

# Kalorimetrie - KAL

Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München – Grundpraktikum für Humanmediziner  
(11. APRIL 2021)

## MOTIVATION UND VERSUCHSZIELE

Mit Hilfe von Flüssigkeitskalorimetern können Energiemengen aller Art nach Umwandlung in Wärme ermittelt werden. Im Wesentlichen geschieht dies, indem man die entsprechenden Prozesse in einem abgeschlossenen Behälter ablaufen lässt und die Temperaturentwicklung darin verfolgt. So kann z.B. die Reaktionswärme chemischer Prozesse bestimmt werden, um zu entscheiden, ob eine Reaktion endotherm oder exotherm abläuft und wie groß die dabei umgesetzte Wärmemenge ist. Auch Verbrennungswärme, die bei der Verbrennung organischer oder anorganischer Substanzen frei wird, lässt sich so bestimmen. In diesem Versuch sollen Sie lernen, wie Wärmemengen mit einem Kalorimeter grundsätzlich gemessen werden. Dabei verknüpft die Wärmekapazität die messbare Temperatur mit dem abstrakteren Begriff der Wärme als Energieform. In den Versuchen bestimmen Sie die spezifische Wärmekapazität von Wasser und Aluminium sowie die spezifische Schmelzwärme von Eis. Zum Schluss ermitteln Sie noch den Temperaturverlauf beim Abkühlen.

## Contents

<b>I. Teilversuche</b>	2
<b>II. Physikalische Grundlagen</b>	2
II.1. Temperatur	2
II.2. Wärme und Energie	3
II.3. Energie und Temperatur	3
II.4. Erster Hauptsatz der Thermodynamik	3
II.5. Wärmekapazität	4
1. Spezifische Wärmekapazität	4
2. Molare Wärmekapazität	4
II.6. Freiheitsgrade, Gleichverteilungssatz	5
1. Allgemeines	5
2. Regel von Dulong-Petit	5
II.7. Umwandlungswärme	6
II.8. Wärmetransport	6
II.9. Newtonsches Abkühlungsgesetz	7
II.10. Elektrische Energie, Leistung und Joulesche Wärme	8
<b>III. Technische Grundlagen</b>	8
III.1. Zubehör	8
... für die „Versuche daheim“	8
... für die Online-Versuche	8
III.2. Vorbemerkung	8
III.3. Kalorimetrie	8
III.4. Wasserwert	9
III.5. Wärmekapazität von Wasser	9
III.6. Wärmekapazität von Festkörpern	9
Beispiel: Bestimmung der Wärmekapazität eines Kochtopfs	10
III.7. Schmelzwärme von Eis	10
III.8. Aufbau	10
<b>IV. Versuchsdurchführung</b>	12
Allgemeine Sicherheitshinweise für die „Versuche daheim“	12
IV.1. Bestimmung der Wärmekapazität eines Topfes („Versuch daheim“)	12
1. <b>Kurzbeschreibung</b>	12
2. <b>Messgrößen</b>	12
3. <b>Durchführung</b>	12
IV.2. Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Wasser	12
1. <b>Kurzbeschreibung</b>	12

2. Messgrößen	13
3. Durchführung	13
IV.3. Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Aluminium	13
1. Kurzbeschreibung	13
2. Messgrößen	13
3. Durchführung	14
IV.4. Bestimmung der spezifischen Schmelzwärme von Eis	14
1. Kurzbeschreibung	14
2. Messgrößen	14
3. Durchführung	14
IV.5. Überprüfung des Newtonschen Abkühlungsgesetzes	14
1. Kurzbeschreibung	14
2. Messgrößen	14
3. Durchführung	14
<b>V. Auswertung</b>	15
V.1. Bestimmung der Wärmekapazität eines Topfes („Versuch daheim“)	15
V.2. Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Wasser	15
V.3. Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Aluminium	15
V.4. Bestimmung der spezifischen Schmelzwärme von Eis	15
V.5. Überprüfung des Newtonschen Abkühlungsgesetzes	15
V.6. Nachbereitung zu Teilversuch 2	15
<b>VI. Anhang</b>	16
Zustandsgrößen und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	16
<b>Literatur</b>	16

**I. TEILVERSUCHE**

1. Bestimmung der Wärmekapazität eines Topfes („Versuch daheim“)
2. Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Wasser
3. Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Aluminium
4. Bestimmung der spezifischen Schmelzwärme von Eis
5. Überprüfung des Newtonschen Abkühlungsgesetzes
6. Nachbereitung zu Teilversuch 2

**II. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN**

**II.1. Temperatur**

Von der **Temperatur** haben wir als Lebewesen eine konkrete Vorstellung. Wir können fühlen, ob ein Körper warm (hohe Temperatur) oder kalt (niedrige Temperatur) ist, und wir können in beschränktem Umfang Körper hinsichtlich ihrer Temperaturen in einer Reihenfolge anordnen. Bringt man zwei Körper, deren Temperaturen verschieden sind, miteinander in Kontakt, so gleichen sich die Temperaturen aus. Beide Körper haben schließlich die gleiche Temperatur (*Mischtemperatur*). Man sagt, die beiden Körper sind im *thermodynamischen Gleichgewicht*. Wie kann man überprüfen, ob zwei Körper A und B im thermodynamischen Gleichgewicht

sind? Die einfachste Möglichkeit ist, die beiden Körper in Kontakt mit einem dritten Körper C, einem Thermometer (Temperaturfühler), zu bringen. Wenn das Thermometer C im thermodynamischen Gleichgewicht sowohl mit Körper A, als auch mit Körper B ist, dann sind die beiden Körper A und B auch im thermodynamischen Gleichgewicht. Diese Beobachtung ist der **Nullte Hauptsatz** der Thermodynamik (Wärmelehre). Der Nullte Hauptsatz erlaubt eine praktische Definition der Temperatur. Bringt man ein Thermometer in Kontakt mit einem Körper, so nimmt es die Temperatur des Körpers an, d.h. das von diesem Körper ausgehende Signal liefert einen Messwert für dessen Temperatur. Das Thermometer muss dabei so konstruiert sein, dass es die Temperatur des Körpers nicht wesentlich beeinflusst.

Um die Temperatur quantitativ zu messen, muss eine Einheit eingeführt werden. Bei der am weitesten verbreiteten Einheit Celsius<sup>1</sup> erfolgt die genaue quantitative Definition der Temperatur dadurch, dass die Temperatur des schmelzenden Eises mit 0°C (Grad Celsius) und die des siedenden Wassers mit 100°C festgelegt wurde (Celsius-Skala). Bei ca. -273,15°C liegt der absolute Temperaturtiefpunkt. Es gibt keine tieferen Temperaturen. Man nimmt diese Temperatur als Nullpunkt einer neuen Skala, der sogenannten Kelvin-Skala (auch absolute Temperatur-Skala genannt). Bei der Kelvin-Skala heißt die Temperatureinheit Kelvin (K). Eine Temperaturänderung von 1 K entspricht einer Änderung um 1°C. Die beiden Skalen also sind um

<sup>1</sup> Benannt nach dem schwedischen Physiker Anders Celsius (1701-1744).

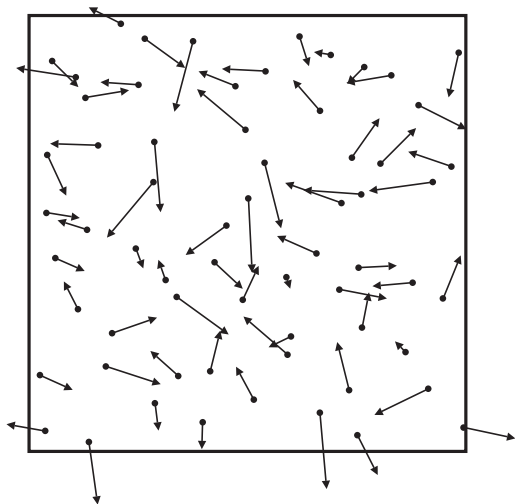


Abb. 1: Moleküle eines idealen Gases in einem Behälter. Die Pfeile an den Molekülen illustrieren die Geschwindigkeiten. Je länger sie im Mittel sind, desto höher ist die Temperatur.

273,15 K gegeneinander verschoben, die Temperaturänderungen sind aber identisch:

$$T \text{ [K]} = \theta \text{ [}^\circ\text{C]} + 273,15 \text{ [K]}. \quad (1)$$

Dann entsprechen ca.  $-273^\circ\text{C}$  einer Temperatur von 0 K (Kelvin, nicht Grad Kelvin),  $0^\circ\text{C}$  entsprechen ca. 273 K und  $100^\circ\text{C}$  entsprechen ca. 373 K.

## II.2. Wärme und Energie

Ebenso wie für die Temperatur haben wir für die **Wärme** eine alltägliche Vorstellung. Weil diese Vorstellung nicht immer mit der Bedeutung dieses Begriffs in der Physik im Einklang ist, lohnt es sich, an dieser Stelle für Klarheit zu sorgen. Wie oben erklärt, gleicht sich die Temperatur zweier Körper, die in Kontakt gebracht werden, aus: der kalte Körper erwärmt sich und der warme Körper kühlt sich ab. Wir sagen, dass Wärme vom warmen Körper zum kalten Körper fließt. Der Wärmestrom ist so ausgerichtet, dass sich die Temperaturdifferenz ausgleicht. Wie in der Physik üblich, kann eine Größe über ihr Messverfahren und ihre Maßeinheit definiert werden. Obwohl offiziell seit dem 31.12.1977 nicht mehr gültig, ist für die Wärme immer noch die Kalorie (cal) als Einheit gebräuchlich. Sie entspricht der **Wärmemenge**  $\Delta Q$ , die notwendig ist, um 1 g Wasser von  $14,5^\circ\text{C}$  auf  $15,5^\circ\text{C}$  zu erwärmen<sup>2</sup>.

Um den Begriff Wärme besser zu verstehen, hilft der Begriff *innere Energie*. Die innere Energie  $U$  eines Sys-

tems ist definiert als die Summe aller Energiemengen (z. B. kinetische Energie, potentielle Energie, elektrische Energie etc.) sämtlicher Teilchen in diesem System (vgl. Kap. III.4).

