beschreibt das Verhalten von thermischen Zuständen.

Wenn sich zwei Körper A und B im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten Körper befinden, dann befinden sie sich auch untereinander im thermischen Gleichgewicht. [Hal03]

Anders ausgedrückt ist die Temperatur der Körper A und B gleich, wenn sie sich im thermischen Gleichgewicht befinden. Die Temperatur ist als Zustandsgröße keine absolute Größe sondern bedarf einer genauen Festlegung. (Deshalb können Temperaturen auch in unterschiedlichen Skalen angegeben werden. Die Fahrenheit- und Celsiuskala wurden etwa zur selben Zeit definiert. So wurden als Fixpunkte der Celsiuskala der Gefrier- und

Siedepunkt von Wasser [0°C bzw. 100°C] und als Fixpunkte der Fahrenheitskala die gemessene Außentemperatur im Winter und die Körpertemperatur [$0^\circ\text{F} \hat{=} -17.8^\circ\text{C}$ bzw. $100^\circ\text{F} \hat{=} 37.8^\circ\text{C}$] gewählt.)

Die SI-Einheit der Temperatur ist das Kelvin (K) welches als 273.13ter Teil des Tripelpunkts von Wasser definiert wurde. Als Nullpunkt der Kelvin-Skala wurde absolute Nullpunkt gewählt. Wird eine absolute Temperatur angegeben, so ist es ein Unterschied diese in K oder $^\circ\text{C}$ anzugeben. Da aber beide Einheiten dieselbe Einteilung besitzen, ist die Angabe einer Temperaturdifferenz in $^\circ\text{C}$ äquivalent zu der in K .

2.2 Temperatur und Wärme

Ein Körper (oder ein System) besitzt aufgrund der Temperatur eine gewisse thermische Energie. Die thermische Energie eines Körpers ist ein Teil der inneren Energie dieses Körpers, die als die kinetische Energie durch die Bewegung der einzelnen Bestandteile (Atome bzw. Moleküle) des Körpers und deren potentiellen Energien angesehen werden kann. Dies ist der Grund, weshalb sich die Gesetze der Thermodynamik auf die der Mechanik zurückführen lassen.

Werden nun zwei Körper mit unterschiedlicher thermischer Energie (sprich unterschiedlicher Temperatur) in Berührung gebracht, so tauschen beide Körper solange thermische Energie aus, bis sie sich im thermischen Gleichgewicht befinden. Die so ausgetauschte Energie wird als Wärmeenergie (im folgenden als Wärme) bezeichnet und ist mit einer Arbeit der Mechanik vergleichbar. So ist die Einheit der Wärme (Q) analog zu Mechanik das Joule ($[Q] = 1\text{J}$).

[Die heute nicht mehr als offizielle Einheit verwendete Kalorie (cal) wurde früher zur Bestimmung von Wärmemengen benutzt und entspricht der Energie, die nötig ist um 1g Wasser von 14.5°C auf 15.5°C zu erwärmen. So ergibt sich der Zusammenhang: $1\text{cal} = 4.186\text{J}$.]

2.3 Die Wärmekapazität

Die Abgabe oder Aufnahme von Wärme im beschränktem Maß führt zu einer Erniedrigung oder Erhöhung der Temperatur. Die Wärmekapazität C ist der Proportionalitätsfaktor zwischen dem Wärmetransfer und der dadurch erreichten Temperaturänderung. Es ist:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad [C] = 1 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (1)$$

Die Wärmekapazität ist abhängig vom betrachteten Körper. Betrachtet man nun die Wärmekapazität zweier unterschiedlicher Körper mit demselben Material, so ist die Wärmekapazität der beiden Körper proportional zu ihrer Masse. Man definiert die spezifische Wärmekapazität (oft auch nur spezifische Wärme) als Wärmekapazität pro Masse. Es ist:

$$c_m = \frac{C}{m} = \frac{\Delta Q}{m\Delta T} \quad [c_m] = 1 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \quad (2)$$

Analog zur Definition der spezifischen Wärmekapazität kann die molare Wärmekapazität als Wärmekapazität pro Stoffmenge (hier in mol) angegeben werden. Es ist:

$$c_{\text{molar}} = \frac{C}{N} = \frac{\Delta Q}{N\Delta T} \quad [c_{\text{molar}}] = 1 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (3)$$

Die Wärmekapazität eines Körpers ist im allgemeinen aber temperaturabhängig. Das bedeutet, auch wenn die Wärmekapazität eines Körpers bekannt ist, so kann diese bei höheren oder niedrigen Temperaturen einen Unterschied aufweisen. Der Zusammenhang zwischen Wärmetransfer und Temperaturänderung kann aber im begrenzten „Temperaturgebiet“ als linear angenommen werden, weshalb die Definition einer linearen Wärmekapazität doch Sinn macht.

2.3.1 Regel von Dulong-Petit

Untersucht man die Wärmekapazität von festen Körpern (eines Stoffes, typischerweise von Metallen) so fällt auf, dass die molare Wärmekapazität fast immer im Bereich von $C \approx 25 \frac{J}{mol K}$ liegt. Die Erklärung dieses Phänomens ist mit Hilfe der kinetischen Wärmetheorie möglich.

In Festkörpern sind die Atome meistens als Gitter oder gitterähnliche Struktur angeordnet. So hat jedes Atom des Körpers drei Freiheitsgrade, in die eine Bewegung möglich ist. Nun ist nach dem Äquipartitionstheorem die mittlere kinetische Energie von einem Freiheitsgrad eines Atoms durch

$$\overline{E}_{kin} = \frac{1}{2}kT \quad k = 1.30 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \quad (4)$$

gegeben, wobei k die Boltzmann-Konstante ist. Da das einzelne Atom Schwingungen um seine Ruhelage ausführt besitzt das Atom neben einer kinetischen Energie noch eine potentielle Energie. Das Mittel der potentiellen Energie entspricht in diesem Fall nach dem Virialsatz dem Mittel der kinetischen Energie. So ergibt sich als gesamte mittlere Energie eines Teilchens bezogen auf alle Freiheitsgrade:

$$\overline{E}_{ges} = 3kT \quad (5)$$

Für die molare Wärmekapazität gilt nun die Regel von Dulong-Petit:

$$c_{molar} = \frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} \approx \frac{N_A \overline{E}_2 - N_A \overline{E}_1}{T_2 - T_1} = 3N_A k = 3R \quad R = 8.31 \frac{J}{mol K} \quad (6)$$

Die Regel von Dulong-Petit bietet eine einfache Möglichkeit die molare Wärmekapazität eines Festkörpers zu bestimmen. Die so bestimmte molare Wärmekapazität gilt für eine Temperatur im Bereich der Zimmertemperatur. Eine weitere Einschränkung der Regel ist die, dass sie nur für Atome gilt. Untersucht man zum Beispiel Salz ($NaCl$) auf die molare Wärmekapazität, so findet man für Salz einen doppelt so großen Wert für die Wärmekapazität. Für die Bestimmung der Wärmekapazität von Verbindungen kann die Neumann-Koppsche Regel benutzt werden.

