

# Kalorimetrie (KAL)

Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München – Grundpraktika

(2. AUGUST 2018)

## 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 können z.B. die Reaktionswärmen chemischer Prozesse bestimmt werden, um zu entscheiden, ob eine Reaktion endotherm oder exotherm abläuft und wie groß die dabei umgesetzte Wärmemenge ist. Auch Verbrennungswärmen, die bei der Verbrennung organischer oder anorganischer Substanzen frei werden, lassen sich so bestimmen. In diesem Versuch sollen Sie lernen, wie grundsätzlich Wärmemengen mit einem Kalorimeter gemessen werden. Dabei verknüpft die sogenannte Wärmekapazität die messbare Temperatur mit dem abstrakteren Begriff der Wärme als Energieform. In den Versuchen bestimmen Sie zunächst den sogenannten Wasserwert des Kalorimeters. Dieser wird der Tatsache gerecht, dass ein Kalorimeter niemals ein wirklich abgeschlossenes System ist. Seine physikalische Beschaffenheit wird den Temperaturverlauf im Inneren irgendwie beeinflussen. Anschließend bestimmen Sie die spezifische Wärmekapazität von Wasser und die zweier Metalle (Aluminium und Blei) sowie die spezifische Schmelzwärme von Wasser-Eis.

### Teilversuche/Stichwortliste

1. Temperatur und Wärmekapazität.  
Wärme und Temperatur, Kelvin-Skala. Wärmekapazität, spezifisch, molar. Mittlere Energie eines Teilchens mit einem Freiheitsgrad. Regel von Dulong-Petit.
2. Kalorimetrie I.  
Drei Mechanismen des Wärmetransportes. Flüssigkeitskalorimeter: Aufbau, Wirkungsweise, Funktion des Rührers. Bestimmung einer unbekanntem spezifischen Wärmekapazität (Energieerhaltungssatz, Formel). Wasserwert: Definition, experimentelle Bestimmung.
3. Kalorimetrie II.  
Elektrische Energie. Messung der spezifischen Wärmekapazität von Wasser mittels elektrischer Heizung: Schaltung, Messgrößen, Formeln, graphische Auswertung.
4. Phasenumwandlungen.  
Aggregatzustände. Temperaturverlauf eines Stoffes bei gleichmäßiger Energiezufuhr, Schmelz- und Siedetemperatur. Warum muss zum Schmelzen und Sieden Energie aufgebracht werden? Schmelzwärme, spezifisch, experimentelle Bestimmung.

## I. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

### I.1. Temperatur

Zur *Temperatur* haben wir als Lebewesen eine konkrete Vorstellung. Wir können wahrnehmen, ob ein Körper warm oder kalt ist, und in beschränktem Umfang

Körper hinsichtlich ihrer Temperaturen in einer Reihenfolge anordnen. Die Definition der Temperatur erfolgt dadurch, dass die Temperatur des schmelzenden Eises mit  $0^{\circ}\text{C}$  (Grad Celsius<sup>1</sup>) und die des siedenden Wassers mit  $100^{\circ}\text{C}$  festgelegt wurde. Bei  $-273,15^{\circ}\text{C}$  liegt der absolute Tiefstpunkt. Es gibt keine tieferen Temperaturen. Nimmt man diese Temperatur als Nullpunkt einer neuen Skala, der sogenannten Kelvin-Skala (*absolute* Temperatur), dann entsprechen ca.  $-273^{\circ}\text{C}$  einer Temperatur von 0 K (Kelvin, nicht Grad Kelvin),  $0^{\circ}\text{C} \approx 273\text{ K}$  und  $100^{\circ}\text{C} \approx 373\text{ K}$ .

Bringt man zwei Körper, deren Temperaturen verschieden sind, miteinander in Kontakt, so lehrt die Erfahrung, dass sich die Temperaturen angleichen. Beide Körper haben schließlich die gleiche Temperatur (Mischtemperatur). Ist der zweite Körper ein Temperaturfühler, so nimmt er die Temperatur des ersten Körpers an, d.h. das von ihm ausgehende Signal liefert einen Messwert für dessen Temperatur.

### I.2. Wärme

Ebenso wie die Temperatur so ist auch die *Wärme* eine physikalische Größe, die nur für makroskopische Systeme sinnvoll definiert ist. Sie entspricht der ungeordneten Molekularbewegung und lässt sich als gemittelte kinetische Energie von vielen Gasmolekülen oder ähnlichen Teilchen verstehen (s. Abb. 1). Eine *Wärmemenge* wird also wie eine Energie in der Einheit Joule angegeben.

Die Temperatur hängt mit der Stärke der Bewegung

---

<sup>1</sup> benannt nach dem schwedischen Physiker und Astronom Anders Celsius (1701-1744)

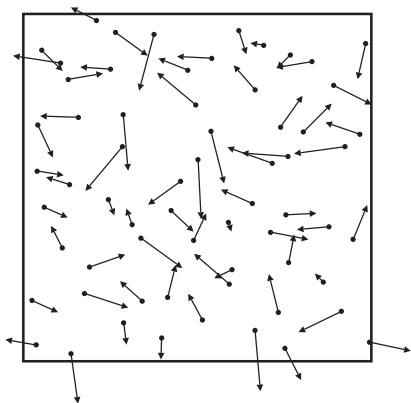


Abbildung 1: Moleküle eines idealen Gases in einem abgeschlossenen Behälter. Die Pfeile an den Molekülen illustrieren die Geschwindigkeiten. Je länger sie sind, desto höher ist die Temperatur.

der Teilchen zusammen. Eine wachsende mittlere kinetische Energie der Moleküle zeigt sich makroskopisch durch eine ansteigende Temperatur des Gases. Für ein einatomiges Gas bedeutet dieser Zusammenhang:

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \quad (1)$$

$m$  = Masse eines Moleküls,  $v$  = Geschwindigkeit eines Moleküls,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K (Boltzmann-Konstante),  $T$  = absolute Temperatur. Der Querstrich über  $E_{\text{kin}}$  bzw.  $v^2$  bezeichnet den Mittelwert aus allen Molekülen.

Das Auftreten des Faktors  $3/2$  wird in Abschnitt I.4 begründet.