## II.3. Energie und Temperatur

Hier stellt sich auch die Frage, was der Unterschied zwischen Energie (mit ihren vielen Formen) und Temperatur ist. Man hat die Vorstellung, dass die Temperatur mit der Bewegung der einzelnen Teilchen zusammenhängt (vgl. Abb. 1). Eine wachsende (mittlere) **kinetische Energie** der Gasmoleküle (oder Gasatome) zeigt sich makroskopisch durch ein Ansteigen der Temperatur des Gases. Für ein einatomiges Gas schreibt sich dieser Zusammenhang pro Teilchen wie folgt:

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2} m v_i^2 \right) = \frac{1}{2} m \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \right) = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_{\text{B}} T \quad (2)$$

$m$  = Gesamtmasse,  $N$  = Anzahl der Moleküle,  $v_i$  = Geschwindigkeit des  $i$ -ten Moleküls,  $k_{\text{B}}$  = Boltzmann-Konstante ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $T$  = absolute Temperatur. Der Querstrich bezeichnet den Mittelwert der jeweiligen Größe pro Teilchen, z. B.  $\overline{v^2}$  = Mittelwert aller Geschwindigkeitsquadrate.

Auf das Zustandekommen des Faktors  $3/2$  wird in Abschnitt III.6 näher eingegangen.

## II.4. Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Der **erste Hauptsatz der Thermodynamik** besagt, dass die Änderung der inneren Energie eines **geschlossenen** Systems<sup>3</sup> sich in zwei unterschiedliche Anteile aufteilen lässt:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W. \quad (3)$$

Hierbei ist  $\Delta U$  die Änderung der inneren Energie eines Systems,  $\Delta Q$  die dem System von außen zugeführte (oder nach außen abgegebene) Wärme und  $\Delta W$  die an diesem System geleistete (oder vom System verrichtete) makroskopische Arbeit. In der Mechanik handelt es sich dabei oft um eine *Volumenarbeit*  $\Delta W = -p\Delta V$ . Sie verändert bei konstantem Druck das Volumen (vgl. Abb. 14 im Anhang). Beim reversiblen (d. h. umkehrbaren) Übergang eines Systems von einem bestimmten Anfangs- in einen bestimmten Endzustand ist die gesamte Änderung der inneren Energie unabhängig vom Weg, also allein durch Anfangs- und Endzustand bestimmt (vgl. Kap. VI).

<sup>2</sup> An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass gerade bei Nahrungsmitteln die Kilokalorie (kcal) sehr häufig mit Kalorie verwechselt wird. Hier wird manchmal die Einheit „große Kalorie“  $1 \text{ Cal} = 1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal}$ . verwendet, die allerdings in der Physik nicht üblich ist.

<sup>3</sup> Ein System ist geschlossen, wenn Arbeit und Wärme, aber keine Materie mit der Umgebung ausgetauscht werden kann.

Wenn das System vollständig isoliert (abgeschlossen)<sup>4</sup> ist, ist  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 0$ , d. h. die innere Energie des Systems ändert sich nicht. Anders ausgedrückt ist  $U = \text{const.}$ , die innere Energie bleibt erhalten. Folgerichtig ist der 1. Hauptsatz der Thermodynamik eine Verallgemeinerung des *Energieerhaltungssatzes* für geschlossenen Systeme. Er kann auch für offene Systeme erweitert werden, wenn die Änderung der inneren Energie als Ergebnis von Ab- bzw. Zufluss von Materie verursacht wird.

### II.5. Wärmekapazität

Will man die Temperatur eines Körpers erhöhen, so muss man Wärme zuführen. Die **Wärmekapazität**  $C$  eines Körpers gibt an, welche Wärmemenge  $\Delta Q$  man dem Körper zuführen muss, um eine bestimmte Temperaturerhöhung  $\Delta T$  zu erzielen:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \text{mit} \quad [C] = \frac{\text{J}}{\text{K}}. \quad (4)$$

Die Wärmekapazität beschreibt also diejenige Wärmemenge in Joule, die ein Körper aufnehmen muss, um ihn um 1 Kelvin zu erwärmen (oder um  $1^\circ\text{C}$ ). Da es sich um Temperaturdifferenzen handelt, ändert sich  $C$  nicht in der Einheit  $\frac{\text{J}}{^\circ\text{C}}$ .

#### 1. Spezifische Wärmekapazität

Die Wärmekapazität  $C$  hängt zum einen von der Masse des Körpers ab (um z. B. 10 Liter Wasser zum Kochen zu bringen, muss man mehr Wärme zuführen als für einen Liter). Zum anderen hängt die Wärmekapazität  $C$  von der **Art** des Stoffes (vom Material) selbst ab.

Dividiert man die Wärmekapazität eines Körpers durch seine Masse  $m$ , so erhält man die **spezifische Wärmekapazität**  $c$  (kleines „c“ im Gegensatz zu Gl. (4)).

$$c = \frac{C}{m} \quad \text{mit} \quad [c] = \frac{\text{J}}{\text{kg K}}. \quad (5)$$

Die spezifische Wärmekapazität  $c$  ist unabhängig von der Masse des Körpers, für den sie bestimmt wurde (im Gegensatz zur Wärmekapazität  $C$ ). Die spezifische Wärmekapazität ist eine Stoffkonstante. Sie hängt schwach von der Temperatur ab, daher gibt man sie normalerweise für  $20^\circ\text{C}$  an. Oftmals wird  $c$  in Joule pro Gramm und Kelvin ( $\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) angegeben. Aus Gl. 4 und Gl. 5 erhält man:

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (6)$$

Wird für die Wärme die historische Einheit Kalorie verwendet, ist die spezifische Wärmekapazität  $c_W$  von Wasser nämlich gerade  $1 \text{ cal g}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Der Umrechnungsfaktor von cal in J beträgt

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J} \approx 4,2 \text{ J}. \quad (7)$$

Es gilt  $c_W = 4,2 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Dieser Wert wird in Teilversuch 2 bestimmt. Diese relativ hohe spezifische Wärmekapazität von Wasser hat auch für den Menschen Bedeutung. Da er weitestgehend aus Wasser besteht, kann sich seine Temperatur nur relativ langsam ändern. Ein weiteres Beispiel ist die Wärmflasche, deren warmes Wasser relativ viel Wärme (Energie) speichert.

#### 2. Molare Wärmekapazität

Statt der Masse kann man auch die **Teilchenzahl** (Menge) des Stoffes, die der Körper beinhaltet, betrachten. Dabei wird die Wärmekapazität  $C$  auf die Stoffmenge der betreffenden Substanz bezogen, d. h. auf die Anzahl der Teilchen pro Mol (vgl. GAS). So erhält man analog zu oben die **molare Wärmekapazität**  $c_{\text{mol}}$ . Ihre Einheit ist Joule pro Mol und Kelvin: ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ):

$$c_{\text{mol}} = \frac{C}{n} = C \cdot \frac{N_A}{N} \quad \text{mit} \quad [c_{\text{mol}}] = \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (8)$$

Dabei ist  $n = \frac{N}{N_A}$  = Anzahl der Mole,  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (Avogadro-Zahl) und  $N$  = Teilchenanzahl.

Kennt man die spezifische Wärmekapazität (Gl. (5)), so lässt sich die molare Wärmekapazität eines Stoffes als Funktion seiner molaren Masse  $M = \frac{m}{n}$  ausdrücken:

$$c_{\text{mol}} = \frac{C}{n} = c \frac{m}{n} = cM. \quad (9)$$

Hierbei ist  $m$  die Masse und  $n$  die Stoffmenge. Die molare Masse  $M$  ist die Masse eines Mols einer Substanz:

$$M = m_T \cdot N_A, [M] = \frac{\text{kg}}{\text{mol}}. \quad (10)$$

$m_T$  bezeichnet hierbei die Masse eines Teilchens (je nach Stoff Atom oder Molekül).

Die Masse eines Atoms lässt sich mit Hilfe des Periodensystems bestimmen. Sie ist die Massenzahl des Atoms (links oben über dem Kürzel des Elements) in der atomaren Masseneinheit  $u$  ( $1 u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ). Die Masse eines Moleküls berechnet sich als die Summe der Massen seiner Atome. Aufgrund der Definition des Mols ist

$$\begin{aligned} u \cdot N_A &= 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = \\ &= 1,00 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = 1,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Daher kann man die molare Masse eines Stoffes einfach

<sup>4</sup> Ein System ist abgeschlossen, wenn weder Arbeit noch Wärme noch Materie mit der Umgebung ausgetauscht werden kann.



angeben, indem man die Masse eines Teilchens statt mit der Einheit u mit der Einheit g/mol versieht. Für genauere Betrachtungen verwendet man nicht die ganzzahlige Massenzahl, sondern die über die Isotope in ihrer natürlichen Verteilung gemittelte Masse.

Zum Beispiel ist die molare Masse von Wasser H<sub>2</sub>O:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = (2 \cdot 1,008 + 15,999) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 18,015 \frac{\text{g}}{\text{mol}}.$$

In der folgenden Tabelle finden Sie einige Beispiele für Wärmekapazitäten.

Substanz	T	c	M	c <sub>mol</sub>
	°C	J/(kg K)	g/mol	J/(mol K)
Wasser	20	4182	18	75,3
Wasser	25	4170	18	75,1
Eis	0	2100	18	37,8
Aluminium	25	903	27	24,4
Blei	25	129	207	26,7
Luft	25	717	29	20,8

Tabelle I: Spezifische Wärmekapazitäten *c* und molare Wärmekapazitäten *c<sub>mol</sub>* einiger Substanzen nach [1] bzw. [2], für Luft bei *V* = const..