2.3.2 Neumann-Koppsche Regel

Die Neumann-Koppsche Regel kann für die Bestimmung der Wärmekapazität von nichthomogenen Körpern benutzt werden. So kann die Wärmekapazität eines Körpers als Summe der einzelnen Wärmekapazitäten der Inhaltsstoffe geschrieben werden.

$$C = \sum C_i = \sum c_m^{(i)} m_i \quad (7)$$

Soll die spezifische Wärmekapazität errechnet werden, so ergibt sich diese indem man die Wärmekapazität durch die Gesamtmasse teilt. Eine andere Darstellung ist als Summe der Einzelkapazitäten gewichtet durch die Massenanteile gegeben.

$$c_m = \frac{\sum c_m^{(i)} m_i}{\sum m_i} = \sum c_m^{(i)} p_i \quad (8)$$

Wobei p_i in diesem Zusammenhang als Massenprozent der Einzelstoffe definiert ist. Die molare Wärmekapazität von chemischen Verbindungen kann aus den molaren Wärmekapazitäten der Einzelbestandteile errechnet werden.

$$c_{molar} = \frac{\sum c_{molar}^{(i)} n_i}{\sum n_i} \quad (9)$$

So ergibt sich für die Wärmekapazität aus zwei chemischen Elementen (wieder am Beispiel Salz $NaCl$) die molare Wärmekapazität als die Summe der Einzelkapazitäten. Es ist $c_{molar}(NaCl) \approx 2 \cdot 3R$, da ein mol $NaCl$ aus jeweils einem mol Natriumionen und Chloridionen besteht.

2.4 Umwandlungswärmen

Stellt man in einem Koordinatensystem die Temperatur eines Körpers in Abhängigkeit von der zugeführten Wärme dar, so fallen an zwei Stellen Temperaturbereiche auf, in denen eine Zuführung von Wärme keine Erhöhung der Temperatur bewirkt.

Abbildung (1) zeigt eine schematische Temperaturkurve in Abhängigkeit von der zu-

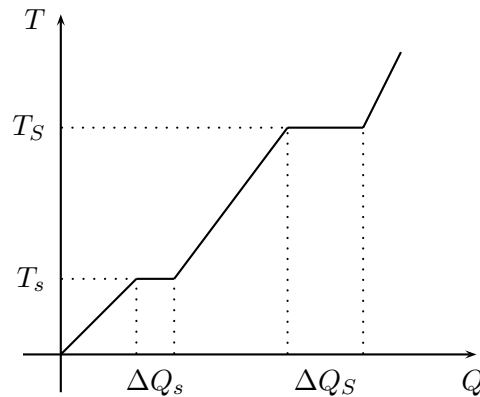


Abbildung 1: Temperatur-Wärme-Diagramm mit Phasenübergang zwischen fester ($T < T_s$), flüssiger ($T_s < T < T_S$) und gasförmiger ($T > T_S$) Phase

geführten Wärme Q . Die Wärmekapazität ist hierbei in drei Temperaturbereichen nahezu linear. Bei den Temperaturen T_s und T_S bewirkt eine weitere Zuführung oder Abgabe von Wärme keine Veränderung der Temperatur. Wärme ist bekanntlich eine Energieart, die dem Gesetz der Energieerhaltung unterworfen ist. Wohin verschwindet die zugeführte Wärme?

Im Schaubild nicht ersichtlich ist die Phase (oder der Aggregatzustand) des betrachteten

Körpers. Bei der Temperatur T_s (Schmelztemperatur) findet ein Phasenübergang von fester zu flüssiger Phase statt. Analog dazu ist bei der Temperatur T_S (Siedetemperatur) ein Phasenübergang von flüssiger zu gasförmiger Phase zu verzeichnen. Moleküle (oder Atome) in flüssiger Phase besitzen eine höhere Energie als in fester Phase. Die für den Phasenübergang notwendige Wärme wird Schmelzwärme (ΔQ_s oder λ_s) bzw. Verdampfungswärme (ΔQ_S oder Λ_S) genannt.

Analog zur Wärmekapazität kann man eine spezifische Schmelz- bzw. Verdampfungswärme bestimmen, die nicht mehr von der betrachteten Stoffmenge (Gewicht), sondern nur von dem betrachteten Stoff abhängt. Die Schmelz- und Verdampfungswärme hat für einen Stoff in der Regel einen unterschiedlichen Wert, wobei die Schmelzwärme immer kleiner ist als die Verdampfungswärme.

Ein Körper muss für den Übergang von fester zu flüssiger Phase Wärme aufnehmen. Für den Übergang von flüssiger zu fester Phase muss die aufgenommene Wärme wieder entzogen werden. Analog muss zum Verdampfen eines Stoffes Wärme zugeführt werden, die beim Kondensieren wieder frei wird.

[Etwas verwirrend scheint in diesem Zusammenhang die Tatsache zu sein, dass feste oder flüssige Stoffe auch unterhalb der Schmelz- bzw. Siedetemperatur den Aggregatzustand ändern können. Betrachtet man beispielsweise einen Eiswürfel im Tiefkühlfach so wird dieser im Laufe der Zeit „kleiner“. Analog dazu verdunstet beispielsweise Wasser bei Zimmertemperatur. Eine Erklärung bietet die kinetische Thermodynamik. Derzufolge ist die mittlere kinetische Energie der Atome für die Temperatur verantwortlich. Da es sich bei der mittleren Energie nun um eine statistische Größe handelt, können einzelne Atome (oder Moleküle) durchaus eine Energie besitzen um in die gasförmige Phase zu wechseln. Die notwendige Energie wird dem Rest des Körpers entzogen, so dass dieser seine Temperatur verringert.

In einem abgeschlossenen System liegt in der Regel ein dynamisches Gleichgewicht zwischen gasförmiger, flüssiger und fester Phase vor. Durch eine Änderung der Bedingungen im System (Druck oder Temperatur) ändert sich die Lage des Gleichgewichts. Durch eine Verringerung des Drucks verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der gasförmigen Phase, eine Erhöhung der Temperatur hat denselben Effekt.

Die Schmelztemperatur ist in diesem Zusammenhang die Temperatur, bei der (fast) alle Teilchen in die flüssige Phase übergehen. Analog kann die Siedetemperatur als die Temperatur angesehen werden, bei der (fast) alle Teilchen in gasförmiger Phase vorliegen. Die Schmelz- und Siedetemperatur ist aufgrund des dynamischen Gleichgewichts keine absolute Größe, sondern vielmehr abhängig vom Druck des Systems.]

2.5 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik ist eine Erweiterung des Energiesatzes der Mechanik auf die Thermodynamik. Hierzu wird eine neue Größe, die innere Energie U eines Systems, eingeführt. Nun kann der erste Hauptsatz der Thermodynamik formuliert werden als:

Zufuhr von Wärmeenergie und mechanischer Arbeit vergrößert die innere Energie eines abgeschlossenen Systems. [TBPhy]

Per Definition sind die zugeführte Wärme Q und die am System verrichtete mechanische Arbeit W positive Größen, so dass der erste Hauptsatz der Thermodynamik sich in Formel

ergibt als:

$$\Delta U = Q + W \quad (10)$$

Die innere Energie eines Systems U ist eine Zustandsfunktion. In der Thermodynamik wird die innere Energie oft als Funktion des Drucks p , der Temperatur T und des Volumens V eines Systems aufgefasst.

[Die Thermodynamik findet auch in anderen Naturwissenschaften Anwendung. So werden in der Chemie auch die Bindungsenergien verschiedener Elemente zu der inneren Energie eines Systems gezählt, da dies mit Hilfe der anderen Hauptsätze der Thermodynamik viele Effekte im Bezug auf chemische Reaktionen erklären kann. Je nach Anwendung kann die innere Energie noch von anderen sich ändernden Zustandsgrößen wie kernphysikalische, elektrische oder magnetische Zustände abhängen. Prinzipiell reicht es allerdings bei einer Änderung der inneren Energie aus nur die sich ändernden Zustandsgrößen zu berücksichtigen. In diesem Fall der Anwendung der Thermodynamik beschäftigen wir uns „nur“ mit der Änderung der Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Volumen und der sich dadurch ergebenden Eigenschaften.]

Durch Einschränkungen eines Systems können nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik verschiedene spezielle Prozesse unterschieden werden. Tabelle 1 fasst vier verschiedene Fälle zusammen.