### I.3. Wärmekapazität

Will man die Temperatur eines Körpers erhöhen, so muss man Energie zuführen – z.B. mit einem Elektro-, Gas- oder Solarheizgerät. Die *Wärmekapazität*  $C$  eines Körpers gibt an, wieviel Energie  $\Delta E$ , man dem Körper zuführen muss, um eine bestimmte Temperaturerhöhung  $\Delta T$  zu erzielen:

$$C = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad \text{mit} \quad [C] = \frac{\text{J}}{\text{K}}. \quad (2)$$

Die Wärmekapazität trägt also die Einheit Joule pro Kelvin und bezeichnet diejenige Energiemenge in Joule, die ein Körper aufnehmen muss, um sich um 1 Kelvin zu erwärmen (oder um  $1^\circ\text{C}$  – bei Temperaturdifferenzen ist die Schrittlänge dieselbe, egal ob in  $^\circ\text{C}$  oder in K).

Die Wärmekapazität  $C$  hängt zum einen von der Menge des Stoffs ab – um zehn Liter Wasser zum Kochen zu bringen, muss man mehr Energie zuführen als für einen Liter. Zum anderen hängt sie von der Art des Stoffes (vom Material) selbst ab. Im Frühsommer kann es schon einige Tage sehr heiß sein. Trotzdem sind die Seen noch kühl. Offenbar benötigt das Wasser mehr Energiezufuhr

als die Luft, um eine bestimmte Temperatur zu erreichen. Dies können Sie in Tabelle I ablesen.

Dividiert man die Wärmekapazität eines Körpers durch seine Masse  $m$ , so erhält man die *spezifische Wärmekapazität*  $c$  – kleines „c“ im Gegensatz zu Gl. (2).

$$c = \frac{C}{m} \quad \text{mit} \quad [c] = \frac{\text{J}}{\text{kg K}}. \quad (3)$$

Die spezifische Wärmekapazität  $c$  ist eine Stoffkonstante und wird oftmals in Joule pro Gramm Kelvin ( $\text{J/g K}$ ) angegeben. Sie ist unabhängig von der Masse des Körpers, mit dem sie bestimmt wurde – im Gegensatz zur Wärmekapazität  $C$ . Weil sie schwach temperaturabhängig ist, wird sie oft für  $20^\circ\text{C}$  oder  $25^\circ\text{C}$  angegeben.

Obwohl offiziell durch die Einheit Joule abgelöst, ist für die Energie immer noch die Kalorie (cal) als Einheit sehr verbreitet. Dies hat historische Gründe, denn die spezifische Wärmekapazität von Wasser  $c_W$  ist nämlich gerade  $1 \text{ cal}/(\text{g K})$ . Der Umrechnungsfaktor von cal in J wird in Teilversuch 2 bestimmt – er beträgt (s. Tab. I)

$$1 \text{ cal} \approx 4,2 \text{ J} \quad \Rightarrow \quad c_W \approx 4,2 \frac{\text{J}}{\text{g K}}. \quad (4)$$

Diese relativ hohe spezifische Wärmekapazität von Wasser hat übrigens auch für den Menschen Bedeutung. Da er weitestgehend aus Wasser besteht, kann sich seine Temperatur nicht sehr schnell ändern. Ein weiteres Beispiel ist die Wärmeflasche, deren warmes Wasser relativ viel Wärmeenergie speichert.

Eine weitere Materialkonstante ist die *molare Wärmekapazität*  $C_{\text{mol}}$ , bei der die Wärmekapazität auf die in Mol angegebene Anzahl der enthaltenen Teilchen bezogen wird. Man verwendet die Teilchenzahl  $N$  und die Avogadro-Konstante  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  oder direkt die Stoffmenge  $n = N/N_A$  der betreffenden Substanz und definiert

$$C_{\text{mol}} = \frac{C}{n} = C \cdot \frac{N_A}{N} \quad \text{mit} \quad [C_{\text{mol}}] = \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \quad (5)$$

Die molare Wärmekapazität trägt also die Einheit Joule pro Mol Kelvin.

Kennt man die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes

Stoff	$T$ in $^\circ\text{C}$	$c_p$ in $\text{J}/(\text{kg K})$	$M$ in $\text{g/mol}$	$C_{\text{mol}}$ in $\text{J}/(\text{mol K})$
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	1007	29	29,2

Tabelle I: Spezifische Wärmekapazitäten  $c_p$  und molare Wärmekapazitäten  $C_{\text{mol}}$  einiger Stoffe. Die Wärmekapazität eines Gases hängt von den Versuchsbedingungen ab. Wird die Temperatur bei konstantem Druck verändert, so wird der Index „p“ verwendet, also  $c_p$ .

fes, so lässt sich mit Gl. (3) die molare Wärmekapazität aus seiner *molaren Masse*  $M = mN_A/N$  berechnen:

$$C_{\text{mol}} = c \cdot m \cdot \frac{N_A}{N} = c \cdot M. \quad (6)$$

Hierbei ist  $m$  die Masse des Stoffes.

#### I.4. Freiheitsgrade und Gleichverteilungssatz

Ein Atom, das sich frei in alle drei Raumrichtungen bewegen kann, hat drei *Freiheitsgrade* (Bewegungsmöglichkeiten). Seine mittlere kinetische Energie lässt sich aus Symmetriegründen in drei gleiche Anteile aufspalten. Der sogenannte *Gleichverteilungssatz* besagt, dass auf jeden Freiheitsgrad die mittlere Energie

$$E_f = \frac{1}{2}k_B T. \quad (7)$$

entfällt – wieder mit der *Boltzmann-Konstante*  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ . Atomare Gase haben drei Freiheitsgrade; ihre Energie pro Atom ist also

$$3 \cdot E_f = \frac{3}{2}k_B T,$$

wie mit Gl. (1) bereits angekündigt wurde.