Es fällt auf, dass die spezifische Wärmekapazität von Wasser mit Abstand am größten ist. Dies hat Auswirkungen auf unsere Umwelt: Im Frühsommer kann es schon einige Tage sehr heiß sein, trotzdem sind die Seen noch kühl. Erde und Luft haben ähnliche spezifische Wärmekapazität. Wegen seiner deutlich höheren spezifischen Wärmekapazität benötigt Wasser mehr Wärmezufuhr als Erde und Luft, um eine bestimmte Temperatur zu erreichen. Dies ist auch der Grund dafür, dass der Ozean in der Regel für vergleichsweise geringe jahreszeitliche Temperaturschwankungen sorgt.

## II.6. Freiheitsgrade, Gleichverteilungssatz

### 1. Allgemeines

Betrachten wir ein ideales einatomiges Gas. In diesem Fall besteht die innere Energie nur aus der Summe der kinetischen Energien aller Atome (vgl. Versuch GAS). Für *N* Atome bekommt man aus Gl. 2:

$$U = N \cdot \overline{E_{\text{kin}}} = N \cdot \frac{3}{2} k_B T. \quad (11)$$

Ein Atom, das sich frei in alle drei Raumrichtungen bewegen kann, hat drei Bewegungsmöglichkeiten (**Freiheitsgrade**). Keine der drei Richtungen ist bevorzugt. Die mittleren Geschwindigkeiten in *x*-, *y*- und *z*-Richtung sind also gleich. Die mittlere kinetische Energie des Teilchens lässt sich damit in drei gleiche Anteile (*x*-, *y*-, *z*-Bewegung) aufspalten. Nach dem so genannten **Gleichverteilungssatz** entfällt auf jeden

Freiheitsgrad die innere Energie

$$U_1 = \frac{1}{2} k_B T. \quad (12)$$

Hierbei ist wieder *k<sub>B</sub>* die **Boltzmann-Konstante** mit dem Wert *k<sub>B</sub>* = 1,38 · 10<sup>-23</sup> J · K<sup>-1</sup>.

Die innere Energie eines Moleküls lässt sich ermitteln, wenn man die Anzahl seiner Freiheitsgrade kennt. Dies sind meist mehr als drei, da Schwingungen der Atome gegeneinander und Rotationen um molekulinterne Achsen als weitere Bewegungsmöglichkeiten hinzukommen (oder weitere unabhängige Möglichkeiten, Energie zu besitzen). Allgemein gilt für die innere Energie von *N* Teilchen mit *f* aktiven Freiheitsgraden folgende Formel

$$U = N \cdot f \cdot \frac{1}{2} k_B T. \quad (13)$$

Wenn einem System die Wärmemenge Δ*Q* zugeführt wird, ohne dass sich sein Volumen ändert (Δ*V* = 0), wird dabei keine Arbeit verrichtet (Δ*W* = *p* · Δ*V* = 0). Damit folgt aus dem 1. Hauptsatz (Gl. 3) Δ*Q* = Δ*U*. Erhöht sich seine Temperatur um einen Betrag Δ*T*, folgt dann aus Gl. (13)

$$\Delta Q = N \frac{f}{2} k_B \Delta T. \quad (14)$$

Und nach Gl. (4) ist die Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$C = N \frac{f}{2} k_B. \quad (15)$$

Dies ist ein interessantes Ergebnis: Die Wärmekapazität eines Systems hängt allein von der Anzahl der Freiheitsgrade (*N* · *f*) ab.

Für die molare Wärmekapazität folgt aus (Gl. (8))

$$c_{\text{mol}} = N_A \frac{f}{2} k_B = \frac{f}{2} R \quad (16)$$

mit *N<sub>A</sub>* · *k<sub>B</sub>* = *R* = 8,31 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> = allgemeine Gaskonstante (vgl. GAS).

### 2. Regel von Dulong-Petit

In Festkörpern sitzen die Atome auf festen Plätzen. Sie können jedoch Schwingungen mit kleiner Auslenkung um ihre Gleichgewichtslage ausführen. Das schwingende Atom im Festkörper hat sechs Freiheitsgrade: drei kinetische (Schwingungsgeschwindigkeiten) und drei potentielle (Schwingungsauslenkungen). Die innere Energie pro Atom im Festkörper ist daher

$$U = 6 \frac{1}{2} k_B T. \quad (17)$$

Aus Gl. (16) ergibt sich die molare Wärmekapazität von Festkörpern mit  $f = 6$

$$c_{\text{mol}} = 3R = 24,9 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}. \quad (18)$$

Diese Regel von Dulong-Petit entspricht nicht der ganzen Wahrheit. Bei hohen Temperaturen (*Raumtemperatur*) stimmt der Wert nach Gl. (18) gut mit dem experimentellen Ergebnis überein, bei sehr tiefen Temperaturen dagegen stehen nicht alle klassischen Freiheitsgrade gleichermaßen zur Verfügung, weswegen der experimentelle Wert unterhalb des theoretischen liegt (siehe Abb. 2, Achtung hier ist die Temperaturskala in K!). Man

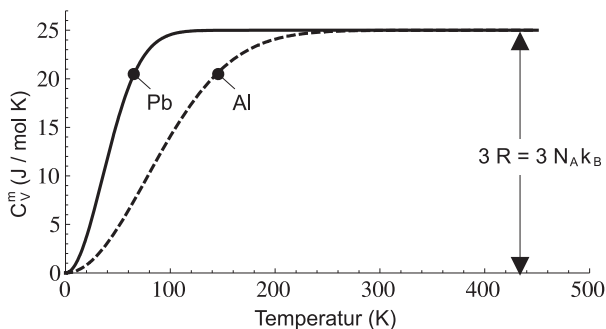


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazitäten einiger Festkörper.

spricht auch vom „Ausfrieren“ der Freiheitsgrade. Sie werden im Teilversuch 2 die spezifische Wärmekapazität von Aluminium bestimmen und anhand der Umrechnung in die molare Wärmekapazität überprüfen, ob Ihre Werte das Dulong-Petit-Gesetz bestätigen.

### II.7. Umwandlungswärme

Bisher wurden Situationen betrachtet, bei denen sich die Temperatur eines Systems ändert, wenn man Wärme zuführt. Dies gilt jedoch nicht im Bereich einer **Phasenumwandlung**. Erhöht man die Temperatur eines Festkörpers bis zum **Schmelzpunkt**, so bewirkt danach jede weitere Wärmezufuhr nur, dass die Atome aus den Gleichgewichtslagen herausgerissen werden, ohne dass sich die Temperatur ändert. Dies geht so lange, bis der Körper komplett in die flüssige Phase überführt worden ist. Weitere Wärmezufuhr bewirkt dann wieder ein Ansteigen der Temperatur bis zum **Siedepunkt** und dann die Umwandlung von der flüssigen in die gasförmige Phase (siehe Abb. 3).

Während dieser Umwandlung ändert sich die Temperatur wiederum nicht. Die Wärme, die z.B. zum Schmelzen von Eis oder zum Verdampfen von Wasser notwendig ist (wobei die Temperatur jeweils konstant bleibt), bezeichnet man als Umwandlungswärme. In Teilversuch 4 bestimmen Sie die spezifische Schmelzwärme von Eis.

Die Schmelzwärme eines Körpers ist die Wärme, die man benötigt, um ihn am Schmelzpunkt komplett von der festen in die flüssige Phase zu überführen. Analog

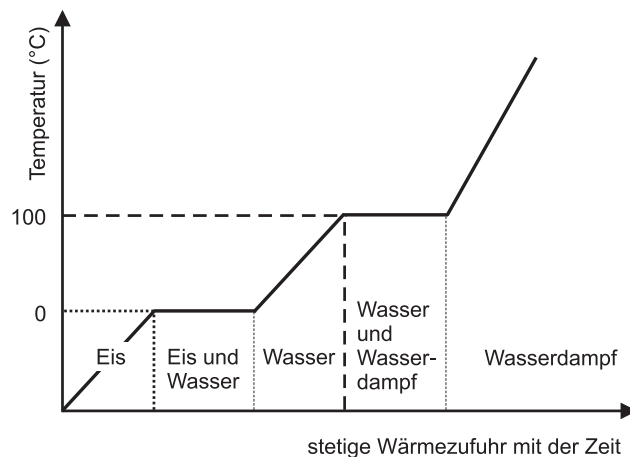


Abb. 3: Qualitative (nicht maßstabgerechte) Darstellung des Temperaturverlaufs von Wasser bei stetiger Wärmezufuhr, beginnend mit Eis bei unter 0°C.

zur spezifischen Wärmekapazität berechnet sich die spezifische Schmelzwärme  $\lambda$  nach

$$\Delta Q = \lambda \cdot m. \quad (19)$$

Die Temperatur tritt in Gl. (19) nicht auf, da sie beim Schmelzvorgang unverändert bleibt. Die spezifische Schmelzwärme von Wasser bei Normaldruck beträgt  $\lambda = 333 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Der Schmelzvorgang ist ein umkehrbarer (reversibler) Prozess. Daher ist die spezifische Erstarrungswärme gleich der spezifischen Schmelzwärme. Ebenso ist auch der Verdampfungsvorgang ein reversibler Prozess. Die bei der Kondensation freiwerdende spezifische Kondensationswärme entspricht der spezifischen Verdampfungswärme  $\Lambda$ . Für Wasser ist  $\Lambda = 2257 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Dies ist ein sehr hoher Wert, Verdunsten von Schweiß ist daher eine sehr effiziente Art der Kühlung. Beim Verdunsten gehen einige sehr schnelle Wassermoleküle in den gasförmigen Zustand über, die mittlere Geschwindigkeit der restlichen Moleküle und damit die Temperatur des Schweißes auf der Haut sinkt. Andererseits hat Dampf von 100°C eine viel höhere innere Energie als Wasser von 100°C. Daher verursacht Dampf viel schlimmere Verbrühungen als die gleiche Menge Wasser von 100°C.

Für alle diese Prozesse (auch Sublimation und Resublimation, d.h. der direkte Übergang fest  $\leftrightarrow$  gasförmig) gilt eine analoge Gleichung wie Gl. 19. Anstatt der spezifischen Schmelzwärme wird dabei die entsprechende spezifische Umwandlungswärme eingesetzt.