1. Der adiabatische Prozess ist ein Prozess in dem keine Wärme zwischen System und Umgebung ausgetauscht wird. Die Änderung der inneren Energie ist in dem Fall nur von der am oder vom System verrichteten mechanischen Arbeit abhängig.
2. Bei isothermen, isobaren und isochoren Prozessen wird auf die Erhaltung (gemeint ist die Konstanz) einer Zustandgröße des Systems Rücksicht gegeben. Hierbei entspricht isotherm der Erhaltung der Temperatur, isobar der Erhaltung des Drucks und isochor der Erhaltung des Volumens. Bei isochoren Prozessen kann davon ausgegangen werden, dass das System keine Arbeit durch eine Ausdehnung an der Umgebung verrichtet hat. Hierbei ist die Änderung der inneren Energie nur von der zugeführten Wärme abhängig.
3. Ein Prozess, der isotherm, isobar und isochor ist, wird als Kreisprozess bezeichnet. Das System erfährt hierbei keine Änderung der inneren Energie, so dass zugeführte Wärme zu einer vom System verrichteten Arbeit führt und umgekehrt.
4. Ein Prozess, bei dem keine Wärme zugeführt und keine Arbeit am System verrichtet wird, wird als Prozess der freien Ausdehnung bezeichnet. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ändert sich die innere Energie nicht.

Prozess	Einschränkung	Konsequenz
Adiabatisch	$Q = 0$	$\Delta U = W$
Isochor	$W = 0$	$\Delta U = Q$
Kreisprozess	$\Delta U = 0$	$Q = -W$
Freie Ausdehnung	$W = Q = 0$	$\Delta U = 0$

Tabelle 1: Zusammenfassung verschiedener Prozesse mit den Einschränkungen und den Konsequenzen nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik. [Hal03]

2.5.1 Konsequenzen des ersten Hauptsatzes

Als Konsequenz des ersten Hauptsatzes ergeben sich für die oben eingeführten Begriffe verschiedene Einschränkungen und Regeln.

Die Spezialisierung der Wärmekapazität Bei einer Änderung der Temperatur ändert sich das Volumen eines Körpers. Die Volumenänderung von Festkörpern ist im Vergleich zu der Volumenänderung von Flüssigkeiten eher gering. Gase unterliegen bei einer Temperaturänderung der größten Volumenänderung. Für fast alle Körper gilt, dass eine Temperaturerhöhung zu einer Volumenausdehnung führt. Wasser nimmt in diesem Zusammenhang eine Sonderstellung ein, da sich das Volumen von Wasser bei einer Temperatur unter 4°C bei einer Erniedrigung der Temperatur erhöht. Die drastischste Volumenänderung erfährt jeder Körper bei einer Temperaturerhöhung über den Siedepunkt.

Eine Volumenveränderung bei konstantem Druck bedarf einer Arbeit. Für eine Ausdehnung muss ein System eine Arbeit gegen den herrschenden Druck der Umgebung verrichten. Die Wärmekapazität stellt eine Verbindung zwischen Temperaturerhöhung und zugeführter Wärme her. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist allerdings die Änderung der inneren Energie nun die zugeführte Wärme abzüglich der vom System geleisteten Arbeit gegen den herrschenden Druck ($Q - W \sim T$).

Betrachtet man nun ein System in dem das Volumen konstant gehalten wird, so ist die Erhöhung der inneren Energie gleich der zugeführten Wärme ($Q \sim T$).

Bei Festkörpern ist die Wärmeausdehnung eher gering, so dass die Wärmekapazitäten, einmal bestimmt in einem isochoren System C_v und in einem isobaren System C_p nahezu identisch sind (im Bereich von $T = \pm 60\text{K}$). C_p entspricht in allen Fällen der oben eingeführten Größe der Wärmekapazität. Gleiches gilt im einem beschränkteren Temperaturbereich auch für Flüssigkeiten ($T = \pm 20$).

Für gasförmige Stoffe ist der Unterschied zwischen den so gemessenen spezifischen Wärmekapazitäten c_v und c_p gegeben durch die Gaskonstante. Es ist

$$c_p - c_v = R \quad (11)$$

Als Beweis sei hier nur genannt, dass sich die zugeführte Wärme ausdrücken lässt als

$$Q = c_p m \Delta T = c_v m \Delta T + p \Delta V = c_v m \Delta T + m R \Delta T$$

woraus die Behauptung folgt.

Richmannsche Mischungsregel Bringt man zwei oder mehrere feste Körper in Berührung, so wird solange Wärme ausgetauscht, bis die Körper die gleiche Temperatur haben. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist die Änderung der inneren Energien der Körper nur durch die Zufuhr oder Abgabe von Wärme gegeben. Nun ist aber bei Betrachtung des Systems der beiden Körper keine Wärme zugeführt oder Arbeit verrichtet worden. Die vom einen Körper abgegebene Wärme wurde also dem anderen Körper zugeführt.

$$c_1 m_1 \Delta T_1 = Q = -c_2 m_2 \Delta T_2 \quad (12)$$

Die Größe ΔT entspricht jeweils der Temperaturänderung der Körper von ihren ursprünglichen Temperaturen zur Mischtemperatur T_m , so dass der Zusammenhang auch geschrieben werden kann als:

$$c_1 m_1 T_1 + c_2 m_2 T_2 = T_m (c_1 m_1 + c_2 m_2)$$

wobei auch die Mischtemperatur von mehr als zwei Körpern berechnet werden kann:

$$c_1 m_1 T_1 + c_2 m_2 T_2 + \dots = T_m (c_1 m_1 + c_2 m_2 + \dots) \quad (13)$$

Analog ergibt sich die Mischtemperatur für Stoffmengen

$$c_{molar}^{(1)} n_1 T_1 + c_{molar}^{(2)} n_2 T_2 + \dots = T_m (c_{molar}^{(1)} n_1 + c_{molar}^{(2)} n_2 + \dots) \quad (14)$$

2.5.2 Normbedingungen

Für die Übergangswärmen gilt im allgemeinen, dass diese unabhängig vom System sind. So ist der Übergang von fester zu flüssiger Phase immer mit der gleichen Wärmeaufnahme verbunden. Die Schmelztemperatur und die Siedetemperatur können allerdings variieren. So erhöht sich mit steigendem Druck der Schmelzpunkt (Wasser bildet auch hier wieder eine Ausnahme). Analog dazu steigt die Siedetemperatur mit wachsendem Druck (Diesmal auch bei Wasser).

Wie schon erläutert variiert auch die Wärmekapazität mit der Temperatur, so dass eine exakte Angabe eines Wertes nur in Verbindung mit einer Temperatur einen Sinn macht. Als Lösung dieser Probleme wurden Normbedingungen eingeführt, bei denen angegebene Werte gemessen (bzw. die gemessenen Werte auf die Normbedingungen umgerechnet) wurden. Die meisten in der Literatur angegebenen Werte beziehen sich auf eine Temperatur von $T = 20^\circ C$ und einem Druck von $p = 1013mbar$.

2.6 Der zweite und dritte Hauptsatz der Thermodynamik

Der Vollständigkeit halber soll hier nun noch die Aussage des zweiten und dritten Hauptsatzes der Wärmelehre dargestellt werden.

Zweiter Hauptsatz Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik schränkt die Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit ein. So kann nur vom System Arbeit verrichtet werden, wenn gleichzeitig ein Teil der Wärme von einem wärmeren auf einen kälteren Körper übergeht (Prinzip der Wärmekraftmaschine). Andererseits kann nur Wärme unter dem Aufwand mechanischer Arbeit von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übertragen werden (Prinzip der Kältemaschine).