Für ein Gasmolekül lässt sich auch die mittlere kinetische Energie ermitteln, wenn man die Anzahl seiner Freiheitsgrade  $f$  kennt, die meist größer als drei ist. Als weitere Bewegungsmöglichkeiten kommen nämlich Schwingungen der Atome gegeneinander und Drehungen um molekulinterne Achsen hinzu. Die Energie eines Moleküls ist dann  $f \cdot E_f$ , und die eines gesamten Systems von  $N$  Teilchen mit jeweils  $f$  Freiheitsgraden ist

$$E = N \cdot f \cdot \frac{1}{2}k_B T.$$

Wenn einem System die Energiedifferenz  $\Delta E$  zugeführt wird, erhöht sich seine Temperatur also um einen Betrag  $\Delta T$ , wobei

$$\Delta E = N \frac{f}{2} k_B \Delta T$$

gilt. Bezieht man die Definition der Wärmekapazität nach Gl. (2) ein, so erhält man

$$C = N \frac{f}{2} k_B. \quad (8)$$

Dies ist ein interessantes Ergebnis: Die Wärmekapazität eines Systems hängt allein von der gesamten Anzahl aller Freiheitsgrade  $N \cdot f$  ab.

Für die molare Wärmekapazität folgt aus den Gln. (5) und (8)

$$C_{\text{mol}} = N_A \frac{f}{2} k_B. \quad (9)$$

In Festkörpern sitzen die Atome auf festen Plätzen. Sie können jedoch Schwingungen mit kleiner Auslenkung um ihre Gleichgewichtslage ausführen. Bei einer Schwingung sind kinetische und potentielle Energie im Mittel gleich groß. Daher hat das schwingende Atom im Festkörper sechs Freiheitsgrade, drei kinetische und drei potentielle. Aus Gl. (9) ergibt sich daher die molare Wärmekapazität von Festkörpern mit  $f = 6$

$$C_{\text{mol}} = 24,9 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \quad (10)$$

Diese *Regel von Dulong-Petit* entspricht nicht der ganzen Wahrheit. Bei hohen Temperaturen stimmt der Wert nach Gl. (10) gut mit dem experimentellen Ergebnis überein, bei tiefen Temperaturen dagegen stehen nicht alle klassischen Freiheitsgrade gleichermaßen zur Verfügung, weswegen der experimentelle Wert unterhalb des theoretischen liegt (Abb. 2). Man spricht

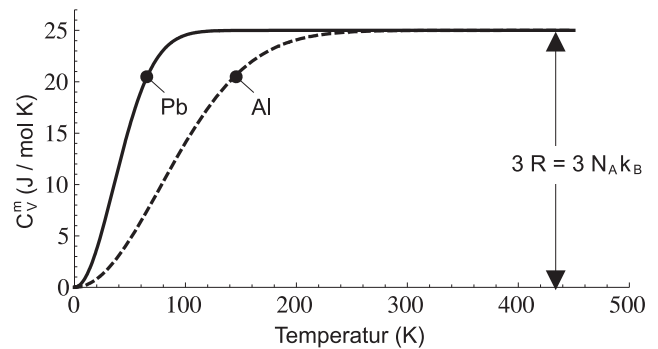


Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazitäten einiger Festkörper.

auch vom „Ausfrieren“ der Freiheitsgrade. Sie werden im Teilversuch 3 die spezifischen Wärmekapazitäten von Aluminium und Blei bestimmen und anhand der Umrechnung in die molaren Wärmekapazitäten überprüfen, ob Ihre Werte die Regel von Dulong-Petit bestätigen.

#### I.5. Umwandlungswärmen

Bisher wurde stets gesagt, dass sich die Temperatur eines Systems ändert, wenn man Energie zuführt. Dies gilt jedoch nicht im Bereich einer *Phasenumwandlung*. Erhöht man die Temperatur eines Festkörpers bis zum *Schmelzpunkt*, so bewirkt jede weitere Energiezufuhr nur, dass die Atome aus den Gleichgewichtslagen herausgerissen werden, ohne dass sich die Temperatur ändert, bis der Körper insgesamt in die flüssige Phase überführt worden ist. Weitere Energiezufuhr bewirkt dann wieder ein Ansteigen der Temperatur bis zum *Siedepunkt* und dann die Umwandlung von der flüssigen in die gasförmige Phase (Abb. 3). Hier ändert sich die Temperatur nicht. Die Energie, die z.B. zum Schmelzen von Eis oder zum Verdampfen von Wasser notwendig ist (wobei die Temperatur jeweils konstant bleibt), bezeichnet man als Umwandlungswärme.

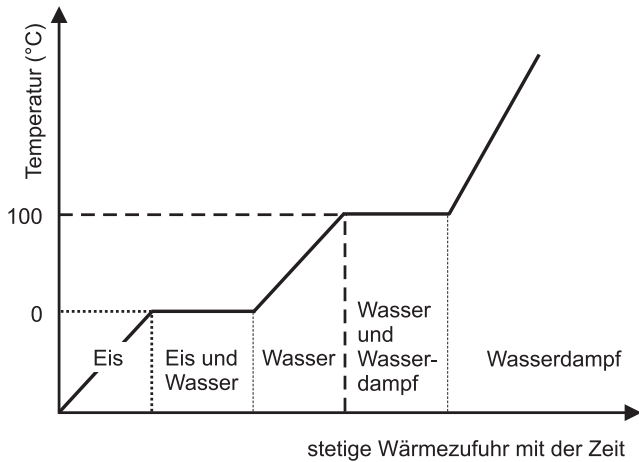


Abbildung 3: Qualitative (nicht maßstabsgerechte) Darstellung des Temperaturverlaufs von Wasser bei gleichmäßiger Energiezufuhr, beginnend mit Eis bei unter  $0^{\circ}\text{C}$ .

Die *Schmelzwärme* eines Stoffes ist die Energie, die man benötigt, um ihn am Schmelzpunkt von der festen in die flüssige Phase zu überführen. Sie berechnet sich nach

$$E = \lambda m. \quad (11)$$

$\lambda$  (griech. „Lambda“) ist die *spezifische Schmelzwärme*. Die Temperatur tritt in Gl. (11) nicht auf, da sie beim Schmelzvorgang unverändert bleibt. Die spezifische Schmelzwärme von Eis bzw. Wasser bei Normaldruck beträgt  $\lambda = 333 \text{ J/g}$  – sie wird in Teilversuch 4 bestimmt.

Der Schmelzvorgang ist ein umkehrbarer Prozess. Die Schmelzwärme ist gleich der beim Erstarren frei werdenden spezifischen Erstarrungswärme. Analoges gilt für den Verdampfungsvorgang und seine Verdampfungs- und Kondensationswärme.