### II.8. Wärmetransport

Der Transport von Wärme unterscheidet sich von einem beliebigen Transport von Energie durch die Einschränkung, dass er immer nur *von einem wärmeren Gegenstand zu einem kälteren* erfolgen kann. Wärmetransport erfolgt durch Wärmestrahlung (elektromagnetische Strahlung), Wärmeleitung (bei

Kontakt) und Wärmekonvektion (verursacht durch strömende Materie).

Beim Menschen sind die Mechanismen der Wärmeabgabe über die Haut Strahlung, Wärmeleitung, Konvektion und Wärmeentzug durch Verdunstung.

Jeder Körper gibt durch elektromagnetische **Strahlung** eine Energiemenge ab, die von seiner absoluten Temperatur  $T$  abhängt (die ausgestrahlte Leistung  $P \propto T^4$ ). Da auch die Umgebung entsprechend ihrer Temperatur strahlt, kann eine Nettowärmeabgabe durch Strahlung nur bei kälterer Umgebung erfolgen ( $\Delta P \propto T_2^4 - T_1^4$ ). Luft ist ein schlechter Wärmestrahler und hat annähernd keinen Einfluss auf die Strahlungsbilanz. Bei 20°C Außentemperatur werden 61% der gesamten Wärmeabgabe des ruhenden nackten menschlichen Körpers als Strahlung über die Haut ausgesendet.

Bei der **Wärmeleitung** gibt eine Teilchenschicht mit der Temperatur  $T_1$  (z. B. die Hautoberfläche) durch Stöße Energie an die benachbarte Schicht mit der niedrigen Temperatur  $T_2$  (z. B. die an die Haut angrenzende Luft) ab, ohne dass ein Teilchentransport erfolgt. (Die Moleküle der Haut bleiben in der Haut.)

Bei der **Konvektion** steigt ein an der Haut erwärmtes Volumenelement aus Luft und Wasserdampf auf und nimmt die Bewegungsenergie der Teilchen einfach mit. Hier erfolgt der Energietransport durch Teilchentransport.

Für einen fiebrigen Patienten oder einen erhitzten Sportler ist es wichtig, dass die Körpertemperatur erniedrigt wird. Dies erfolgt hauptsächlich durch Abgabe von Verdampfungswärme (Verdunsten von Schweiß).

**II.9. Newtonsches Abkühlungsgesetz**

Ein Körper mit der Temperatur  $T_1$  (Starttemperatur) befindet sich in Kontakt mit einer Umgebung (Luft, Flüssigkeit) mit der Temperatur  $T_2 < T_1$ . Die Kontaktfläche ist  $A$ . In der Regel werden alle Wärmetransportmechanismen beteiligt. Deren relativer Beitrag aber hängt vom konkreten Abkühlungsvorgang ab. Angenommen, die Umgebungstemperatur  $T_2$  ändert sich dabei nicht (das heißt, es wird ständig mit einem Lüfter gekühlt), dann sinkt nur die Temperatur  $T_1$  des Körpers ab. Die jeweils momentane Temperatur des Körpers  $T$  ist eine Funktion der Zeit  $t$ :  $T(t)$ . Für ein sehr kleines Zeitintervall  $dt$  wird eine sehr kleine Wärmemenge  $d(\Delta Q)$  abgegeben. Das Newtonsche Abkühlungsgesetz besagt, dass die Abkühlungsleistung  $P = \frac{d(\Delta Q)}{dt}$  des Körpers proportional zur Differenz  $\Delta T = T(t) - T_2$  der momentanen Temperatur des Körpers und der Umgebungstemperatur ist, nämlich

$$P = \frac{d(\Delta Q)}{dt} \propto (T - T_2) \tag{20}$$

Da  $P$  offenbar auch proportional zu  $A$  ist, gilt:

$$P = \frac{d(\Delta Q)}{dt} = -\beta A(T - T_2). \tag{21}$$

Das negative Vorzeichen bedeutet, dass der Körper Wärme abgibt. Die Konstante  $\beta$  hängt von der konkreten Kombination der Wärmetransportmechanismen ab. Zum Beispiel überwiegt bei höheren Körpertemperaturen die Wärmeabgabe durch Strahlung.

Wenn die abgegebene Wärmemenge  $d(\Delta Q)$  durch die spezifische Wärmekapazität des Körpers  $c$  aus Gl. 6 ausgedrückt wird, bekommt man folgende Gleichung:

$$c \cdot m \frac{d(T - T_2)}{dt} = -\beta A(T - T_2).$$

Das Dividieren beider Seiten der Gleichung durch  $c \cdot m$  liefert:

$$\frac{d(T - T_2)}{dt} = -\frac{\beta A}{cm}(T - T_2). \tag{22}$$

Diese Gleichung beschreibt, dass die zeitliche Änderungsrate von  $(T - T_2)$ , nämlich die 1. Ableitung  $\frac{d(T - T_2)}{dt}$ , proportional zu  $(T - T_2)$  selbst ist. Gleichungen, die Funktionen und ihre Ableitungen verknüpfen, bezeichnet man als Differentialgleichungen. Ist die Ableitung – also die Änderungsrate – einer Größe proportional zur Größe selbst, so gilt immer ein exponentieller Zusammenhang (vgl. Versuche SIG, ZEL, ROE; außerdem ist die Zahl der Covid-19-Neuinfektionen pro Zeit proportional zu aktueller Infiziertenzahl, usw.).

Hier gilt:

$$T(t) - T_2 = (T_1 - T_2)e^{-\frac{\beta A}{cm}t}. \tag{23}$$

Die Herleitung ist mathematisch anspruchsvoll.<sup>5</sup> Anders ausgedrückt heißt das, die Körpertemperatur nähert sich exponentiell der Umgebungstemperatur an

<sup>5</sup> Das erneute Dividieren beider Seiten der Gl. 22 durch  $(T - T_2)$  führt zu:

$$\frac{1}{T - T_2} \frac{d(T - T_2)}{dt} = -\frac{\beta A}{cm}$$

Die Integration der linken Seite von  $t = 0$  bis  $t = t$  ergibt:

$$\int_0^t \frac{1}{T - T_2} \frac{d(T - T_2)}{dt} dt = \int_{T_1}^T \frac{d(T - T_2)}{T - T_2} = \ln \frac{T - T_2}{T_1 - T_2}$$

und für die rechte Seite folgt:

$$- \int_0^t \frac{\beta A}{cm} dt = -\frac{\beta A}{cm}t.$$

Das Gleichsetzen der beiden letzten Gleichungen ergibt

$$\ln \frac{T - T_2}{T_1 - T_2} = -\frac{\beta A}{cm}t$$

und das Anwenden der e-Funktion führt zu

$$\frac{T - T_2}{T_1 - T_2} = e^{-\frac{\beta A}{cm}t}$$

und erreicht diese theoretisch nach unendlich langer Zeit. Das Newtonsche Gesetz erklärt die Beobachtung quantitativ, dass ein Temperatursgleich sehr langsam erreicht wird.

Wenn man nun Gl. 23 logarithmiert, folgt:

$$\ln \frac{T-T_2}{T_1-T_2} = -\frac{\beta A}{c \cdot m} t \tag{24}$$

Hier ist deutlich der lineare Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Temperaturen und der Zeit sichtbar. Dies soll im Versuch bewiesen werden.

### II.10. Elektrische Energie, Leistung und Joulesche Wärme

Ein Netzgerät stellt elektrische Energie zur Verfügung. Die dabei verfügbare Energie  $E_{el}$  ist das Produkt aus Spannung  $U$  und Ladung  $q$

$$E_{el} = U \cdot q . \tag{25}$$

Bei konstantem Strom  $I$  ist die Ladung  $q$  das Produkt aus dem Strom  $I$  und der Betriebszeitspanne  $\Delta t$ :

$$q = I \cdot \Delta t \quad \text{mit} \quad [q] = A \cdot s = C . \tag{26}$$

Durch Einsetzen in Gl. 25 bekommt man

$$E_{el} = U \cdot I \cdot \Delta t = P \cdot \Delta t \quad \text{mit} \quad [E_{el}] = W \cdot s = J . \tag{27}$$

Hierbei ist  $P = U \cdot I$  die elektrische Leistung des Netzgeräts. Die Leistung eines Systems (Mensch, Gerät, Maschine) beschreibt, wie schnell dieses System Arbeit (Energie) an ein anderes System übertragen kann:

$$P = \frac{\Delta E}{\Delta t}, [P] = W \text{ (Watt)} .$$

Hier überträgt das System die Arbeit  $\Delta E$  (Energieänderung des Systems) in der Zeit  $\Delta t$ .

Handelt es sich dabei um eine durch elektrischen Strom in einer elektrischen Leitung erzeugte Wärmeenergie, so spricht man von **Joulescher Wärme**.

## III. TECHNISCHE GRUNDLAGEN

### III.1. Zubehör

... für die „Versuche daheim“

Sie führen Versuch 1 mit einem Kochtopf (nach Möglichkeit mit einem Volumen von 3 bis 5 Litern und mit Deckel) und einer Küchenwaage durch. Die Küchenwaage ist ersetzbar durch eine Flasche mit bekanntem Volumen. Ein Kochthermometer erhöht die Messgenauigkeit, ist aber nicht unbedingt nötig.



Abb. 4: Versuchsaufbau und Zubehör zum Versuch KAL.

... für die Online-Versuche

Kalorimeter (Dewar-Gefäß aus Kunststoff mit Magnetrührer), Kalorimeterdeckel mit Haken, Digitalthermometer mit Thermoelementfühler und eingebauter Stoppuhr, Gleichspannungsnetzgerät, Temperierbad mit Magnetrührer, Messzylinder (1000 ml), Topf aus Aluminium, Waage. Es wird ausschliesslich Reinwasser verwendet!

### III.2. Vorbemerkung

Die folgenden Überlegungen umfassen hinsichtlich Temperaturen nur Differenzen. Alle Temperaturen können daher in K ( $T$ ) oder in °C ( $\theta$ ) angegeben und auf dieselbe Weise berechnet werden.

