

## Versuch Nr.201

# Das Dulong-Petitsche Gesetz<sup>1</sup>

## 1. Problemstellung

Dieses Experiment gibt eine Antwort auf die Frage, ob die oszillatorische Bewegung der Atome (oder Moleküle) eines Festkörpers noch mit klassischen Methoden beschrieben werden kann oder ob eine korrekte Darstellung nur auf der Grundlage der Quantenmechanik möglich ist. Eine Entscheidung ermöglicht die Größe der Molwärme der Festkörper, denn aus der klassischen Theorie lässt sich ableiten, dass sie den universellen Wert  $3R$  ( $R$  = Allgemeine Gaskonstante) besitzt, also material- und temperaturunabhängig ist. Das ist die Aussage des im Titel dieses Experimentes zitierten Gesetzes.

In den folgenden Kapiteln wird die Molwärme zunächst auf der Grundlage der klassischen Theorie berechnet. Anschließend wird eine Quantenbedingung für die Oszillatoren eingeführt und die daraus folgende Änderung der Molwärme angegeben. Sodann wird ein Messverfahren beschrieben - die sogenannte Mischungskalometrie - welches es gestattet, die Molwärme fester Körper zu bestimmen. Aus den erhaltenen Messergebnissen können dann Schlüsse über die Gültigkeit der beiden Modelle gezogen werden.

## 2. Definition der spezifischen Wärmekapazität

Erhöht sich die Temperatur eines Körpers um  $\Delta T$ , ohne dass Arbeit an ihm geleistet wird, so sagt man, der Körper habe eine Wärmemenge  $\Delta Q$  aufgenommen und schreibt

$$(1) \quad \Delta Q = m c \Delta T .$$

Die Proportionalitätskonstante in (1) bezeichnet man als die Wärmekapazität des Körpers. Bezieht man sie auf die Masseneinheit, so nennt man sie die **spezifische Wärmekapazität** des betreffenden Materials, aus dem der Körper besteht. Die Dimension der spezifischen Wärmekapazität ist demnach

$$\dim c = \frac{\text{Wärmemenge}}{\text{Masse} \cdot \text{Temperatur}} .$$

Da aufgrund des Ersten Hauptsatzes der Wärmelehre die Wärmemenge eine Form der Energie darstellt, kann man auch schreiben

$$\dim c = \frac{\text{Energie}}{\text{Masse} \cdot \text{Temperatur}} .$$

Die Maßeinheit der spezifischen Wärmekapazität ist also

$$\frac{\text{Joule}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad 2 .$$

<sup>1</sup> benannt nach Pierre-Louis Dulong 1785-1838 und Alexis-Thérèse Petit 1791-1820

<sup>2</sup> In der Wärmelehre existiert aus historischen Gründen noch eine eigene Energie-Einheit, die Kalorie. Sie ist gleich derjenigen Wärmemenge, die erforderlich ist, um 1g Wasser von 14,5 auf 15,5°C zu erwärmen. Der Umrechnungsfaktor lautet  $1 \text{ cal} = 4,187 \text{ Joule}$  .

Von Bedeutung ist auch der Begriff der Atomwärme oder **Molwärme**  $C$ . Man versteht darunter diejenige Wärmemenge  $dQ$ , die erforderlich ist, um ein Grammatom eines chemischen Elements oder ein Mol eines Stoffes um  $dT$  zu erwärmen. Ihr Wert hängt davon ab, unter welchen Bedingungen die Wärme zu- oder abgeführt wird. Man unterscheidet zum Beispiel zwischen der spezifischen Wärmekapazität bei **konstantem Volumen**  $C_V$  und der spezifischen Wärmekapazität bei **konstantem Druck**  $C_p$ . Es ist also

$$(2) \quad C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V .$$

Aus dem Ersten Hauptsatz der Wärmelehre

$$(3) \quad dU = dQ + dA$$

( $U$  = Innere Energie eines Mols eines Stoffes,  $Q$  = Wärmemenge,  $A$  = Mechanische Arbeit)

kann man dann wegen

$$dA = -p dV = 0$$

folgern, dass

$$(4) \quad C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V$$

ist.