## I.6. Wärmetransport

Der Transport von Wärme unterscheidet sich von einem beliebigen Transport von Energie durch die Einschränkung, dass er netto betrachtet immer nur *von einem wärmeren Gegenstand zu einem kälteren* erfolgen kann. Man unterscheidet drei Mechanismen:

1. *Wärmestrahlung*: Jeder Körper gibt durch elektromagnetische Strahlung eine Energiemenge ab, die von seiner Temperatur  $T$  abhängt. Da auch die Umgebung entsprechend ihrer Temperatur strahlt, kann eine Nettowärmeabgabe durch Strahlung nur bei kälterer Umgebung erfolgen.
2. *Wärmeleitung*: Bei Kontakt zweier Molekülschichten erfolgt eine Übertragung der Bewegungsenergie der Teilchenschicht mit der Temperatur  $T_1$  durch Stöße an die benachbarte Schicht mit der niedrigen Temperatur  $T_2$ , ohne dass ein Teilchen-transport erfolgt.

3. *Wärmekonvektion*: Hier strömt (warme) Materie und nimmt die Bewegungsenergie der Teilchen einfach mit. Hier erfolgt der Energietransport durch Teilchentransport.

Beim *menschlichen Körper* werden 61% der gesamten Wärmeabgabe des ruhenden nackten Körpers als Strahlung über die Haut ausgesendet – bei  $20^{\circ}\text{C}$  Außentemperatur. Luft ist ein schlechter Wärmestrahler und hat keinen Einfluss auf die Strahlungsbilanz. Jedoch erfolgt die Wärmeleitung zur (kälteren) Luft von der angrenzenden Hautoberfläche. (Die Moleküle der Haut bleiben in der Haut.) Bei der Konvektion steigt ein an der Haut erwärmtes Volumenelement aus Luft oder Wasserdampf auf und nimmt die Wärme fort. Dies beinhaltet auch den Wärmeentzug durch *Verdunstung*.

Für einen fiebrigen Patienten oder einen erhitzten Sportler ist es wichtig, dass die Körpertemperatur erniedrigt wird. Dies erfolgt hauptsächlich durch Abgabe von Verdampfungswärme: Schwitzen wir, so kann sich unserer Körper durch Verdunstung abkühlen. Dem Körper eines Menschen mit der Masse  $70 \text{ kg}$  muss eine Energiemenge von ca.

$$70 \text{ kg} \cdot 4,2 \frac{\text{J}}{\text{g K}} \cdot 1 \text{ K} = 294 \text{ kJ}$$

entzogen werden (vgl. S. 2), damit die Temperatur um  $1 \text{ K}$  sinkt. Aufgrund der großen spezifischen Verdampfungswärme  $\Lambda = 2256 \text{ J/g}$  von Wasser müssen dabei allerdings nur

$$\frac{294 \text{ kJ}}{2256 \text{ J/g}} = 130 \text{ g}$$

ausgeschwitzt und verdunstet werden. Wird  $1 \text{ g}$  siedendes Wasser auf  $36^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, so wird nur die Energiemenge

$$1 \text{ g} \cdot 4,2 \frac{\text{J}}{\text{g K}} \cdot (100 - 36) \text{ K} = 269 \text{ J}$$

frei. Trifft dagegen  $1 \text{ g}$  Wasserdampf von  $100^{\circ}\text{C}$  auf unsere Haut, kondensiert dort und kühlt auf  $36^{\circ}\text{C}$  ab, wird eine Wärmemenge von

$$1 \text{ g} \cdot \Lambda + 269 \text{ J} = 2256 \text{ J} + 269 \text{ J} = 2525 \text{ J}$$

frei. Verbrennungen mit Wasserdampf sind also fast zehn Mal gefährlicher als die mit nur siedendem Wasser. Entsprechendes bedeutet die spezifische Schmelzwärme  $\lambda$ . Will man z.B. nach der Extraktion eines Zahnes die Schwellung verhindern, so ist ein Eisbeutel eine wesentlich größere Hilfe als die gleiche Menge gleich kalten Wassers.

## I.7. Elektrische Energie und Joule'sche Wärme

Ein *Netzgerät* stellt elektrische Energie zur Verfügung, indem in ihm Elektronen von einer Stelle abgezogen werden (Pluspol) und an einer anderen Stelle gesammelt werden (Minuspol). Die dabei verfügbare Energie  $E_{\text{el}}$  ist direkt proportional zur gesammelten elektrischen Ladung  $Q$

$$E_{\text{el}} = U \cdot Q.$$

Den Proportionalitätsfaktor zwischen Energie und Ladung bezeichnet man als *Spannung*  $U$ .

Die bereitgestellte Ladung  $Q$  ist dabei das Produkt aus dem fließenden Strom  $I$  und der Betriebszeitspanne  $\Delta t$ :

$$E_{\text{el.}} = U \cdot I \cdot \Delta t. \quad (12)$$

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

## II. TECHNISCHE GRUNDLAGEN

### II.1. Zubehör

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. Wenn nicht explizit Leitungswasser angegeben ist, wird vollentsalztes Wasser verwendet!

### II.2. Kalorimetrie

Wärmekapazitäten bestimmt man mit einem *Kalorimeter*. Ein Kalorimeter ist ein gut wärmeisoliertes Gefäß zur Vermeidung von Wärmeaustausch mit dem Außenraum durch Wärmeleitung, -strahlung oder Konvektion. Deshalb ist es verspiegelt, doppelwandig und evakuiert und wird mit einem Deckel verschlossen (Dewar-Gefäß). Außerdem ist es mit einer Flüssigkeit (meist Wasser) gefüllt, deren Temperaturänderung gemessen wird, wenn ein Körper darin eine bestimmte Wärmemenge abgibt.