### III.3. Kalorimetrie

Wärmekapazitäten misst man in einem **Kalorimeter**. Ein Kalorimeter ist – ähnlich einer Thermoskanne – ein Gefäß (Dewar-Gefäß), das zur Vermeidung von Wärmeaustausch mit dem Außenraum durch Wärmeleitung, -strahlung oder Konvektion gut isoliert ist. Es ist verspiegelt, doppelwandig und evakuiert und wird mit einem Deckel verschlossen.

Zur besseren Durchmischung besitzt das Kalorimeter einen Magnetrührer, dessen Frequenz extern geregelt werden kann. Die Frequenz sollte langsam hochgefahren werden, um ein „Hängenbleiben“ des Rührers zu vermeiden<sup>6</sup>. Das ordnungsgerechte Drehen des Rührers sollte

<sup>6</sup> Während bei den Teilversuchen aus „FLU“ zur Viskosität Turbulenzen verhindert werden sollten und ausschließlich laminare Strömungen betrachtet wurden, sind hier sowohl im Kalorimetergefäß als auch im Temperierbad turbulente Strömungen erwünscht. Die Verwirbelungen gewährleisten nämlich eine Durchmischung der Wasserschichten und damit einen zügigen

während der Messungen regelmäßig überprüft werden.

Im Kalorimeter mit der Wärmekapazität  $C_K$  befindet sich eine Flüssigkeit (meist Wasser) der Masse  $m_1$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c_1$ . Die Flüssigkeit und das Kalorimeter haben die Temperatur  $T_1$  (Abb. 5). Wird die Probe der Masse  $m_2$ , der spezifischen Wärme-

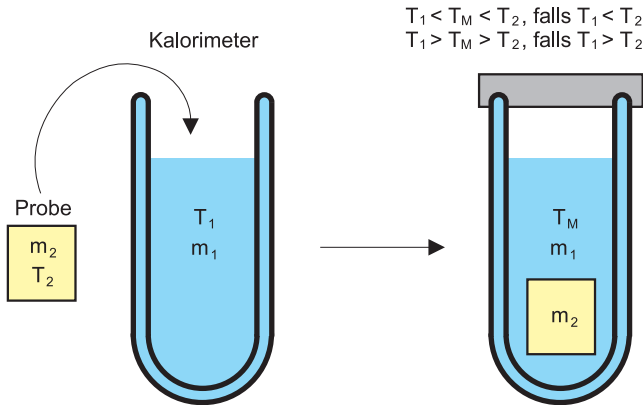


Abb. 5: Kalorimeter: Bestimmung der Wärmekapazität der Probe  $m_2$  durch Zusammenfügen zweier Körper unterschiedlicher Temperatur und Messung der sich einstellenden mittleren Temperatur  $T_M$ .

kapazität  $c_2$  und der Temperatur  $T_2$  in die Flüssigkeit des Kalorimeters eingetaucht, so stellt sich nach endlicher Zeit eine Mischtemperatur  $T_M$  ein, deren Wert von den Wärmekapazitäten der Teilsysteme abhängt. Nach Gl. (4) gilt für die vom 1. (bzw. 2.) Teilsystem aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge  $\Delta Q_1$  (bzw.  $\Delta Q_2$ ):

$$\Delta Q_1 = m_1 c_1 (T_M - T_1) + C_K (T_M - T_1) \quad (28)$$

$$\Delta Q_2 = m_2 c_2 (T_2 - T_M). \quad (29)$$

Da es sich um ein abgeschlossenes System handelt, für das der Energieerhaltungssatz gilt, muss  $\Delta Q_1 = \Delta Q_2$  sein. Mit Gl. (28) und Gl. (29) folgt

$$m_1 c_1 (T_M - T_1) + C_K (T_M - T_1) = m_2 c_2 (T_2 - T_M).$$

Auflösen nach der spezifischen Wärmekapazität der Probe ergibt

$$c_2 = \frac{(m_1 c_1 + C_K)(T_M - T_1)}{m_2 (T_2 - T_M)}. \quad (30)$$

Die Anwendung der Methode setzt voraus, dass die spezifische Wärmekapazität der Flüssigkeit  $c_1$  und die Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes  $C_K$  bekannt sind.

Temperaturausgleich im jeweiligen Gefäß.

### III.4. Wasserwert

Will man dem Wasser im Kalorimeter Wärme zuführen, so überträgt man einen Teil der Wärme immer an das Gefäß selbst, denn dieses hat ja auch eine bestimmte Wärmekapazität  $C_K$ . Diesen Anteil muss man kennen. Es ist praktisch, anstatt der Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes einen **Wasserwert**  $m_W$  anzugeben. Man zählt zur tatsächlichen Masse des Wassers eine scheinbare Wassermasse  $m_W$  hinzu, die dieselbe Wärmekapazität wie das Kalorimetergefäß besitzt. Durch mehrfaches Eingießen von verschiedenen Wassermengen bekannter Temperatur und Masse lässt sich der Wasserwert bestimmen. Für das hier verwendete Kalorimeter ist er in Ihren Messwert-Datensätzen angegeben.

### III.5. Wärmekapazität von Wasser

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Wasser wird der Flüssigkeit stetig elektrische Energie durch eine Heizung der Leistung  $P$  zugeführt. Die von der Heizung pro Zeitintervall  $\Delta t$  abgegebene Wärmeenergie (Joulesche Wärme) errechnet sich gemäß Gl. 27 aus Spannung, Strom und Heizdauer. Es gilt: „Von der Heizspirale abgegebene Wärme (Energie) = vom Wasser und Kalorimeter aufgenommene Wärme (Energie)“, also

$$U I \Delta t = U I t = c_W (m + m_W) (T - T_0) \quad (31)$$

mit  $\Delta t = t - t_0$ ,  $t$  = aktuelle Zeit,  $t_0 = 0$  = Anfangszeit,  $T$  = Kalorimetertemperatur im Moment  $t$ ,  $T_0$  = Kalorimetertemperatur im Moment  $t = 0$ . Löst man Gl. 31 nach  $T$  auf, bekommt man

$$T = \frac{U I}{c_W (m + m_W)} t + T_0. \quad (32)$$

Man misst den Temperaturverlauf bei gleichmäßiger Wärmezufuhr, d.h. bei konstantem  $U$  und  $I$ . Trägt man die Temperatur  $T$  gegen die Zeit  $t$  grafisch auf, so ergibt sich eine Gerade mit der Steigung

$$a = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{U I}{c_W (m + m_W)}. \quad (33)$$

Bis auf  $c_W$  sind in dieser Beziehung alle Größen bekannt. Aus der Steigung lässt sich also die spezifische Wärmekapazität von Wasser berechnen. Dies ist das Ziel von Teilversuch 2.

### III.6. Wärmekapazität von Festkörpern

Mit einem Mischexperiment lässt sich auch die Wärmekapazität von Festkörpern bestimmen. Man taucht einen Festkörper mit der Anfangstemperatur  $T_2$  in Wasser mit der Temperatur  $T_1$ , wobei  $T_2 > T_1$  gelte. Nach einiger Zeit haben Festkörper und Wasser dieselbe Mischtemperatur  $T_M$ . Hierfür liefert der Energieerhal-

tungssatz (abgegebene = aufgenommene Wärme) ähnlich wie oben

$$c_K m_K (T_2 - T_M) = c_W (m_1 + m_W) (T_M - T_1). \quad (34)$$

Bis auf die spezifische Wärmekapazität  $c_K$  des jeweiligen Körpers sind hier alle Messgrößen bekannt. Die gemessenen Werte lassen sich mit den theoretischen Werten gemäß Gl. (18) vergleichen.

*Beispiel: Bestimmung der Wärmekapazität eines Kochtopfs*

Im Versuch ZEL haben Sie die Leistung  $P$  einer Herdplatte bestimmt. Sie haben die Energie  $E_{el} = P \cdot t$  berechnet, die benötigt wird, um eine Wassermasse  $m_1$  von Anfangstemperatur  $\theta_1$  auf die Endtemperatur  $\theta_2$  in der Zeit  $t$  zu erwärmen. Die Wärmekapazität des Gefäßes wurde vernachlässigt. Jetzt kann man diese Wärmekapazität berücksichtigen, um die Leistung der Herdplatte genauer zu bestimmen:

$$P \cdot t_1 = E_{el,1} = c_W \cdot m_1 \cdot (\theta_2 - \theta_1) + Q_T. \quad (35)$$

Hier ist  $Q_T$  die Wärme, die nötig ist, den Topf von der Anfangstemperatur  $\theta_1$  auf die Endtemperatur  $\theta_2$  zu erwärmen.  $c_W = 4,18 \frac{J}{g \cdot K}$  ist die spezifische Wärmekapazität von Wasser.

Gleichung 35 hat zwei Unbekannte und ist deshalb nicht eindeutig lösbar. Man muss sich eine zweite Gleichung besorgen. Dazu erwärmt man eine zweite Wassermenge  $m_2$  ( $m_2 \neq m_1$ ) mit der gleichen Leistung  $P$  der Herdplatte für die Zeitdauer  $t_2$  von der Anfangstemperatur  $\theta_1$  auf die Endtemperatur  $\theta_2$ . Jetzt wird natürlich eine andere Wärmemenge  $E_{el,2}$  benötigt:

$$P \cdot t_2 = E_{el,2} = c_W \cdot m_2 \cdot (\theta_2 - \theta_1) + Q_T. \quad (36)$$

Wenn man beide Gleichungen 35 und 36 als ein Gleichungssystem betrachtet und nach  $P$  auflöst (zum Beispiel durch Subtraktion beider Gleichungen), bekommt man:

$$P = \frac{c_W \cdot m_2 \cdot (\theta_2 - \theta_1) - c_W \cdot m_1 \cdot (\theta_2 - \theta_1)}{t_2 - t_1}. \quad (37)$$

Setzt man  $P$  wieder in eine der beiden obigen Gleichungen 35 oder 36 ein, lässt sich  $Q_T$  ausrechnen. Die Wärmekapazität  $C_T$  des Topfes kann man damit nun berechnen:

$$C_T = \frac{Q_T}{\theta_2 - \theta_1}. \quad (38)$$

Sie werden in einem „Versuch daheim“ (Teilversuch 1) die Leistung Ihrer Herdplatte und die Wärmekapazität Ihres Topfes bestimmen.