### 3. Die Aussage des Dulong-Petitschen Gesetzes und ihre Begründung durch die klassische Physik

Über den Betrag der Atomwärme  $C_V$  im **festen Aggregatzustand** macht das Dulong-Petitsche Gesetz die Aussage: Die Atomwärme bei konstantem Volumen ist unabhängig vom chemischen Charakter eines Elements und konstant gleich  $3R$  ( $R$  = Allgemeine Gaskonstante). Dieses Ergebnis ist leicht aufgrund der elementaren kinetischen Theorie der Wärme zu verstehen. Sie erklärt alle makroskopischen thermodynamischen Vorgänge durch die regellose mikroskopische Bewegung der Atome oder Moleküle. So ist zum Beispiel die innere Energie  $u$  eines Atoms in einem Gas oder einem Festkörper eine stochastische Funktion der Zeit, die für jedes Atom einen anderen Verlauf hat. Von Interesse ist hier jedoch nur die über einen hinreichend großen Zeitraum gemittelte Innere Energie

$$\langle u \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} u(t) dt .$$

Es zeigt sich, dass  $\langle u \rangle$  nicht mehr von dem speziellen herausgegriffenen Atom abhängt sondern einen allgemein gültigen Wert hat. Er setzt sich insbesondere bei Atomen eines Festkörpers zusammen aus einer mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  und einer mittleren potentiellen Energie  $\langle E_{\text{pot}} \rangle$ , also

$$(5) \quad \langle u \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle + \langle E_{\text{pot}} \rangle .$$

$\langle E_{\text{kin}} \rangle$  und  $\langle E_{\text{pot}} \rangle$  sollen im folgenden für ein Atom, das in einen Festkörper eingebaut ist, berechnet werden. Es ist dort durch Gitterkräfte an eine Gleichgewichtslage gebunden und kann daher nur noch Schwingungen um diesen Punkt ausführen. Translations- und rotatorische Bewegungsfreiheitsgrade existieren nicht. Zur Berechnung der Schwingungsgleichung nimmt man an, dass die rücktreibende Kraft  $F_R$ , die auf das Atom wirkt, proportional zur Auslenkung  $x$  aus seiner Gleichgewichtslage ist (Hooke'sches Gesetz (siehe V102)):

$$(6) \quad F_R = D x \quad .$$

( $D$  = Kraftkonstante, festgelegt durch das Kristallgitter)

Während seiner Bewegung unterliegt das Atom mit der Masse  $m$  außerdem der Trägheitskraft

$$F_T = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad ,$$

sodass die Bewegungsgleichung auf dieser Stufe der Näherung die einfache Gestalt

$$F_T + F_R = m \frac{d^2 x}{dt^2} + D x = 0$$

hat. Das ist aber die Differentialgleichung einer (ungedämpften) harmonischen Schwingung, die bekanntlich die Lösung

$$(7) \quad x(t) = A \cos \frac{2\pi}{\tau} t$$

mit

$$(8) \quad \tau^2 = 4\pi^2 \frac{m}{D}$$

( $A$  = Amplitude,  $\tau$  = Periodendauer der Schwingung)

hat. Die potentielle Energie zum Zeitpunkt  $t$  beträgt dann nach Integration von (6)

$$E_{\text{pot}}(t) = \frac{1}{2} D x^2(t) \quad .$$

Daraus erhält man für die mittlere potentielle Energie nach der Mittelung über die Periodendauer  $\tau$

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{1}{2} D x^2(t) dt = \frac{D A^2}{2\tau} \int_0^{\tau} \cos^2 \frac{2\pi}{\tau} t dt \quad .$$

Wegen

$$\int_0^{2\pi} \cos^2 x dx = \pi$$

folgt weiter:

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = \frac{1}{4} D A^2 \quad .$$

Für die mittlere kinetische Energie des schwingenden Atoms ergibt sich aus (7) und (8)

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} E_{\text{kin}}(t) dt = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{1}{2} m \left( \frac{dx(t)}{dt} \right)^2 dt = \frac{m}{2\tau} A^2 \int_0^{\tau} \left( \frac{2\pi}{\tau} \right)^2 \sin^2 \frac{2\pi}{\tau} t dt .$$

Da ebenfalls auch

$$\int_0^{2\pi} \sin^2 x dx = \pi$$

ist, erhält man schließlich für  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  unter Berücksichtigung von (8)

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{m A^2}{2\tau} \frac{4\pi^2}{\tau^2} \cdot \frac{\tau}{2\pi} \cdot \pi = \frac{1}{4} A^2 D = \langle E_{\text{pot}} \rangle .$$