Mit der Definition einer weiteren Zustandsgröße, der Entropie, ist auch eine alternative Definition des zweiten Hauptsatzes möglich. Hierbei wird eine Aussage über die Entropieänderung eines Prozesses gemacht. Die Entropieänderung wird differentiell als übertragene Wärme (eines reversiblen Prozesses) pro Temperatur oder als integrale Form als Integral über die, bei einem reversiblen Prozess (von Zustand i nach Zustand f) abgegebene Wärme eines Systems mit der absoluten Temperatur T definiert.

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (15)$$

Mit der so definierten Entropieänderung ergibt sich der zweite Hauptsatz der Thermodynamik als

$$\Delta S \geq 0 \quad (16)$$

[Alternativ kann die Entropie auch statistisch interpretiert werden. Hierbei wird angenommen, dass jede Verteilung von Atomen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit angenommen wird. Alle unter einem makroskopischen Gesichtspunkt nicht unterscheidbaren Zustände werden als Konfiguration bezeichnet. Die Anzahl der Verteilungen, die als eine Konfiguration gewertet werden, wird als Multiplizität W bezeichnet. Nun ergibt sich die Entropie eines Systems mit gegebener Konfiguration über die Boltzmannsche Entropiegleichung als

$$S = k \ln(W)$$

]

Dritter Hauptsatz Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik, auch bezeichnet als Nernstesch Theorem, macht eine Aussage über die Entalpie eines Körpers (aus reinen kondensierten Stoffen) am Absoluten Nullpunkt $T = 0K$. Es ist

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S(T) = 0 \quad (17)$$

Hierbei wird von einer idealen Kristallstruktur des Körpers ausgegangen, welche letztendlich nur bei festen und reinen Gasen gegeben ist. Geht man von der statistischen Definition der Entropie aus ergibt sich der dritte Hauptsatz als:

Der thermodynamische Gleichgewichtszustand am absoluten Nullpunkt ist ein Zustand maximaler Ordnung, der nur eine Realisierungsmöglichkeit mit $W = 1$ hat. [Dem05]

3 Versuchsaufbau und Auswertung

Ziel dieses Versuches ist, wie schon in der Einleitung erwähnt, die quantitative Wärmekapazität von Festkörpern und damit eine Verifikation der Regel von Dulong-Petit, sowie die Bestimmung der Übergangswärmen von Wasser. Der Versuch gliedert sich systematisch so in drei Teile. Die vorbereiteten Messungen geben Aufschluss über relative Werte, die am System gemessen werden, so dass eine absolute Bestimmung möglich ist, gefolgt von den eigentlichen Messungen zu Wärmekapazität (von Aluminium, Kupfer und Blei) und Umwandlungswärmen von Wasser. Alle Versuche werden in einem Kalorimeter vorgenommen.

3.1 Das Kalorimeter

Das Kalorimeter ist im allgemeinen ein Messgerät zur Bestimmung von Wärmemengen bei physikalischen, chemischen oder biologischen Prozessen. Jenachdem welche Größe bestimmt werden soll, gibt es unterschiedliche Kalorimeter (oder Betriebsarten). Einige davon sollen hier vorgestellt werden:

- Beim anisothermen Kalorimeter stellt das Kalorimeter ein von der Umgebung thermisch isoliertes System dar. Hierbei ist das innere des Kalorimeters meist mit einer Flüssigkeit (vorzugsweise Wasser wegen der hohen Wärmekapazität) oder einem Metallvolumen (Metall stellt mit seiner relativ hohen Wärmekapazität und guter Wärmeleitung auch ein ideales Füllmaterial dar) gefüllt. Eine solche Betriebsart des Kalorimeters wird auch in diesem Versuch verwendet. Wegen unzureichender Isolierung sollte Wärmeaustausch im anisothermen Kalorimeter nicht mehr als einige Minuten dauern.

- Das adiabatische Kalorimeter ist, wie der Name schon vermuten lässt, ein Kalorimeter in dem ein Wärmeaustausch zwischen System und Kalorimeter vermieden wird. Hierzu wird meistens das Kalorimeter durch Erhitzen oder Abkühlen auf die Temperatur im Kalorimeterinneren gebracht.
- Bei isothermen Kalorimeterversuchen wird versucht, die Temperatur im Kalorimeter konstant zu halten. Daher eignen sich solche Kalorimeter beispielsweise zur Bestimmung der Umwandlungswärmen.

In diesem Fall werden alle Versuche in einem anisothermen Flüssigkeits-Kalorimeter durchgeführt. Das Kalorimeter besteht hierbei aus einem Aluminiumbehälter, der in einem Schaumstoff eingebettet ist. Der Schaumstoff dient als Isolierung gegenüber der Umgebung. Als Flüssigkeit im Kalorimeter wird Wasser verwendet.

Wasser eignet sich hier sehr gut als Flüssigkeit im Kalorimeter, da es eine sehr große Wärmekapazität besitzt. Etwas problematisch an Wasser ist die geringe Wärmeleitfähigkeit. Um eine schnelle Wärmeübertragung zu gewährleisten muss so das Wasser ständig gemischt werden.

Beim Einbringen eines Körpers (Masse m_k , Temperatur T_k) in das Kalorimeter gilt nun nach der Richmannschen Mischungsregel (Gleichung 13) für die Mischtemperatur T_m :

$$m_w c_w T_1 + C_c T_1 + m_k c_k T_k = T_m (m_w c_w + C_c + m_k c_k) \quad (18)$$

Hierbei ist m_w die Masse des im Kalorimeter befindlichen Wassers, c_w die spezifische Wärmekapazität von Wasser, T_1 die ursprüngliche Temperatur im Kalorimeter und C_c die Wärmekapazität (nicht die spezifische) des Kalorimeters. Die Wärmekapazität des Kalorimeters muss mit berücksichtigt werden, da dieses auch einen Teil der eingebrachten Wärme aufnimmt und somit mit zum System zählt. Interessant ist die spezifische Wärmekapazität des eingebrachten Materials, die sich aus Gleichung 18 ergibt als:

$$c_k = \frac{(m_w c_w + C_c)(T_m - T_1)}{m_k (T_2 - T_m)} \quad (19)$$

Die Mischtemperatur wird durch Extrapolation einer Temperatur-Zeit-Kurve des Wassers im Kalorimeter bestimmt.

[In der Literatur wird die Wärmekapazität des Kalorimeters manchmal auch als Wasserwert W bezeichnet, der bei einer Messung im Kalorimeter zu der Wärmekapazität der Flüssigkeit im Kalorimeter addiert wird. Für die Wärmekapazität des Kalorimeters zählen auch alle in der Flüssigkeit befindlichen Geräte, wie eventuelle Rührer oder Thermometer. Ist das Kalorimeter aus einem schlecht wärmeleitenden Material (Kunststoff, Glas o.ä.), so kann die Wärmekapazität des Kalorimeters von der Füllhöhe des Gefäßes abhängen. In diesem Fall ist das Kalorimetergefäß ein Aluminiumgefäß, so dass die Wärmekapazität des Kalorimeters nur sehr schwach von der Füllhöhe abhängt und somit als konstant angenommen werden kann.]

3.2 Vorbereitende Messungen

Als vorbereitende Messung müssen die Massen der drei zu untersuchenden Körper bestimmt werden, um nachher die spezifische Wärmekapazität bestimmen zu können. Des Weiteren wird die Masse des Kalorimetergefäßes bestimmt, die für die einfachere Messung

der verwendeten Wassermenge hilfreich ist. Als letzter Punkt der vorbereitenden Messungen muss die Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmt werden, um diese in späteren Messungen berücksichtigen zu können.