### III.7. Schmelzwärme von Eis

Zur Bestimmung der spezifischen Schmelzwärme  $\lambda$  von Eis wird dieses in das mit Wasser der Masse  $m_1$  gefüllte Kalorimetergefäß (Wasserwert  $m_W$ ) gegeben. Die Temperatur  $T_1$  des Wassers ist hoch genug, um das Eis vollständig zu schmelzen. Man idealisiert den Vorgang durch folgende separate Schritte: Das heiße Wasser gibt zunächst so lange Wärme an das Eis von  $0^\circ C$  ( $T_0 = 273 K$ ) ab, bis Letzteres ganz geschmolzen ist (Gl. 19). Danach gibt es solange weiter Wärme an das Schmelzwasser von  $0^\circ C$  ab, bis die einheitliche Mischungstemperatur  $T_M$  erreicht ist. Mit Gl. 19 gilt nach dem Energieerhaltungssatz

$$c_W m_{Eis} (T_M - T_0) + \lambda m_{Eis} = c_W (m_1 + m_W) (T_1 - T_M). \quad (39)$$

### III.8. Aufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 6 dargestellt. Der Kalo-

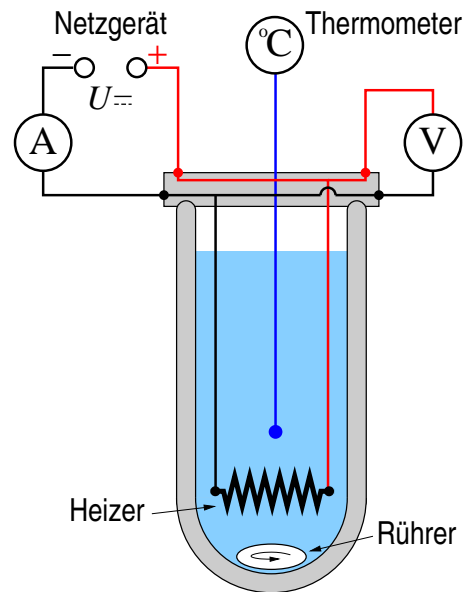


Abb. 6: Kalorimeter mit Schaltung zur elektrischen Heizung.

rimeterflüssigkeit kann elektrische Wärmeenergie über eine Heizwendel zugeführt werden. Die Heizung wird aus einem externen Netzgerät gespeist (siehe Abb. 7). Zur Bestimmung der elektrischen Leistung werden Stromstärke und Spannung gleichzeitig mit Multimetern (Abb. 8) gemessen. Die Messungenauigkeit des Thermometers (vgl. Abb. 8) beträgt  $\pm 0,3^\circ C$ . Sein Temperaturfühler ist ein Thermoelement (Abb. 9). Wegen der geringen Wärmekapazität (kurze Ansprechzeit) des Fühlers können mit ihm schnelle Temperaturänderungen gemessen werden.

Im Temperierbad (Abb. 10) ergibt der innige Kontakt des zu temperierenden Gegenstandes mit einer Flüssigkeit die beste Wärmeübertragung. Dazu muss die Flüssigkeit so stark gerührt werden, dass die Strömung tur-

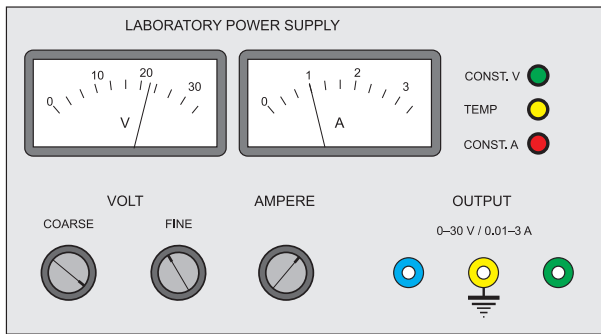


Abb. 7: Gleichspannungsnetzgerät. Mit dem Netzgerät kann entweder die Spannung oder der Strom geregelt werden. Die beiden linken Drehschalter dienen der Spannungsregelung (Grob- und Feineinstellung), der rechte der StromEinstellung.



Abb. 8: Links: Multimeter. In die COM-Buchse (schwarz) wird der Minuspol gesteckt. Für den Pluspol sind für Strom- oder Spannungs- und Widerstandsmessungen verschiedene Buchsen vorgesehen. Sie unterscheiden sich durch die Kennzeichnung A bzw. V, Ω. Mit dem Drehschalter wird der gewünschte Messbereich gewählt: Wechselspannung, Gleichspannung, Wechselstrom, Gleichstrom. Die Einstellung sollte aus Gründen der Genauigkeit möglichst empfindlich sein. Der Messwert wird an der Digitalanzeige abgelesen. Die Einheit ergibt sich bei manchen Geräten aus dem eingestellten Messbereich. Die Messgenauigkeiten der Geräte werden vom Betreiber angegeben. Rechts: Elektronisches Thermometer mit eingebauter Stoppuhr. Der Thermoelement-Messfühler wird an der Frontplatte angeschlossen (auf richtige Anschlussweise achten).

bulent wird und neben der Wärmeleitung auch Konvektion auftritt. Andernfalls erfolgt der Wärmetransport nur langsam. Außerdem wird die Flüssigkeit durch eine Regelautomatik auf konstanter Temperatur gehalten. Die Heizung bleibt eingeschaltet, bis die über der Umgebungstemperatur liegende, gewünschte Temperatur (Sollwert, klein, rechts oben im Display) erreicht ist. Diese wird durch ein eingebautes Kontrollthermometer mit der realen Temperatur (Istwert, groß, links im Display) verglichen. Sind beide gleich, schaltet die Heizung ab. Sie schaltet sich wieder ein, wenn die Temperatur

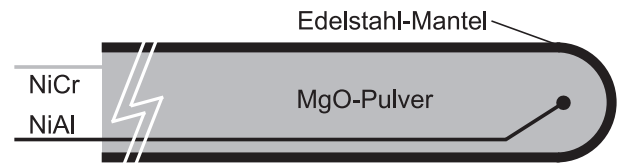


Abb. 9: Thermoelement-Messfühler. Das Thermoelement besteht aus zwei metallischen Drähten (NiCr und NiAl). Am Thermoelement entsteht eine Spannung, wenn die Temperatur der Kontaktstelle von der Drahtenden verschieden ist.

merklich abgesunken ist usw..

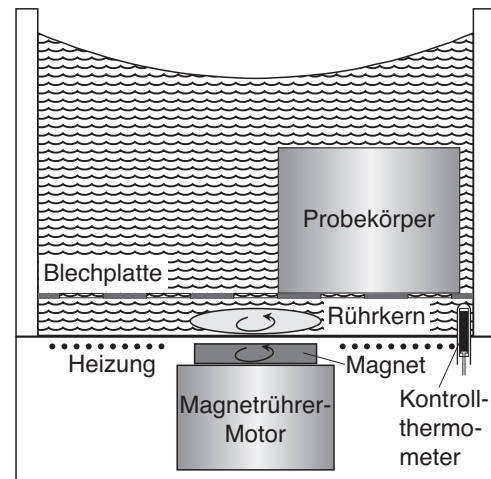


Abb. 10: Temperierbad mit Magnetrührer. Als Temperierflüssigkeit wird ausschließlich vollentsalztes Wasser verwendet.



## IV. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

**Allgemeine Sicherheitshinweise für die „Versuche daheim“**

Die LMU München haftet nicht für beim Versuch verursachte Schäden.

Heißes Wasser und vor allem heißer Wasserdampf kann schwere Verbrühungen verursachen.

Hantieren Sie nicht mit heißem Wasser! Warten Sie, bis das Wasser abgekühlt ist, bevor Sie es umschütten. Stellen Sie nur kaltes Wasser auf die Waage.

Wenn es nötig ist, benutzen Sie Topfhandschuhe als Hitzeschutz und eine Schutzbrille gegen heißes Spritzwasser.

Beachten Sie die Bedienungsanleitung Ihres Herds!

Die Kombination von Wasser und elektrischem Strom kann lebensgefährlich sein!

**Allgemeiner Hinweis:** Bestimmen Sie stets möglichst genau die Massen der zusammengesetzten Substanzen mit der Waage – der Messzylinder ist zu ungenau. Die Temperaturen der Substanzen sollten unmittelbar vor dem Zusammenfügen gemessen werden und davor wiederum eine Weile (5 bis 10s) konstant geblieben sein.

7

**IV.1. Bestimmung der Wärmekapazität eines Topfes („Versuch daheim“)***1. Kurzbeschreibung*

Sie bestimmen die Wärmekapazität Ihres Topfes. Dazu bringen Sie zwei verschiedene Wassermengen zum Kochen. Aus den sich ergebenden beiden Gleichungen (Energiebilanzen) berechnen Sie zuerst die Leistung Ihrer Herdplatte, anschließend die auf den Topf übertragene Wärmemenge.