Die mittlere kinetische und die mittlere potentielle Energie eines (harmonisch) schwingenden Atoms sind also gleich. Damit wird aus (5)

$$(9) \quad \langle u \rangle = 2 \langle E_{\text{kin}} \rangle .$$

Aus der kinetischen Theorie der Wärme kann man weiterhin das sogenannte **Äquipartitionstheorem** ableiten. Es besagt, dass ein Atom im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung bei der absoluten Temperatur  $T$  pro Bewegungsfreiheitsgrad eine mittlere kinetische Energie von  $\frac{1}{2} kT$  besitzt:

$$(10) \quad \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} k T \quad 3.$$

( $k$  = Boltzmannsche Konstante)

Damit beträgt die gesamte Innere Energie eines auf einem Gitterplatz schwingenden Atoms nach (9) und (10)

$$\langle u \rangle = 2 \langle E_{\text{kin}} \rangle = k T .$$

Für ein Mol eines Stoffes mit  $N_L$  Atomen ( $N_L$  = Loschmidtsche Zahl =  $6,02 \cdot 10^{23}$ /Mol) erhält man dann für seine mittlere Innere Energie pro Bewegungsfreiheitsgrad

$$(11) \quad \langle U \rangle = N_L \langle u \rangle = N_L k T = R T .$$

Da ein Atom im Festkörper Schwingungen in 3 aufeinander senkrechten Richtungen ausführen kann, besitzt es 3 Bewegungsfreiheitsgrade. Somit ist

$$(12) \quad \langle U \rangle_{\text{Festkörper}} = 3 \langle U \rangle = 3 R T .$$

Die Atomwärme  $C_V$  hat daher nach (4) und (12) den Dulong-Petitschen Wert von

$$(13) \quad C_V = 3 R .$$

#### 4. Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz

Man beobachtet, dass die Atomwärmen  $C_V$  aller festen chemischen Elemente **bei hoher Temperatur** tatsächlich etwa den Wert  $3 R$  besitzen. Bei den meisten Elementen

---

<sup>3</sup> Näheres hierzu siehe z.B. V202

misst man diesen Wert bereits bei Zimmertemperatur. Lediglich Substanzen mit geringem Atomgewicht wie Bor oder Beryllium erreichen ihn erst bei Temperaturen von mehr als 1000° C. Bei hinreichend tiefen Temperaturen werden jedoch die Atomwärmen aller chemischen Elemente beliebig klein. Das ist eine Erscheinung, die die klassische kinetische Theorie nicht erklären kann. Sie nahm an, dass die atomaren Oszillatoren im Festkörper Energien in beliebig kleinen Beträgen aufnehmen oder abgeben können<sup>4</sup>. Diese bei der Ableitung des Dulong-Petitschen Gesetzes gemachte Annahme steht aber im eklatanten Widerspruch zur Quantentheorie. Sie sagt aus, dass ein Oszillator, der mit der Frequenz  $\omega$  schwingt, seine Gesamtenergie nur in Beträgen

$$(14) \quad \Delta u = n \hbar \omega$$

( $n = 1, 2, 3, \dots$   $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum)

ändern kann. Das hat zur Konsequenz, wie Einstein 1907 gezeigt hat, dass die mittlere Energie  $\langle u_{\text{qu}} \rangle$  der Oszillatoren im Festkörper nicht mehr proportional zu  $T$  ist, sondern in komplizierter Weise von  $T$  abhängt. Zu ihrer Berechnung muss man nun über alle möglichen Energien  $n\hbar\omega$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit  $W$  ihres Auftretens summieren.  $W$  ist bekanntlich durch die Boltzmann-Verteilung festgelegt. Sie sagt aus, dass bei einer großen Zahl von Atomen oder Molekülen, die sich im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur  $T$  befinden, der Bruchteil

$$(15) \quad W(E) dE = \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{kT} dE$$

eine Energie zwischen  $E$  und  $E + dE$  besitzt. Für die mittlere Energie der Oszillatoren folgt daher gemäß der Quantentheorie aus (14) und (15)

$$\langle u_{\text{qu}} \rangle = 0 \cdot \int_0^{\hbar\omega} W(E) dE + \frac{\hbar\omega}{kT} \int_{\hbar\omega}^{2\hbar\omega} e^{-\frac{E}{kT}} dE + \frac{2\hbar\omega}{kT} \int_{2\hbar\omega}^{3\hbar\omega} e^{-\frac{E}{kT}} dE + \dots$$