Im Kalorimetergefäß mit der Wärmekapazität  $C_G$  befindet sich die Flüssigkeit der Masse  $m_1$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c_1$  bei der Temperatur  $T_1$  (Abb. 4). Wird die Probe der Masse  $m_2$ , der Temperatur  $T_2 \neq T_1$  und der unbekanntes spezifischen Wärmekapazität  $c_2$  in das Kalorimeter eingetaucht, so stellt

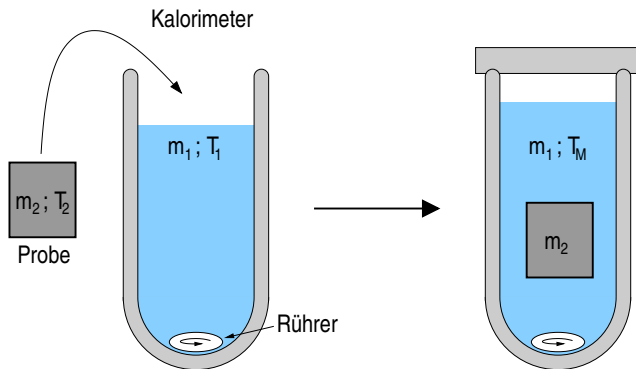


Abbildung 4: Bestimmung der Wärmekapazität einer Probe ( $T_2$ ) durch Eintauchen in die Kalorimeterflüssigkeit ( $T_1$ ) und Messung der sich einstellenden Mischtemperatur  $T_M$ :  $T_1 < T_M < T_2$ , falls  $T_1 < T_2$ , und  $T_1 > T_M > T_2$ , falls  $T_1 > T_2$ .

sich nach endlicher Zeit die Mischtemperatur  $T_M$  ein, deren Wert von den Wärmekapazitäten der Teilsysteme abhängt. Nach Gl. (2) gilt

$$\Delta E_1 = m_1 c_1 (T_M - T_1) + C_G (T_M - T_1) \quad (13)$$

$$\Delta E_2 = m_2 c_2 (T_2 - T_M) \quad (14)$$

Da es sich um ein abgeschlossenes System handelt, muss nach dem Energieerhaltungssatz die vom 1. Teilsystem aufgenommene oder abgegebene Energie gleich der vom 2. Teilsystem abgegebenen oder aufgenommenen Energie sein ( $\Delta E_1 = \Delta E_2$ ). Aus Gln. (13) und (14) folgt

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

Auflösen nach der spezifischen Wärmekapazität der Probe ergibt

$$c_2 = \frac{(m_1 c_1 + C_G)(T_M - T_1)}{m_2 (T_2 - T_M)}. \quad (15)$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass die Wärmekapazitäten der Flüssigkeit  $c_1$  und des Gefäßes  $C_G$  bekannt sind.

### II.3. Wasserwert des Kalorimeters

Führt man dem Wasser im Kalorimeter Wärme zu, so überträgt man immer einen Teil der Energie an das Kalorimetergefäß selbst, denn dieses hat eine bestimmte Wärmekapazität  $C_G$ . Um diesen Anteil rechnerisch zu berücksichtigen, ist es praktisch, an Stelle der Wärmekapazität des Gefäßes seinen *Wasserwert*  $m_W$  anzugeben. Dabei handelt es sich um die Wassermasse, die dieselbe Wärmekapazität wie das Gefäß besitzt:

$$C_G = c_W \cdot m_W. \quad (16)$$

Beim wassergefüllten Kalorimeter zählt man in den späteren Berechnungen zur tatsächlichen Masse des Wassers einfach die scheinbare Wassermasse  $m_W$  hinzu.

Zur Bestimmung des Wasserwertes in Teilversuch 1 füllt man das Kalorimeter mit Wasser der Masse  $m_1$  und misst die Temperatur  $T_1$  des Systems. Dann schüttet man eine zweite Wassermenge  $m_2$  mit der Temperatur  $T_2 > T_1$  hinzu und bestimmt die sich im Kalorimeter einstellende Mischtemperatur  $T_M$ . In diesem abgeschlossenen System gilt nach dem Energieerhaltungssatz

$$c_W (m_1 + m_W) (T_M - T_1) = c_W m_2 (T_2 - T_M).$$

Die vom Kalorimeter mit der fiktiven Masse  $m_W$  und der Wassermenge  $m_1$  aufgenommene Wärmeenergie ist gleich derjenigen, die die zweite Wassermenge  $m_2$  mit der höheren Temperatur abgibt. In dieser Gleichung ist nur der Wasserwert  $m_W$  unbekannt, die spezifische Wärmekapazität  $c_W$  von Wasser tritt auf beiden Seiten identisch als Faktor auf und lässt sich kürzen. Es folgt

$$m_W = m_2 \frac{T_2 - T_M}{T_M - T_1} - m_1. \quad (17)$$

## II.4. Wärmekapazität von Wasser

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität  $c_W$  von Wasser wird der Flüssigkeit gleichmäßig elektrische Energie durch eine Heizung zugeführt. Die elektrische Schaltung dazu ist in Abb. 5 dargestellt. Die von der Heizung pro Zeitintervall  $\Delta t$  abgegebene Joule'sche Wärme errechnet sich gemäß Gl. (12) aus Spannung, Strom und Heizdauer. Diese Wärmemenge ist gleich der vom gesamten Kalorimeter aufgenommenen Energie:

$$U I \Delta t = c_W(m + m_W)\Delta T.$$

Misst man den Temperaturverlauf bei gleichmäßiger Wärmezufuhr, d.h. bei konstantem  $U$  und  $I$ , und trägt  $T$  gegen die Zeit  $t$  graphisch auf, so ergibt sich eine Gerade mit dem Anstieg

$$a = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{U I}{c_W(m + m_W)}. \quad (18)$$

Bis auf  $c_W$  sind in dieser Beziehung alle Größen bekannt. Aus diesem Anstieg lässt sich die spezifische Wärmekapazität von Wasser berechnen (Teilversuch 2).