Massebestimmung Tabelle 2 zeigt die Massen der im Versuch verwendeten Metallkörper. Die angegebene Messungenauigkeit ist die geschätzte Unsicherheit der Waage.

Körper	Aluminium(Al)	Blei (Pb)	Kupfer (Cu)
Masse m	81.07(2)g	336.63(2)g	265.13(1)g

Tabelle 2: Masse der Metallkörper

Die Masse des verwendeten Messgefäßes wurde mit

$$m_G = 116.72(1)g$$

bestimmt. Auch hier entspricht die Unsicherheit der geschätzten der Waage. Alle im folgenden angegebenen Messwerte für Flüssigkeitsmassen beziehen sich auf die Masse der Flüssigkeit zuzüglich der Masse des Gefäßes und werden mit \hat{m} bezeichnet.

Wärmekapazität des Kalorimeters Zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters wird ein Mischexperiment mit Wasser vorgenommen. Hierzu wird kaltes Wasser der Masse $\hat{m}_1 = 302.33(1)g$ in das Kalorimeter gebracht und mit warmen Wasser der Temperatur $T = 54.2^\circ C$ zu einer Gesamtmasse von $\hat{m}_2 = 417,96(1)g$ aufgefüllt. Die Temperatur im Kalorimeter wurde in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Das warme Wasser wurde zum Zeitpunkt $t = 150s$ zugegeben.

t in s	0	10	20	30	40	50	60	70	80	160	170	180
T in $^\circ C$	21.6	21.7	21.7	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	33.6	33.5	33.4
t in s	190	200	210	220	240	250	260	270	300	315	330	345
T in $^\circ C$	33.2	33.1	33.0	33.3	33.1	33.2	33.2	33.2	33.2	33.1	33.0	32.9

Tabelle 3: Messwerte zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Tabelle 3 stellt die gemessenen Werte dar. Diese Messwerte sind Grundlage für das Diagramm in Abbildung 2, in dem die Messwerte der Reihe als Punkte verzeichnet sind. Zuzüglich sind noch die Regresionsgeraden der Temperaturverläufe mit dem angenäherten Temperturanstieg durch die Mischung eingezeichnet. Anhand des Schaubilds kann nun die Temperatur vor und nach der Zugabe des Wassers als $T_1 \approx 22.0K$ und $T_m \approx 33.5K$ abgelesen werden.

Durch Umformung der Gleichung 18 erhält man für die Wärmekapazität des Kalorimeters

$$C_c = c_w m_{w_2} \frac{T_m - T_2}{T_1 - T_m} - c_w m_{w_1} \quad (20)$$

Unter der Annahme einer Messungenauigkeit der Temperaturen von $0.1K$ kann so die Wärmekapazität des Kalorimeters als

$$\begin{aligned}
 C_c &= 4182 \frac{J}{kg K} \cdot 0.11563(2)kg \cdot \frac{33.5(1)K - 54.2(1)K}{22.0(1)K - 33.5(1)K} - 4182 \frac{J}{kg K} \cdot 0.18561(2)kg \\
 &= 73.38(8) \frac{J}{K}
 \end{aligned} \tag{21}$$

bestimmt werden.

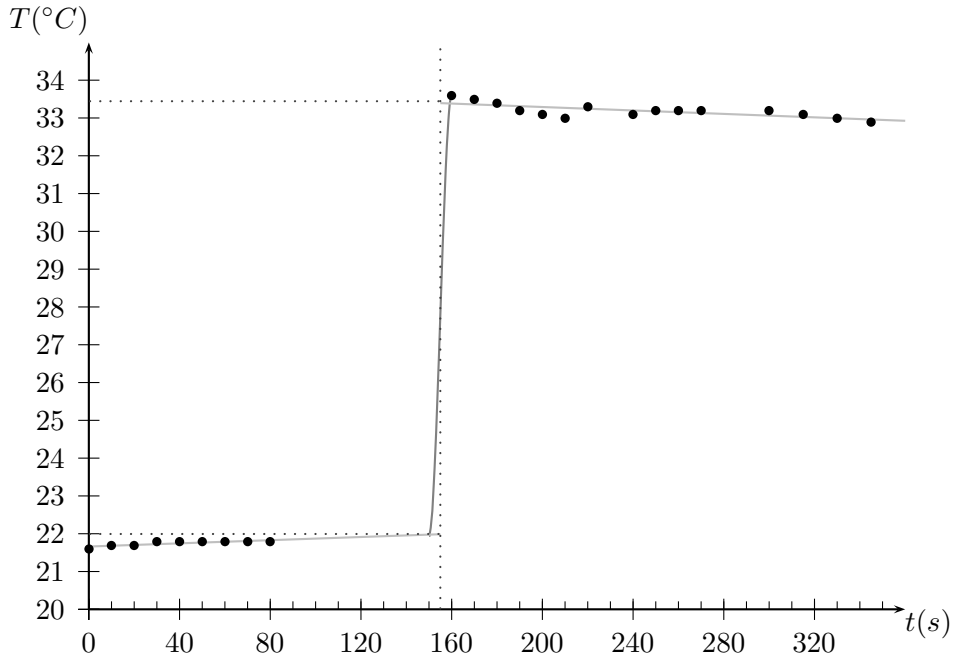


Abbildung 2: Grafische Darstellung der Messwerte zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters mit genäherter Temperaturkurve und extrapolierte Mischtemperatur

3.3 Bestimmung der Wärmekapazität

Nach den vorbereitenden Messungen soll nun die Wärmekapazität von drei Metallkörpern bestimmt werden. Es wurden die Metallkörper aus Aluminium, aus Blei und aus Kupfer zur Bestimmung ausgewählt.

Jeder der Metallkörper wird in einem siedenden Wasserbad erwärmt, so dass die Temperatur des Metallkörpers mit der des siedenden Wassers übereinstimmt. Darauf wird der Metallkörper in das Kalorimeter gebracht und die Temperatur des im Kalorimeter befindlichen Wassers über einen längeren Zeitraum gemessen. Analog wie bei der Messung der Wärmekapazität des Kalorimeters wird nun die Mischtemperatur extrapoliert und daraus die spezifische und molare Wärmekapazität errechnet.

Der Zusammenhang von molarer und spezifischer Wärmekapazität eines Körpers bei reinen Stoffen ist durch die relative Atommasse (A_r) des entsprechenden Elements gegeben. Es ist

$$c_m = \frac{\Delta Q}{m \Delta T} = \frac{\Delta Q}{n \Delta T} \frac{n}{m} = c_{molar} \frac{N_A}{A_r \cdot 1u} = \frac{10^3}{A_r} c_{molar} \quad 1u = 1.66 \cdot 10^{-27} kg \tag{22}$$

Aluminium Zur Bestimmung der Wärmekapazität von Aluminium wurde das Kalorimeter mit Wasser der Temperatur $T = 18.9(1)^\circ\text{C}$ und der Gesamtmasse $\hat{m} = 431.71\text{g}$ gefüllt. Der Aluminiumkörper der Masse $m_{\text{Al}} = 81.07(1)\text{g}$ wurde in einem Wasserbad der Temperatur $T_{\text{Al}} = 98,8^\circ\text{C}$ erwärmt. Der Körper wurde zum Zeitpunkt $t = 0\text{s}$ in das Kalorimeter gebracht. Tabelle 4 zeigt die gemessenen Temperaturwerte.