*2. Messgrößen*

- Wassertemperatur des Leitungswassers  $\theta_{\text{LW}}$  mitsamt Unsicherheit
- Wassermasse  $m_1$  mitsamt Unsicherheit
- Zeit  $t_1$  für das Erreichen des Siedepunktes mitsamt Unsicherheit
- Wassermasse  $m_2$  mitsamt Unsicherheit
- Zeit  $t_2$  für das Erreichen des Siedepunktes mitsamt Unsicherheit
- Siedetemperatur  $\theta_{\text{S}}$  mitsamt Unsicherheit

*3. Durchführung*

- Nehmen Sie einen Topf mit einem Volumen von 3 bis 5 Litern. Der Durchmesser des Topfes soll dem Durchmesser der Herdplatte entsprechen oder etwas größer sein, auf keinem Fall aber kleiner, weil dann der Energieverlust zu groß wird.
- Füllen Sie in den Topf eine bekannte Wassermenge  $m_1$ , z. B. 1,5 bis 2,0 kg. Für die Messung der Wassermasse  $m_1$  nutzen Sie eine Küchenwaage. Falls keine Waage zur Verfügung steht, messen Sie die Masse des Wassers über Ihre Flasche (1 Liter Wasser entspricht 1 kg).
- Messen Sie die Anfangstemperatur  $\theta_{\text{LW}}$  des Leitungswassers mit einem wassertauglichen Hausthermometer (z. B. ein Küchenthermometer). Falls Sie kein solches Thermometer haben, können Sie das Wasser über Nacht stehen lassen. Es erreicht dann die Zimmertemperatur, die Sie entweder mit Ihrem Wandthermometer messen oder abschätzen können.
- Stellen Sie den Topf auf die Herdplatte und verschließen Sie ihn mit dem Deckel, um die Wasserverluste durch Verdampfung und die Wärmeverluste zu minimieren. Schalten Sie die Herdplatte ein. Starten Sie gleichzeitig die Zeitmessung. Nutzen Sie dafür eine Stoppuhr oder die Uhr Ihres Smartphones (Einstellung Stoppuhr). Stoppen Sie die Zeitmessung, wenn das Wasser zu sieden anfängt. **Rühren** Sie das Wasser im Topf immer wieder mit einem Kochlöffel, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Topf zu gewährleisten.
- Messen Sie die Wassertemperatur. **VORSICHT VERBRÜHUNGSGEFAHR!!!** Falls Sie kein passendes Thermometer haben, bestimmen Sie die Siedetemperatur  $\theta_{\text{S}}$  mit der Hilfe der Dampfdruckkurve des Wassers (vgl. Abb. 10, Anleitung GAS). Dafür benötigen Sie den aktuellen Atmosphärendruck in München (vgl. <https://www.wetterdienst.de/Deutschlandwetter/Muenchen/Aktuell/>).
- Wiederholen Sie die Messung mit einer deutlich größeren Wassermenge (um ca. 50%).
- Schalten Sie die Herdplatte aus.

**IV.2. Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Wasser***1. Kurzbeschreibung*

Sie bestimmen die spezifische Wärmekapazität von Wasser, indem Sie das Wasser aufheizen und die dafür benötigte elektrische Energie berechnen.

<sup>7</sup> Hilfsvideo: <https://www.youtube.com/watch?v=0UE-UhRGCVm>



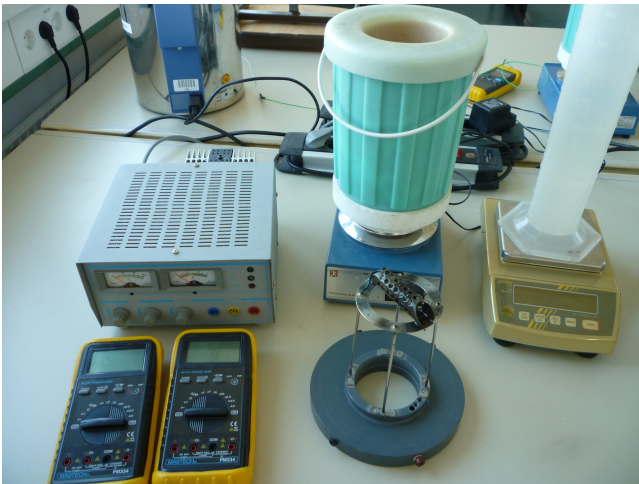


Abb. 11: Versuchsaufbau und Zubehör zum Teilversuch IV IV.2.

### 2. Messgrößen

- Wassermasse  $m$  im Kalorimeter
- Messreihe: Wassertemperatur  $\theta$  im Kalorimeter in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  (16 Wertepaare)
- Stromstärke  $I$
- Spannung  $U$

### 3. Durchführung

- Füllen Sie 600 g kaltes Leitungswasser in das Kalorimetergefäß.
- Bauen Sie die Schaltung nach Abb. 6 auf, ohne das Netzgerät mit dem Kalorimeter zu verbinden. Beachten Sie, dass bei den Digitalmultimetern verschiedene Buchsen für Strom- und Spannungsmessung vorgesehen sind. Ampèremeter mit dem Drehschalter auf den Gleichstrombereich A einstellen (**10 A Buchse benutzen!**).
- Stellen Sie die Heizleistung folgendermaßen auf ca. **20 W** ein: Schalten Sie das Netzgerät (Abb. 7) ein und stellen Sie die Spannungsbegrenzung durch Drehen am Spannungsregelungsknopf auf ca. 30 V (Maximalwert) ein. Wählen Sie Messbereiche der Multimeter geeignet. Verbinden Sie jetzt das Netzgerät mit dem Kalorimeter. Dann regeln Sie den Strom durch Drehen am Strombegrenzungsknopf auf ca. 1,6 A (und somit eine Spannung von ca. 13 V) hoch. Notieren Sie die an den Multimetern angezeigten Strom- und Spannungswerte.

Netzgerät und Multimeter sind nun optimal eingestellt. Die Messung soll aber erst gestartet werden, wenn Sie sicher sein können, einen konstanten Wert für die (Anfangs-)Temperatur  $\theta_0$  des Kalorimeterwassers zu haben. Daher gehen Sie wie folgt weiter vor:

- Ziehen Sie die Stecker aus den Buchsen des Netzgerätes, lassen Sie dieses aber eingeschaltet. So heizen Sie das Kalorimeterwasser noch nicht auf, die Stabilisierung des Netzgerätes bleibt jedoch erhalten.
- Verfolgen Sie die Temperatur des Kalorimeterwassers einige Minuten lang, bis sie sich nicht mehr ändert. Notieren Sie den letzten Wert.
- Schließen Sie nun wieder den Stromkreis an den Buchsen des Netzgerätes, und lassen Sie ab diesem Moment die Stoppuhr laufen. Notieren Sie 15 Minuten lang jede Minute die Temperatur  $\theta$ .
- Schalten Sie nach den 15 Minuten das Netzgerät aus und notieren Sie den Endwert der Temperatur.<sup>8</sup>

## IV.3. Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Aluminium

### 1. Kurzbeschreibung

Sie bestimmen die spezifische Wärmekapazität von Aluminium, indem Sie einen Aluminiumkörper in Wasser tauchen und die Energiebilanz auswerten.



Abb. 12: Versuchsaufbau und Zubehör zum Teilversuch IV IV.3.

### 2. Messgrößen

- Massen  $m_{Al}$  des Probekörpers
- Temperatur  $\theta_2$  des Probekörpers im Temperierbad
- Wassermasse  $m_1$  im Kalorimeter

<sup>8</sup> (Hilfsvideo: Video zum Versuch: <https://www.youtube.com/watch?v=eiDCFBqAzhM>)

- Anfangstemperatur  $\theta_1$  des Wassers im Kalorimeter
- Mischtemperatur  $\theta_M$

### 3. Durchführung

- Stellen Sie das Temperierbad auf  $80^\circ\text{C}$  ein.
- Bestimmen Sie die Masse des Probekörpers im trockenen Zustand mit der Waage.
- Tauchen Sie den Probekörper ganz in das Bad ein. Wenn die Isttemperatur konstant angezeigt wird, notieren Sie diese.
- Füllen Sie das Kalorimeter mit 800 g kaltem Leitungswasser. Messen Sie die Wassertemperatur  $\theta_1$  und notieren Sie diese. (Die Messmethodik sollte inzwischen bekannt sein).
- Hängen Sie den Al-Probekörper möglichst schnell an den Deckel des Kalorimeters und tauchen Sie ihn in das Kalorimeterwasser ein. Verschließen Sie das Kalorimeter mit dem Deckel.
- Wenn sich die Temperatur nicht mehr merklich ändert, ist die Ausgleichstemperatur  $\theta_M$  erreicht, die Sie protokollieren.

## IV.4. Bestimmung der spezifischen Schmelzwärme von Eis

### 1. Kurzbeschreibung

Sie bestimmen die spezifische Schmelzwärme von Eis, indem Sie Eis von  $0^\circ\text{C}$  in warmem Wasser schmelzen und die Energiebilanz auswerten.

### 2. Messgrößen

- Wassermasse  $m_1$  im Kalorimeter
- Anfangstemperatur  $\theta_1$  des Kalorimeterwassers
- Eismasse  $m_{\text{Eis}}$
- Eistemperatur  $\theta_0$
- Mischtemperatur  $\theta_M$

### 3. Durchführung

- Füllen Sie 400 g Wasser aus dem Temperierbad in das Kalorimetergefäß und notieren Sie nach einer Weile die Anfangstemperatur des Kalorimeterwassers.
- Wiegen Sie ca. 200 g Eis im Aluminiumgefäß ab. Kontrollieren Sie, ob die Eis-Wasser-Mischung die Temperatur  $0^\circ\text{C}$  hat.

- Gießen Sie dann das Tauwasser ab. Wiegen Sie die Eismasse so genau wie möglich ab und schütten Sie das Eis in das Kalorimetergefäß mit warmem Wasser. Achten Sie hierbei darauf, dass das gesamte Eis in das Kalorimeter gelangt.
- Rühren Sie, bis das Eis geschmolzen ist. Notieren Sie die Endtemperatur  $\theta_M$ , wenn sich diese nicht mehr ändert.

## IV.5. Überprüfung des Newtonschen Abkühlungsgesetzes

### 1. Kurzbeschreibung

Sie überprüfen das Newtonsche Abkühlungsgesetz, indem Sie warmes Wasser mit einem Ventilator abkühlen und den Temperaturverlauf notieren.