## II.5. Wärmekapazität von Festkörpern

Mit einem Mischungsexperiment lässt sich auch die Wärmekapazität von Festkörpern bestimmen. An Stel-

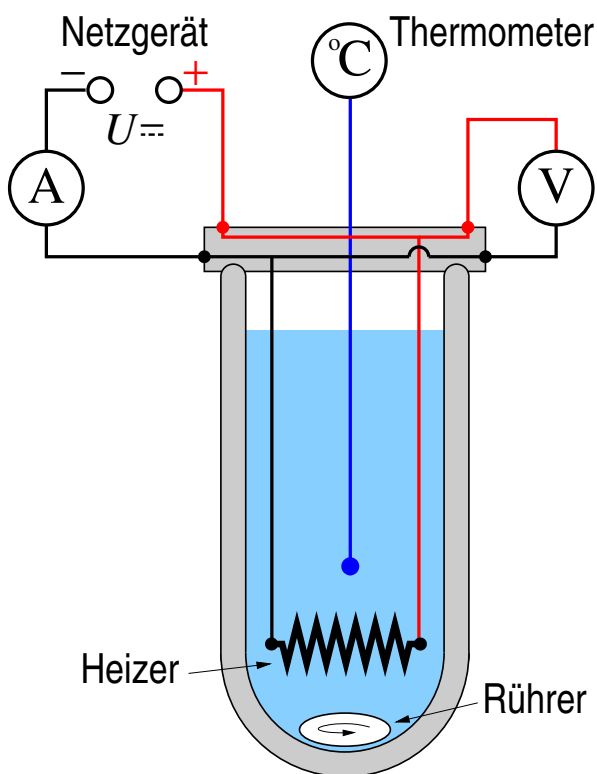


Abbildung 5: Kalorimeter mit Schaltung zur elektrischen Heizung inclusive Amperemeter (A) und Voltmeter (V).

le der zweiten Wassermenge erwärmt man den Festkörper X. Hierfür liefert der Energieerhaltungssatz im Sinne der Gleichheit von abgegebener und aufgenommener Energie ähnlich wie oben:

$$c_X m_X (T_2 - T_M) = c_W (m_1 + m_W) (T_M - T_1). \quad (19)$$

Bis auf die spezifische Wärmekapazität  $c_X$  des jeweiligen Körpers sind hier alle Messgrößen bekannt.

## II.6. Schmelzwärme von Eis

Zur Bestimmung der spezifischen Schmelzwärme  $\lambda$  von Eis wird dieses in das mit Wasser gefüllte Kalorimeter gegeben, dessen Temperatur  $T_1$  ausreicht, um das Eis vollständig zu schmelzen. Man idealisiert den Vorgang durch folgende separate Schritte: Das heiße Wasser gibt zunächst solange Energie an das Eis mit  $T_0 = 0^\circ\text{C}$  ab, bis letzteres ganz geschmolzen ist. Danach gibt es weiter Energie an das Schmelzwasser von  $0^\circ\text{C}$  ab, bis die einheitliche Mischtemperatur  $T_M$  erreicht ist. Mit Gl. (11) gilt nach dem Energieerhaltungssatz

$$c_W m_{\text{Eis}} (T_M - T_0) + \lambda m_{\text{Eis}} = c_W (m_1 + m_W) (T_1 - T_M). \quad (20)$$

## II.7. Aufbau

Abb. 5 zeigt, wie der Kalorimeterflüssigkeit elektrische Wärmeenergie über eine Heizung zugeführt werden kann. Die Heizung wird aus einem externen *Netzgerät* (Abb. 6) gespeist. Zur Bestimmung der elektrischen Energie werden Stromstärke und Spannung gleichzeitig mit *Multimetern* (Abb. 7, links) gemessen.

Zur besseren Durchmischung besitzt das Kalorimeter einen Magnetrührer, dessen Frequenz extern geregelt werden kann. Die Frequenz sollte langsam bis auf etwa 90% des maximalen Werts hochgefahren werden, um ein

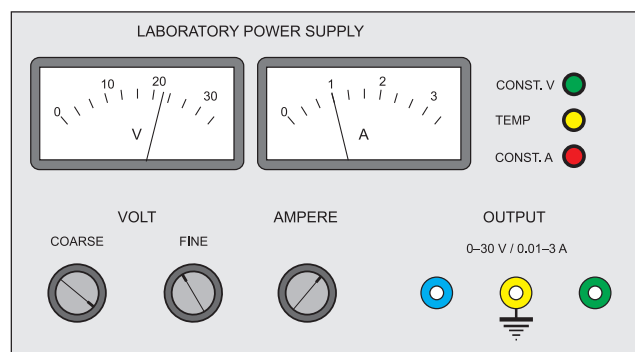


Abbildung 6: Gleichspannungsnetzgerät. Mit dem Netzgerät kann entweder die Spannung oder der Strom geregelt werden. Die beiden linken Drehschalter dienen der Spannungsregelung (Grob- und Feineinstellung), der rechte der Strom-einstellung.

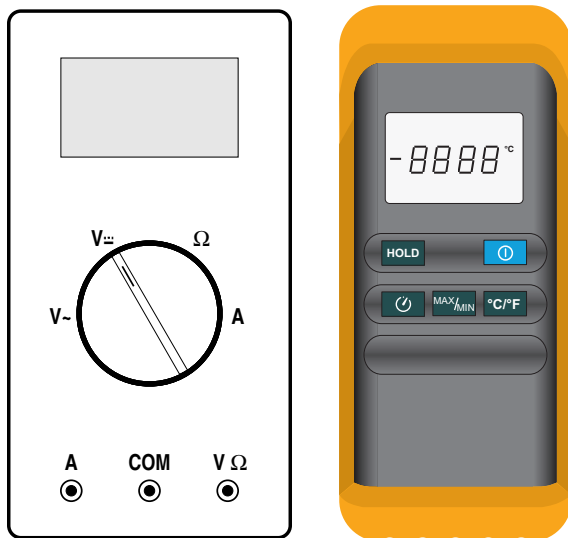


Abbildung 7: Links: *Multimeter (schematisch)*. In die COM-Buchse wird der Minuspol gesteckt. Für den Pluspol sind für Strom- oder Spannungsmessungen verschiedene Buchsen vorgesehen. Sie unterscheiden sich durch die Kennzeichnung A (oder z.B. auch  $\mu A$ ) bzw. V  $\Omega$ . Mit dem Drehschalter wird der gewünschte Messbereich gewählt: Wechselspannung, Gleichspannung, Strom (ggf. Wechsel- oder Gleichstrom). Die Einstellung sollte größtmögliche Genauigkeit gewährleisten. Bei manchen Geräten ergibt sich die Einheit des angezeigten Wertes aus dem eingestellten Messbereich. Die Messungenauigkeiten der Geräte werden vom Betreuer angegeben.