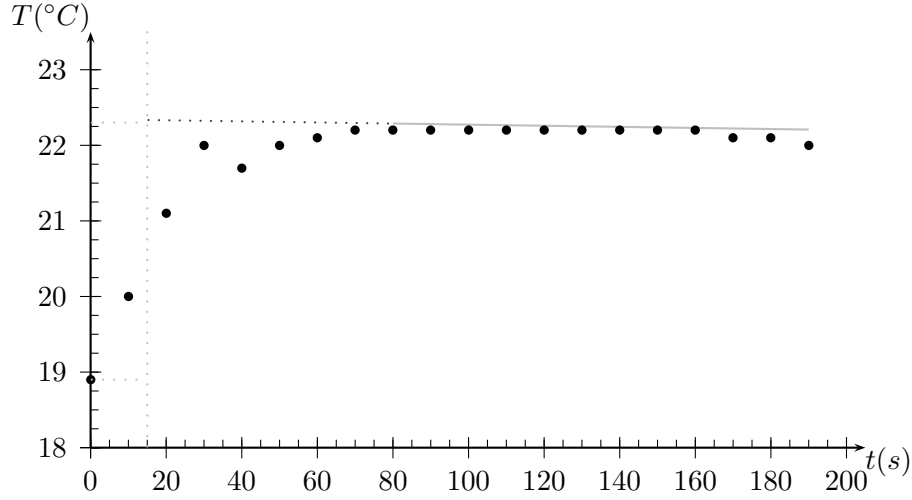


Abbildung 3: Grafische Darstellung der Messwerte zur Bestimmung der Wärmekapazität von Aluminium

Abbildung 3 zeigt das Diagramm der Temperatur in Abhängigkeit der Zeit im Kalorimeter. Daraus lässt sich die Mischtemperatur $T_m = 22.3^\circ\text{C}$ extrapolieren. Für die errechnete spezifische Wärmekapazität von Aluminium gilt nach Gleichung 19:

$$c_m = \frac{\left(0.33699(1)\text{kg} \cdot 4182\frac{\text{J}}{\text{kg K}} + 73.38(8)\frac{\text{J}}{\text{K}}\right) 3.4(1)\text{K}}{81.07(1) \cdot 10^{-3}\text{kg} \cdot 75.9(1)\text{K}} = 819.26(24)\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \quad (23)$$

Dieser Wert entspricht in etwa dem Literaturwert von $c_{\text{Al}} = 896\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$. Die molare Wärmekapazität ergibt sich nach Gleichung (22) als:

$$c_{\text{molar}} = c_m \cdot 10^{-3} A_r = 819.26\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 10^{-3} \cdot 27u = 22.1\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \approx 3R \quad (24)$$

Blei Zur Bestimmung der Wärmekapazität von Blei wurde das Kalorimeter mit Wasser der Temperatur $T = 16.7(1)^\circ\text{C}$ und der Gesamtmasse $\hat{m} = 442.48\text{g}$ gefüllt. Der Bleikörper der Masse $m_{\text{Pb}} = 336.63(1)\text{g}$ wurde in einem Wasserbad der Temperatur $T_{\text{Al}} = 97.7^\circ\text{C}$ erwärmt. Der Körper wurde zum Zeitpunkt $t = 0\text{s}$ in das Kalorimeter gebracht. Tabelle 4 zeigt die gemessenen Temperaturwerte.

Abbildung 4 zeigt das Diagramm der Temperatur in Abhängigkeit der Zeit im Kalorimeter. Daraus lässt sich die Mischtemperatur $T_m = 19.2^\circ\text{C}$ extrapolieren. Für die errechnete spezifische Wärmekapazität von Blei gilt nach Gleichung 19:

$$c_m = \frac{\left(0.32576(2)\text{kg} \cdot 4182\frac{\text{J}}{\text{kg K}} + 73.38(8)\frac{\text{J}}{\text{K}}\right) 2.5(1)\text{K}}{336.63(1) \cdot 10^{-3}\text{kg} \cdot 78.5(1)\text{K}} = 135.97(5)\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \quad (25)$$

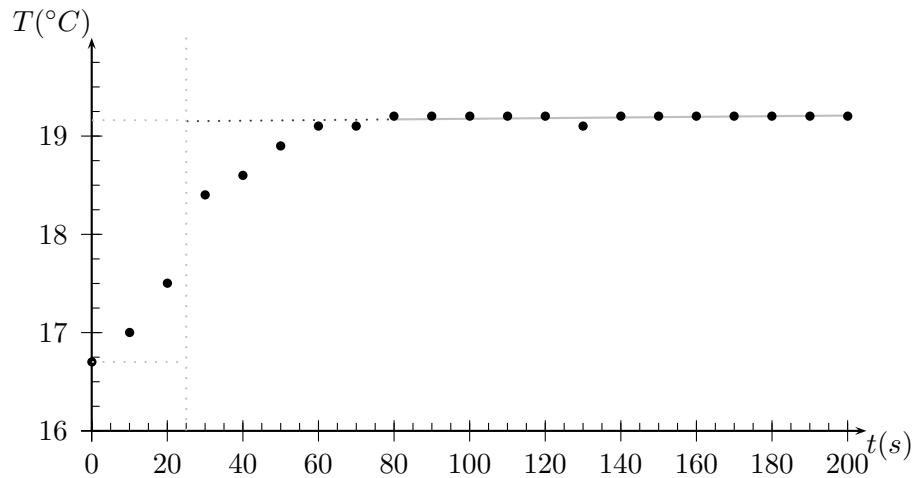


Abbildung 4: Grafische Darstellung der Messwerte zur Bestimmung der Wärmekapazität von Blei

Dieser Wert entspricht in etwa dem Literaturwert von $c_{Pb} = 129 \frac{J}{kg K}$. Die molare Wärmekapazität ergibt sich nach Gleichung (22) als:

$$c_{molar} = c_m \cdot 10^{-3} A_r = 135.97 \frac{J}{kg K} \cdot 10^{-3} \cdot 208u = 28.2 \frac{J}{mol K} \approx 3R \quad (26)$$

Kupfer Zur Bestimmung der Wärmekapazität von Kupfer wurde das Kalorimeter mit Wasser der Temperatur $T = 15.4(1)^\circ C$ und der Gesamtmasse $\hat{m} = 433.02g$ gefüllt. Der Kupferkörper der Masse $m_{Cu} = 265.13(1)g$ wurde in einem Wasserbad der Temperatur $T_{Al} = 98.1^\circ C$ erwärmt. Der Körper wurde zum Zeitpunkt $t = 0s$ in das Kalorimeter gebracht. Tabelle 4 zeigt die gemessenen Temperaturwerte.

Abbildung 5 zeigt das Diagramm der Temperatur in Abhängigkeit der Zeit im Kalorimeter. Daraus lässt sich die Mischtemperatur $T_m = 20.8^\circ C$ extrapolieren. Für die errechnete spezifische Wärmekapazität von Kupfer gilt nach Gleichung 19:

$$c_m = \frac{\left(0.31670(2)kg \cdot 4182 \frac{J}{kg K} + 73.38(8) \frac{J}{K}\right) 5.4(1)K}{265.13(1) \cdot 10^{-3}kg \cdot 77.3(1)K} = 368(6) \frac{J}{kg K} \quad (27)$$

Dieser Wert entspricht in etwa dem Literaturwert von $c_{Pb} = 383 \frac{J}{kg K}$. Die molare Wärmekapazität ergibt sich nach Gleichung (22) als:

$$c_{molar} = c_m \cdot 10^{-3} A_r = 368 \frac{J}{kg K} \cdot 10^{-3} \cdot 64u = 23.5 \frac{J}{mol K} \approx 3R \quad (28)$$

3.4 Bestimmung der Schmelz- und Verdampfungswärme

Im zweiten Teil des Experiments sollte die spezifische Schmelz- und Verdunstungswärme von Wasser bestimmt werden. Hierzu wird das Kalorimeter ebenfalls mit Wasser gefüllt.