Nach Ausführung der Integration erhält man

$$(16) \quad \langle u_{\text{qu}} \rangle = \hbar\omega \left( e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} + e^{-\frac{2\hbar\omega}{kT}} + \dots \right).$$

Der Ausdruck in der Klammer von (16) stellt eine geometrische Reihe mit dem Quotienten  $e^{-\hbar\omega/kT}$  dar; daher ist

$$(17) \quad \langle u_{\text{qu}} \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}.$$

Für die mittlere Innere Energie eines Festkörpers pro Mol folgt dann aus (11), (12) und (17)

---

<sup>4</sup> Über die Amplitude  $A$ , die die Energie eines klassischen Oszillators festlegt, brauchte in (7) keine Annahme gemacht zu werden.

$$(18) \quad \langle U_{\text{qu}} \rangle = 3 N_L \langle u_{\text{qu}} \rangle = \frac{3 N_L \hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k T) - 1} \quad 5$$

anstelle des aus der klassischen Theorie folgenden Ausdrucks

$$\langle U_{\text{kl}} \rangle = 3 RT.$$

Aus Gleichung (18) entnimmt man, dass  $\langle U_{\text{qu}} \rangle$  immer kleiner als  $\langle U_{\text{kl}} \rangle$  ist und dass für  $T \rightarrow 0$   $\langle U_{\text{qu}} \rangle$  gegen null strebt. Für  $T \rightarrow \infty$  wird jedoch, wie man aus der Taylor-Entwicklung der Exponentialfunktion  $e^x = 1 + x + \dots$  entnimmt:

$$\langle U_{\text{qu}} \rangle = \frac{3 N_L \hbar \omega}{1 + \hbar \omega / k T + \dots} \approx 3 RT.$$

Für hohe Temperaturen nähert sich  $\langle U_{\text{qu}} \rangle$  somit dem klassischen Wert  $3 RT$  an. Das Dulong-Petitsche Gesetz erscheint hier als Spezialfall eines allgemeineren Zusammenhanges. Es wird genau dann gültig, wenn der quantenhaft verlaufende Energieaustausch der Gitterschwingungen durch eine kontinuierliche Näherung beschrieben werden kann, das heißt, wenn  $kT \gg \hbar\omega$  ist. Da  $\omega \sim 1/\sqrt{m}$  ist (siehe Gl. (8)), wird die klassische Näherung für Elemente mit kleinem Atomgewicht erst bei viel höheren Temperaturen gültig als für Elemente mit hohem Atomgewicht.

Auch Gleichung (18) stellt nur eine Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse in einem Festkörper dar. Statt einer Frequenz  $\omega$  besitzt ein Kristall ein Spektrum von Eigenfrequenzen, das sich praktisch von 0 bis zu einer (endlichen) oberen Grenzfrequenz erstreckt. Das führt zu einer Modifikation von (18), die sich aber nur bei tiefen Temperaturen (d.h.  $T < \hbar\omega/k$ ) bemerkbar macht.

## 5. Messung der spezifischen Wärmekapazität fester Körper mit dem Mischungskalorimeter

Es ist experimentell schwierig, die spezifische Wärmekapazität fester Stoffe bei konstantem Volumen zu messen, da man enorme Drücke aufwenden muss, um die thermische Ausdehnung der Proben bei der Erwärmung zu verhindern. Dagegen treten keine großen messtechnischen Probleme auf, wenn man bei konstantem Druck arbeitet. Um dann jedoch Vergleiche zwischen Theorie und Experiment durchführen zu können, muss der Zusammenhang zwischen  $C_P$  und  $C_V$  bekannt sein. Er lautet

$$(19) \quad C_P - C_V = 9 \alpha^2 \kappa V_0 T \quad .$$

( $\alpha$  = linearer Ausdehnungskoeffizient,  $\kappa$  = Kompressionsmodul =  $V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ ,  $V_0$  = Molvolumen)

Die Messung der spezifischen Wärmekapazität  $c_K$  eines Festkörpers bei  $p = \text{const}$  kann man mit einem Mischungskalorimeter ausführen (siehe Abb.1).