Rechts: *Elektronisches Thermometer mit eingebauter Stoppuhr*. Der Thermoelement-Messfühler wird an der Kopfseite angeschlossen (auf richtige Anschlussweise achten).

„Hängenbleiben“ des Rührers zu vermeiden<sup>2</sup>. Das ordnungsgerechte Drehen des Rührers sollte während der Messungen regelmäßig überprüft werden.

Die Messungenauigkeit des *Thermometers* beträgt grob 0,3 K. Sein *Temperaturfühler* ist ein *Thermoelement* (Abb. 8). Wegen der geringen Wärmekapazität (kur-

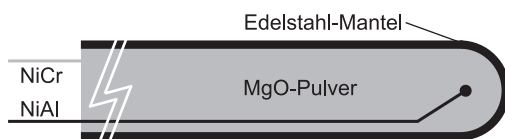


Abbildung 8: *Thermoelement-Messfühler*. Das *Thermoelement* besteht aus zwei metallischen Drähten (NiCr und NiAl). Am *Thermoelement* entsteht eine Spannung, wenn die Temperatur der Kontaktstelle von der der Drahtenden verschieden ist.

<sup>2</sup> Während bei den Teilversuchen aus „FLU“ zur Viskosität Turbulenzen verhindert werden sollten, um ausschließlich laminare Strömungen zu betrachten, sind hier im Kalorimeter und im Temperierbad turbulente Strömungen erwünscht. Die Verwirbelungen gewährleisten nämlich eine Durchmischung der Wasserschichten und damit einen zügigen Temperatureausgleich.

ze Ansprechzeit) des Fühlers können mit ihm schnelle Temperaturänderungen gemessen werden.

Im *Temperierbad* (Abb. 9) 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 turbulent 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 merklich abgesunken ist usw.

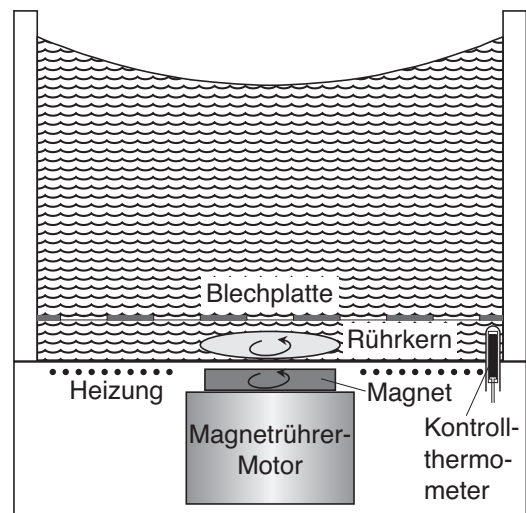


Abbildung 9: *Temperierbad mit Magnetrührer*. Als *Temperierflüssigkeit* wird ausschließlich vollentsalztes Wasser verwendet.

### III. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

#### 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 konstant geblieben sein.

#### III.1. Kalorimeter

##### Teilversuch

Bestimmen Sie den Wasserwert des Kalorimeters.

### Messgrößen

- Wassermassen  $m_1$  im Kalorimeter und  $m_2$  im Aluminiumtopf vor dem Mischen
- Wassertemperaturen  $T_1$  im Kalorimeter und  $T_2$  im Aluminiumtopf
- Mischtemperatur  $T_M$

### Durchführung

Füllen Sie das Kalorimetergefäß mit ca. 600 g möglichst kaltem Leitungswasser – dies erreichen Sie, wenn Sie das Wasser zunächst eine Weile laufenlassen, auch wenn dies Verschwendung ist. Kontrollieren Sie den Magnetrührer. Notieren Sie die Wassertemperatur, sobald sie konstant bleibt.

Das Temperierbad darf niemals mit Leitungswasser befüllt werden!

- Füllen Sie ca. 200 g warmes Wasser (etwa 60°C, genau abgewogen!) aus dem Temperierbad in den Aluminiumtopf. Kontrollieren Sie die Wassertemperatur im Topf im Bad, bis sie konstant bleibt. Mischen Sie beide Wassermassen im Kalorimeter. Erst wenn sich die Temperatur nicht mehr merklich ändert, ist die Mischtemperatur erreicht.

Berechnen Sie direkt am Arbeitsplatz den Wasserwert  $m_W$  anhand von Gl. (17). Liegt Ihr Wert nicht zwischen 0 g und 100 g, sollten Sie die Messung wiederholen.

### III.2. Spezifische Wärmekapazität von Wasser

#### Teilversuch

Bestimmen Sie die spezifische Wärmekapazität von Wasser.

#### Messgrößen

- Wassermasse  $m$  im Kalorimeter
- Messreihe: Wassertemperatur  $T$  im Kalorimeter in Abhängigkeit von der Zeit  $t$
- Stromstärke  $I$
- Spannung  $U$

#### Durchführung

Verwenden Sie ca. 600 g kaltes Leitungswasser im Kalorimeter.

- Bauen Sie die Schaltung nach Abb. 5 auf. Bei den Multimetern sind verschiedene Buchsen für Strom- und Spannungsmessung vorgesehen. Das Amperemeter wird für die Messung eines Gleichstromes im Amperebereich eingestellt (Abb. 7), das Voltmeter für die Messung einer Gleichspannung im Bereich einiger Volt.
- Stellen Sie die Heizleistung folgendermaßen auf knapp 30 Watt ein: Das Netzgerät (Abb. 6) einschalten, Spannung zunächst auf ca. 17 V einstellen. Dann mit dem Strom durch Drehen am Strombegrenzungsknopf auf ca. 1,7 A regeln.

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

- Stecker aus den Buchsen des Netzgerätes ziehen, dieses aber eingeschaltet lassen. So heizen Sie das Kalorimeterwasser noch nicht auf, die Stabilisierung des Netzgerätes bleibt jedoch erhalten. Beobachten Sie die Wassertemperatur einige Minuten lang, bis ein konstanter Wert erreicht ist.

Schließen Sie nun wieder den Stromkreis an den Buchsen des Netzgerätes, und lassen Sie ab diesem Moment die Stoppuhr laufen – das Thermometer hat eine Stoppfunktion. Notieren Sie 12 Minuten lang jede Minute die Temperatur und schließlich die Endtemperatur nach dem Ausschalten des Netzgerätes.