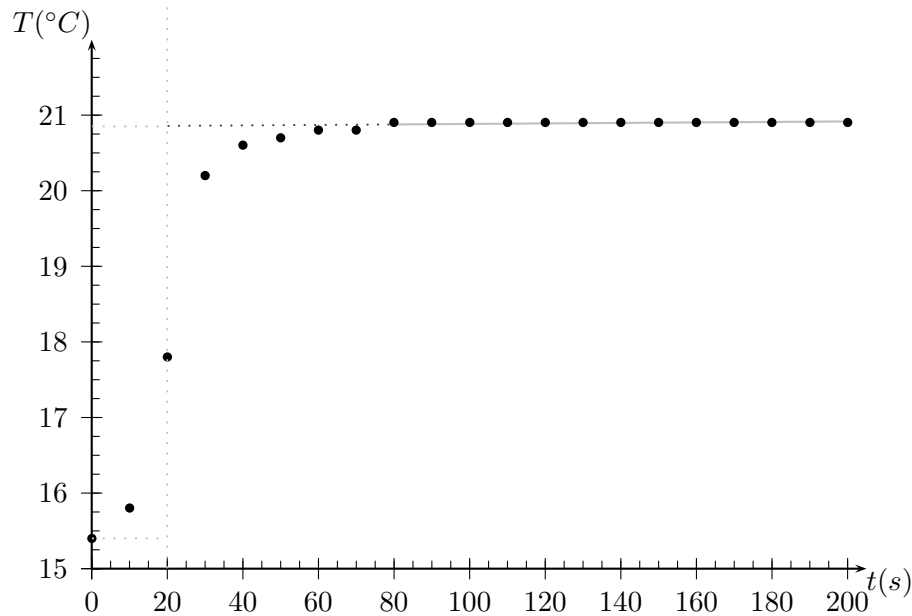


Abbildung 5: Grafische Darstellung der Messwerte zur Bestimmung der Wärmekapazität von Kupfer

Nach der Bestimmung der Temperatur und Masse wird nun Eis dem Wasser zugeführt. Nach dem Schmelzen des Eises wird erneut die Temperatur der Flüssigkeit im Kalorimeter bestimmt.

Zur Bestimmung der Verdampfungswärme von Wasser wird relativ kaltes Wasser „bedampft“. Anhand der Temperaturzunahme und der zugeführten Wassermasse kann nun die Verdampfungswärme, die beim Kondensieren wieder frei wird, berechnet werden.

In beiden Fällen handelt es sich wieder um ein Mischungsexperiment. Nun wird ein etwas idealisierter Vorgang betrachtet. Im Falle der Schmelzwärme wird davon ausgegangen, dass zuerst alle Wärme dazu aufgebracht wird das Eis zu schmelzen und im Anschluss so lange Wärme zwischen „Eiswasser“ und „Messwasser“ ausgetauscht bis ein thermisches Gleichgewicht vorliegt. Nun ist:

$$(c_w m_w + C_c)(T_1 - T_m) = Q = -c_w m_E (T_s - T_m) + m_E \lambda_s \quad (29)$$

Und umgeformt nach der Schmelzwärme λ_s :

$$\lambda_s = \frac{(c_w m_w + C_c)(T_1 - T_m)}{m_E} + c_w (T_s - T_m) \quad (30)$$

Im Versuch wurde die Anfangstemperatur als $T_1 = 61.6^\circ C$, die Endtemperatur als $T_m = 32.4^\circ C$, die Anfangsmasse als $\hat{m}_1 = 317,71g$ und die Endmasse als $\hat{m}_2 = 376,68g$ bestimmt, so dass sich für die spezifische Schmelzwärme λ_s ergibt:

$$\begin{aligned} \lambda_s &= \frac{\left(4182 \frac{J}{kg K} \cdot 0.20099(2)kg + 73.38(8) \frac{J}{K}\right) 29.2(2)K}{0.05897(1)kg} + 4182 \frac{J}{kg K} \cdot 31.4(2)K \\ &= 317 \frac{kJ}{kg K} \end{aligned} \quad (31)$$

Stoff	Aluminium	Blei	Kupfer
\hat{m} im Kalorimeter	453.71g	442.48g	443.02g
Zeit t in s	$T(t)$	$T(t)$	$T(t)$
0	18.9	16.7	15.4
10	20	17	15.8
20	21.1	17.5	17.8
30	22	18.4	20.2
40	21.7	18.6	20.6
50	22	18.9	20.7
60	22.1	19.1	20.8
70	22.2	19.1	20.8
80	22.2	19.2	20.9
90	22.2	19.2	20.9
100	22.2	19.2	20.9
110	22.2	19.2	20.9
120	22.2	19.2	20.9
130	22.2	19.1	20.9
140	22.2	19.2	20.9
150	22.2	19.2	20.9
160	22.2	19.2	20.9
170	22.1	19.2	20.9
180	22.1	19.2	20.9
190	22	19.2	20.9
200		19.2	20.9

Tabelle 4: Gemessene Wassertemperatur beim Eintauchen der Metallkörper

Analog dazu wird zur Bestimmung der Verdampfungswärme die von Wasserdampf abgegebene und dem in Kalorimeter befindlichen Wasser zugeführte Wärme betrachtet. Es ist:

$$-m_D \Lambda_S + m_D c_w (T_S - T_m) = Q = -(c_w m_w + C_c)(T_m - T_1) \quad (32)$$

oder umgeformt nach der Schmelzwärme Λ_S

$$\Lambda_S = \frac{(c_w m_w + C_c)(T_m - T_1)}{m_D} + c_w (T_S - T_m) \quad (33)$$

Im Versuch wurde die Anfangstemperatur als $T_1 = 14.8^\circ C$, die Endtemperatur als $T_m = 65.3^\circ C$, die Anfangsmasse als $\hat{m}_1 = 432.67g$ und die Endmasse als $\hat{m}_2 = 466.21g$ bestimmt, so dass sich für die spezifische Schmelzwärme λ_s ergibt:

$$\begin{aligned} \Lambda_S &= \frac{\left(4182 \frac{J}{kg K} \cdot 0.31595(2)kg + 73.38(8) \frac{J}{K}\right) 50.5(2)K}{0.03354(2)kg} + 4182 \frac{J}{kg K} \cdot 34.7(2)K \\ &= 2245 \frac{kJ}{kg K} \end{aligned} \quad (34)$$

Beide Werte entsprechen in etwa den Literaturangaben von $\lambda_s = 334 \frac{kJ}{kg K}$ und $\Lambda_S = 2257 \frac{kJ}{kg K}$

3.5 Fehlerdiskussion

Beim Vergleich der errechneten Werte mit den Literaturangaben fällt auf, dass fast alle errechneten Werte kleiner als die Literaturwerte sind. Die Abweichungen reichen von 0.5% bei der spezifischen Verdampfungswärme bis hin zu 5% Abweichung bei der spezifischen Schmelzwärme. Der einzige Wert der größer ist als der Literaturwert ist die spezifische Wärmekapazität von Blei.