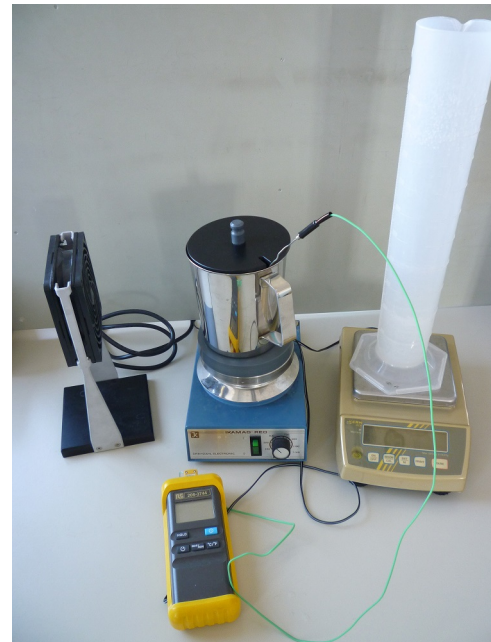


Abb. 13: Versuchsaufbau und Zubehör zum Teilversuch IV IV.5.

### 2. Messgrößen

- Wassermasse  $m_2$  im Aluminiumtopf
- Messreihe: Wassertemperatur  $T$  im Aluminiumtopf in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  (21 Wertepaare)
- Starttemperatur  $T_1$
- Umgebungstemperatur  $T_2$

### 3. Durchführung

- Messen Sie die Umgebungstemperatur  $T_2$  mit dem Fühler.

- Stellen Sie den Aluminiumtopf auf den Magnetrührer mit der Wärmeisolierung dazwischen und schalten Sie den Magnetrührer ein.
- Richten Sie den Ventilator auf den Aluminiumtopf aus und schalten Sie ihn ein.
- Füllen Sie ca. 800 g warmes Wasser vom Temperierbad (etwa 80°C) in den Aluminiumtopf.
- Verschließen Sie den Aluminiumtopf mit dem Kalorimeterdeckel.
- Messen Sie jetzt die Starttemperatur  $T_1$ .
- Messen Sie 20 Minuten lang jede Minute die Wassertemperatur  $T$  im Aluminiumtopf mit dem Fühler.

## V. AUSWERTUNG

### V.1. Bestimmung der Wärmekapazität eines Topfes („Versuch daheim“)

- Falls Sie  $\theta_S$  selber gemessen haben, vergleichen Sie den gemessenen Wert mit der Temperatur, die man von der Dampfdruckkurve des Wassers bekommt.
- Mit Gl. 37 berechnen Sie die Leistung  $P$  der Herdplatte mitsamt Unsicherheit.
- Berechnen Sie die Energiemenge  $Q_T$  (mit Unsicherheit), die nötig ist, um den Kochtopf von  $\theta_{LW}$  auf  $\theta_S$  zu erwärmen.
- Mit Gl. 38 berechnen Sie die Wärmekapazität  $C_T$  des Topfes mitsamt Unsicherheit.
- Diskutieren Sie Ihr Ergebnis. Welche Fehlerquellen liegen vor? Wie kann man das Messverfahren verbessern?

### V.2. Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Wasser

- Tragen Sie in einem Diagramm die Temperaturen (in K oder °C?) gegen die Zeiten auf, und legen Sie durch die Punkte eine optimale Gerade.
- Bestimmen Sie die Steigung der Geraden und berechnen Sie daraus nach Gl. (33) die Wärmekapazität von Wasser.
- Zeichnen Sie um die Gerade einen Fehlerstreifen und ermitteln Sie damit die Unsicherheit der Steigung.
- Für die Unsicherheit der spezifischen Wärmekapazität berücksichtigen Sie nur die Unsicherheit der Geradensteigung und die Unsicherheit des Wasserwertes.
- Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem Literaturwert (Tab. I).

### V.3. Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Aluminium

- Berechnen Sie die spezifische Wärmekapazität  $c_{Al}$  nach Gl. (34). Setzen Sie dort den Literaturwert von  $c_W$  ein (und nicht den von Ihnen in Teilversuch 2 ermittelten).
- Eine Fehlerrechnung brauchen Sie hier nicht durchzuführen. Geben Sie jedoch das Ergebnis mit angemessener Stellenzahl an und vergleichen Sie das Ergebnis mit den theoretischen Erwartungen nach Tab. I – etwa indem Sie die prozentuale Abweichung berechnen.
- Berechnen Sie aus der spezifischen die molare Wärmekapazität. Die benötigte molare Masse finden Sie in Tab. I. Vergleichen Sie dieses Ergebnis mit dem Literaturwert und mit der theoretischen Erwartung nach der Regel von Dulong-Petit gemäß Gl. (18).

### V.4. Bestimmung der spezifischen Schmelzwärme von Eis

Berechnen Sie nach Gl. (39) die spezifische Schmelzwärme des Eises ohne Fehlerrechnung mit geeigneter Rundung. Setzen Sie dort den Literaturwert von  $c_W$  ein. Vergleichen Sie auch dieses Ergebnis mit dem Literaturwert.

### V.5. Überprüfung des Newtonschen Abkühlungsgesetzes

- Tragen Sie in einem Diagramm den Logarithmus der Temperaturdifferenz  $\ln\left(\frac{T-T_2}{T_1-T_2}\right)$  (Temperaturen in K oder °C? Welche Einheit hat der  $\ln$ ?) gegen die Zeit auf.
- Legen Sie durch die Punkte eine optimale Gerade.
- Ist das Newtonsche Abkühlungsgesetz hiermit bestätigt? Begründen Sie Ihre Antwort.

### V.6. Nachbereitung zu Teilversuch 2

#### – Denksportaufgabe –

Sie haben im Teilversuch 2 einen Aluminiumkörper auf ca. 80°C aufgeheizt. Stellen Sie sich vor, sie würden nun den Aluminiumkörper und einen Bleikörper gleicher Masse und gleicher Temperatur auf eine Wachplatte aufsetzen. Die Beobachtung wäre folgende: Der Aluminiumkörper schmilzt schneller durch die Platte als der Bleikörper (bzw. der Bleikörper bleibt sogar in der Platte stecken).

- Warum ist dies so?

Hinweis: Vergleichen Sie quantitativ die an das Wachs abgegebenen Wärmemengen von Aluminium und Blei.

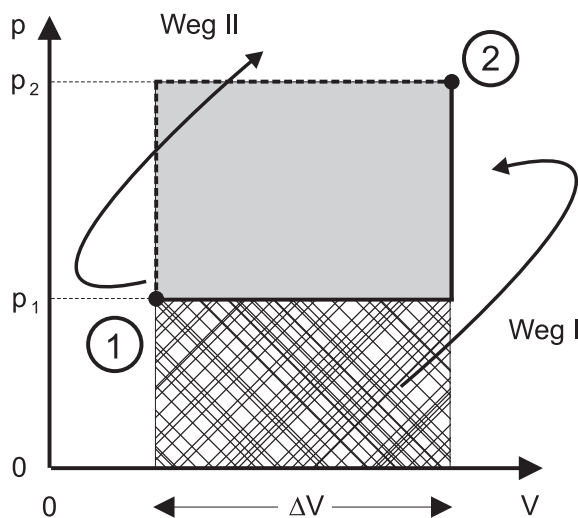


Abb. 14: p-V-Diagramm zur Abhängigkeit der thermodynamischen Arbeit  $\Delta W = p \cdot \Delta V$  (die Fläche unterhalb des Weges) vom Weg.

## VI. ANHANG

### Zustandsgrößen und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Beim Übergang eines Systems von einem bestimmten Anfangs- in einen bestimmten Endzustand ist die gesamte Änderung der inneren Energie unabhängig vom Weg, also allein durch Anfangs- und Endzustand bestimmt. Größen, die man jedem beliebigen Zustand eines Systems unabhängig von dessen Vorgeschichte zuordnen kann, werden **Zustandsgrößen** genannt; z.B. sind Druck, Volumen und Temperatur Zustandsgrößen.

Betrachtet man die Zustandsänderung von 1 nach 2 im p-V-Diagramm (siehe Abb. 14), so ist die auf Weg I (dicke Linie) geleistete Arbeit  $\Delta W_1 = p_1 \cdot \Delta V$  (schraffierte

Fläche unterhalb vom Weg I) kleiner als die auf dem Weg II (gestrichelte Linie) geleistete Arbeit  $\Delta W_2 = p_2 \cdot \Delta V$  (Fläche unterhalb vom Weg II).

Die Änderung der Arbeit ist also nicht unabhängig vom Weg. Arbeit ist keine Zustandsgröße. Da aber die Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängt, folgt, dass auch die Wärme(energie) keine Zustandsgröße ist. Man kann also nicht sagen: „Diese Tasse Kaffee beinhaltet die Wärme  $Q_0$  Joule“. Es hat sich aber herausgestellt, dass die Größe  $\Delta S = \Delta Q/T$  unabhängig vom Weg ist. Die sog. **Entropie**  $S$  ist demnach eine Zustandsgröße. Sie beschreibt den Ordnungszustand eines Systems: Je größer die Ordnung, desto kleiner die Entropie, vgl. hierzu Lehrbücher.

Wichtig wird das bei enzymatischen Reaktionen. Um mit Hilfe eines Enzyms zwei Substrate umzusetzen, müssen sich die beiden Substrate erst an das Enzym anlagern. Das heißt, die Ordnung des Systems wird deutlich erhöht, und das ist energetisch ungünstig (2. Hauptsatz).

In Chemie und Biochemie werden ständig thermodynamische Potentiale benutzt, um anzugeben, ob eine Reaktion von selbst abläuft, oder ob Energie aufgewendet werden muss. Ein thermodynamisches Potential wird dabei ganz analog zur potentiellen Energie in der Mechanik verwendet.

Eine Kugel in einer Mulde befindet sich im stabilen Gleichgewicht, weil ihre potentielle Energie dort minimal ist. Will man sie aus der Mulde herausbewegen, muss man erst die nötige potentielle Energie aufbringen. Entsprechend ist ein System z.B. aus chemischen Reaktionspartnern und ihren Produkten im Gleichgewicht, wenn das zugehörige thermodynamische Potential minimal ist. Dann findet keine Nettoreaktion mehr statt. Um eine Reaktion in Gang zu setzen, muss Energie aufgewendet werden.

[1] F. Kohlrausch, „Praktische Physik“, Teubner Verlag Stuttgart, 24. Aufl. (1996).

[2] W. Demtröder, „Experimentalphysik 1“, Springer Verlag

Berlin, 4. Aufl. (2005).