### III.3. Spezifische Wärmekapazität von Metallen

#### Teilversuch

Bestimmen Sie die spezifische Wärmekapazität der Metalle Aluminium und Blei.

#### Messgrößen

- Massen  $m_{Al}$  und  $m_{Pb}$  der Probekörper
- Wassermasse  $m_1$  im Kalorimeter (zweimal)
- Anfangstemperatur  $T_1$  des Wassers im Kalorimeter (zweimal)
- Temperatur  $T_2$  des jeweiligen Probekörpers im Temperierbad
- Mischtemperatur  $T_M$  (zweimal)

#### Durchführung

Bestimmen Sie jeweils die Masse der beiden Probekörper im trockenen Zustand. Stellen Sie das Temperierbad auf ca. 80°C ein, und tauchen Sie beide Probekörper ganz in das Bad ein. Wenn die Isttemperatur konstant angezeigt wird, notieren Sie diese.

- Füllen Sie das Kalorimeter mit 800 g kaltem Leitungswasser.
- 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 Mischtemperatur erreicht.

Wiederholen Sie die Prozedur mit dem Pb-Probekörper.

### III.4. Spezifische Schmelzwärme von Eis

#### Teilversuch

Bestimmen Sie die spezifische Schmelzwärme von Eis.



## Messgrößen

- Wassermasse  $m_1$  im Kalorimeter
- Anfangstemperatur  $T_1$  des Kalorimeterwassers
- Eismasse  $m_{\text{Eis}}$
- Eistemperatur  $T_0$
- Mischtemperatur  $T_M$

## Durchführung

Das Kalorimeter sollte zu Anfang mit ca. 400 g Wasser von einer Temperatur über  $50^\circ\text{C}$  gefüllt sein.

- Ca. 200 g Eis im Aluminiumgefäß abwägen. Kontrollieren Sie, ob die Mischung von Eis und Tauwasser die Temperatur  $0^\circ\text{C}$  hat.

Dann das Tauwasser abgießen und die Eismasse auf 0,5 g genau abwägen und in das Kalorimetergefäß mit warmem Wasser schütten.

Rühren, bis das Eis geschmolzen ist und die Mischtemperatur notieren.

## IV. AUSWERTUNG

### IV.1. Kalorimeter

Berechnen Sie auch die Messunsicherheit  $\Delta m_W$  des Wasserwertes. Berücksichtigen Sie dazu lediglich die Messungenauigkeit der Temperatur(en). Die Messunsicherheit kann über 50% betragen, weil Gl. (17) zur Bestimmung des Wasserwertes extrem empfindlich von den Temperaturen abhängt.

### IV.2. Spezifische Wärmekapazität von Wasser

Tragen Sie in einem Diagramm die Temperaturen gegen die Zeiten auf, und legen Sie durch die Punkte eine optimale Gerade.

- Bestimmen Sie nach Gl. (18) aus der Geradensteigung  $a$  die Wärmekapazität von Wasser.

Für die Messunsicherheit der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_W$  berücksichtigen Sie  $\Delta m_W$  und die Steigungen der Grenzgeraden. Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem Literaturwert (Tab. I).

### IV.3. Spezifische Wärmekapazität von Metallen

- Berechnen Sie die spezifischen Wärmekapazitäten  $c_{\text{Al}}$  und  $c_{\text{Pb}}$  nach Gl. (19). Setzen Sie dort den Literaturwert von  $c_W$  ein – nicht den von Ihnen in Teilversuch 2 ermittelten.

Berücksichtigen Sie nur die Messunsicherheit des Wasserwertes zur Berechnung der Unsicherheiten für die

beiden Werte. Vergleichen Sie die Ergebnisse mit den Erwartungen nach Tab. I.

- Berechnen Sie aus den spezifischen die molaren Wärmekapazitäten. Die benötigten molaren Massen finden Sie in Tab. I. Vergleichen Sie diese Ergebnisse mit der theoretischen Erwartung nach der Regel von Dulong-Petit.

## IV.4. Spezifische Schmelzwärme von Eis

Berechnen Sie nach Gl. (20) die spezifische Schmelzwärme des Eises mitsamt Messunsicherheit – wiederum mit Hilfe des Literaturwertes von  $c_W$ . Vergleichen Sie auch dieses Ergebnis mit dem Literaturwert.

## V. ANHANG

### Nachbereitung zu Teilversuch 3

Sie haben im Teilversuch 3 einen Aluminium- und einen Bleikörper – jeweils mit gleichem Volumen – auf ca.  $80^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Stellen Sie sich vor, sie würden diese beiden Körper nun auf eine Wachsplatte 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?

Die Antwort auf diese Frage haben Sie mehr oder weniger im Versuch erarbeitet. Werden die beiden gleich heißen Körper auf das Wachs gesetzt, so beginnen sie, an der Kontaktstelle das Wachs zu erhitzen, denn ein heißer Körper überträgt so lange Energie auf einen kalten, bis beide die gleiche Mischtemperatur besitzen. Solange der jeweilige Körper heiß genug ist, wird das Wachs an der Kontaktstelle schmelzen, und damit wird, da die Dichte des Körpers größer als die von Wachs ist, der Körper mehr und mehr in das Wachs einschmelzen. Nun haben Aluminium und Blei sehr unterschiedliche spezifische Wärmekapazitäten, d.h. sie benötigen mehr oder weniger Wärmeenergie für eine bestimmte Temperaturerhöhung. Sie sollten aus Ihrer Auswertung ersehen können, dass die spezifische Wärmekapazität von Aluminium ca. 7 mal so groß ist wie die von Blei. Nimmt man – wie in Teilversuch 3 – zwei gleich große Körper aus Blei und Aluminium, muss man allerdings noch berücksichtigen, dass die Dichte von Blei ca. vier mal höher ist als die von Aluminium (dies können Sie Ihren Messwerten für die Massen der beiden gleich großen Körper entnehmen). Die Wärmeenergie, die der heiße Aluminiumkörper abgeben kann, ist demnach mehr als eineinhalb mal ( $7/4 = 1,75$ ) so groß wie die, die der heiße Bleikörper abgeben kann. Daher wird der Aluminiumkörper über eineinhalb mal soviel Wachs schmelzen können wie der Bleikörper.