Die Abweichungen von den Literaturwerten lassen sich durch verschiedene Ursachen erklären:

- Die *Wärmekapazität des Kalorimeters* ist der erste Punkt, mit dem ein Fehler zu erklären wäre. Eine Messungenauigkeit in der Wärmekapazität des Kalorimeters wirkt sich auf alle folgenden Messungen aus, da diese in jeder anderen Messung berücksichtigt wird. In diesem Fall wurde wahrscheinlich die Wärmekapazität des Kalorimeters als zu niedrig bestimmt.
- Die genaue *Temperaturbestimmung* ist eine weitere Ursache für Fehler in den Werten. Beim Versuch wurde die Temperatur mit Hilfe eines digitalen Thermometers bestimmt, mit dem eine Temperatur auf die erste Nachkommastelle genau bestimmt werden kann. Allerdings sind die Temperaturbestimmung während der Messungen relativ ungenau, da bei jeder Form der Wärmemischung nicht sofort die gesamte Flüssigkeit im Kalorimeter ihre Temperatur verändert. Auch wenn ständig gemischt wurde, kann ein Fehler durch diese Fehlerquelle kaum ausgeschlossen werden.
- Ein großer Teil des Fehlers entsteht sicherlich durch die unzureichende *Isolierung des Kalorimeters*. Während des gesamten Mischvorgangs wird Wärme mit der Umgebung ausgetauscht. Am geringsten ist dieser Effekt aufgrund der Veruchsdurführung bei der Bestimmung der spezifischen Verdampfung, da hier der Wärmeaustausch mit der Umgebung durch das Bedampfen des Wassers nahezu unterbunden wird. Bei den anderen Experimenten führt dieser Effekt zu ähnlicher Abweichung, da hier die Temperaturdifferenzen zwischen Kalorimeter und Umgebung ähnlich sind.
- Ein weiterer Grund die Fehler der Messwerte sind die betrachteten *Stoffmengen*. Für den Versuch wurden Stoffmengen von mehreren hundert Gramm betrachtet und die gemessenen Werte auf die Stoffmenge von einem Kilogramm „hochgerechnet“. So wirkt sich ein kleiner Messfehler relativ stark auf das Endergebnis aus. (Am Gravierendsten ist hier die Abweichung der Wärmekapazität von Aluminium, da die untersuchte Masse „nur“ 81g beträgt.)

Die absolut größte Abweichung ist bei der spezifischen Schmelzwärme zu beobachten, sie beträgt hier $\delta = 17 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$. Hierbei kommt neben den oben genannten Effekten noch ein weiterer hinzu. Beim Versuch wurde nahezu geschmolzenes Eis verwendet, so dass von einer Temperatur des Eises von 0°C ausgegangen werden kann. Es lässt sich nicht vermeiden, dass auch schon geschmolzenes Wasser mit in das Kalorimeter gelangt. Dies führt zu einer Abweichung der Messergebnisse, da nicht die gesamte zugegebene Wassermenge geschmolzen werden muss.

4 Fragen und Antworten

Im folgenden sollen die in der Versuchsanleitung gestellten Aufgaben beantwortet werden

1. Wieso wird kalte Milch beim Aufschäumen mit Dampf sehr deutlich erwärmt?
 Beim Aufschäumen von kalter Milch mit Dampf gibt es gleich zwei Effekte, die zu einer schnellen Temperaturerhöhung der Milch führen.
 Zum einen ist die Temperaturdifferenz zwischen der kalten Milch und Dampf sehr groß, weswegen ein rascher Wärmeaustausch stattfindet. Zum Anderen kondensiert ein Teil des Dampfes an der kalten Milch und überträgt so seine Verdampfungswärme, die schon bei kleinen Mengen an Dampf eine große Temperaturzunahme der Milch bedeutet.
2. Wieso findet man in einem Festkörper sechs Freiheitsgrade, wohingegen in einem Gas nur drei zu finden sind?
 Jedes Atom im Molekül hat unabhängig von den Bindungen zu anderen Atomen drei Freiheitsgrade, in die eine Translation vom Ruhepunkt möglich ist. Die Energie der anderen drei Freiheitsgrade entsteht durch eine potenzielle Energie auf Grund der Ablenkung vom Ruhepunkt im Molekül und entspricht im Mittel der kinetischen Energie des Atoms. (Vgl.:2.3.1)
 Einatomige Gase können sich allerdings frei im Raum bewegen, ohne eine potenzielle Energie durch atomare Bindungen zu haben. Also ist nur kinetische Energie für thermischen Energie eines einatomigen Gases verantwortlich.
3. Die *Neumann-Koppische* Regel
 siehe Kapitel 2.3.2
4. Ist es sinnvoller die Wärmekapazität des Kalorimeters mit der spezifischen Wärmekapazität der Bestandteile anzugeben?
 Die Angabe einer spezifischen Wärmekapazität zu dem verwendeten Kalorimeter wäre eindeutig nicht sinnvoll. Auch wenn die genauen Massen des Kalorimeter zur Verfügung stünden, wäre auch bei Kenntnis der genauen Wärmekapazitäten der Einzelkomponenten keine Aussage über die Wärmekapazität des Systems möglich. Grund dafür ist die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Kalorimeters, weswegen dieses Gerät auch verwendet wird. Führt man dem Inneren des Kalorimeter Wärme zu, so würde es vermutlich einige Stunden dauern, bis ein Temperaturanstieg an Holzverkleidungen zu messen wäre. Während dieser Zeit wäre vermutlich ein Großteil der Wärme mit der Umgebung ausgetauscht worden.
5. Ist die molare Schmelzwärme oder die molare Verdampfungswärme größer?
 Für die molare Verdampfungswärme gilt analog zur spezifischen, das diese immer größer ist als die molare Schmelzwärme. Energetisch stellt der Gaszustand die höchste Phase dar, so dass eine Umwandlung vom flüssigen in den gasförmigen Zustand mehr Energie erfordert als die Umwandlung von fester zu flüssiger Phase.
 Beim Übergang von fester zu flüssiger Phase führt die zugeführte Energie lediglich in eine Lockerung der Bindungen zwischen den Molekülen des Stoffes, hingegen beim Verdampfen die intermolekularen Kräfte ganz überwunden werden müssen.
6. Welche Temperatur muss Wasser mindestens sein, dass man die Gleiche Menge an Eis hinzugeben kann, so dass das ganze Eis schmilzt?
 Damit ein Gemisch aus Wasser und Eis (jeweils der Masse m) vollständig schmilzt, müsste das flüssige Wasser genau soviel Wärme abgeben (können), wie das Eis als Schmelzwärme benötigt. Das Gemisch hat nach dem Schmelzen des Eises also noch die

geringstmögliche Temperatur ($T = 0^\circ C$). So gilt:

$$c_w m (T_1 - T) = \lambda_s m \Rightarrow T_1 = \frac{\lambda_s}{c_w} = \frac{334 \frac{kJ}{kg}}{4.182 \frac{kJ}{kg^\circ C}} \approx 79.86^\circ C$$

5 Verzeichnisse

5.1 Abbildungsverzeichnis

1	Temperatur-Wärme-Diagramm mit Phasenübergang	5
2	Diagramm - Temperatur-Zeit Wärmekapazität Kalorimeter	13
3	Diagramm Temperatur-Zeit Wärmekapazität Aluminium	14
4	Diagramm Temperatur-Zeit Wärmekapazität Blei	15
5	Diagramm Temperatur-Zeit Wärmekapazität Kupfer	16

5.2 Tabellenverzeichnis

1	Prozesse nach dem ersten Hauptsatz	7
2	Masse der Metallkörper	12
3	Messwerte - Wärmekapazität Kalorimeter	12
4	Gemessene Wassertemperatur beim Eintauchen der Metallkörper	17

5.3 Literaturverzeichnis

[Hal03] D.HALLIDAY, R.RESNICK, J.WALKER *Physik* WILEY-VCH GmbH&Co. KGaA 1.Auflage 2003

[TBPhy] H.KUCHLIN *Taschenbuch der Physik* Fachbuchverlag Leipzig 16.Auflage 1999

[Dem05] W.DEMTRÖDER *Experimentalphysik 1 - Mechanik und Wärme* Springer 4.Auflage 2005

[APScript] B.RUNGE *Versuchsanleitung zur spezifischen Wärmekapazität*

[WPenz] Verschiedene *Wikipedia - Die freie Enzyklopädie* <http://de.wikipedia.org>