Ein röhrenförmiger Probenkörper der Masse  $m_K$  wird zwischen zwei Heizbacken eingeklemmt, auf die Temperatur  $T_K$  gebracht und in ein Dewar-Gefäß eingetaucht, das mit Wasser der Temperatur  $T_w < T_K$  und der Masse  $m_w$  gefüllt ist. Dadurch wird er sich abkühlen und das ihn umgebende Wasser sowie die Innenwände des Kalorimeters auf

---

<sup>5</sup> falls die Eigenfrequenzen  $\omega$  in allen 3 Raumrichtungen gleich sind.

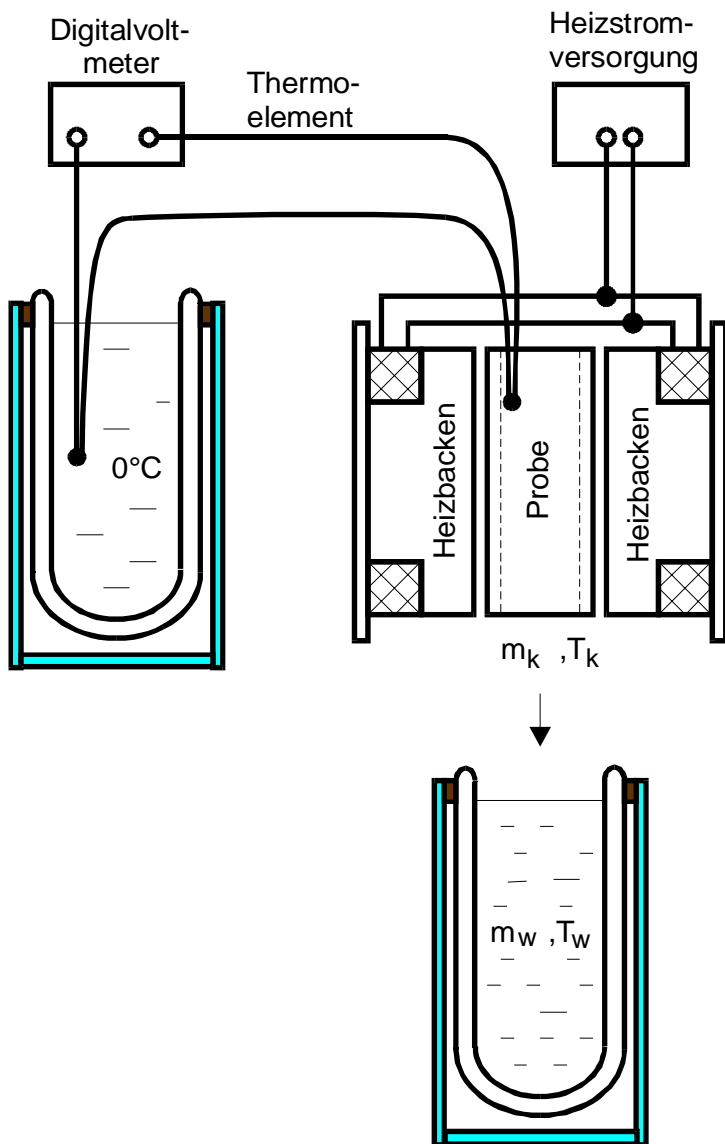


Abb.1: Schematische Darstellung der Messapparatur

die Mischungstemperatur  $T_m$  erwärmen. Bei der Abkühlung von  $T_k$  auf  $T_m$  gibt der Probenkörper die Wärmemenge

$$Q_1 = c_k m_k (T_k - T_m)$$

ab. Das Wasser und die Wände des Kalorimeters nehmen bei der Erwärmung von  $T_w$  auf  $T_m$  die Wärmemenge

$$Q_2 = (c_w m_w + c_g m_g) (T_m - T_w)$$

auf. Hierin bedeuten  $c_w$  die spezifische Wärmekapazität des Wassers und  $c_g m_g$  die Wärmekapazität des Kalorimeters. Wenn man voraussetzen kann, dass nur eine vernachlässigbar kleine Wärmemenge an die Umgebung abgegeben oder von ihr zugeführt wird und dass außerdem das System keine Arbeit leistet, gilt

$$Q_1 = Q_2$$

oder

$$c_k m_k (T_k - T_m) = (c_w m_w + c_g m_g) (T_m - T_w) .$$

Daraus folgt für die gesuchte spezifische Wärmekapazität des Probenmaterials

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w)}{m_k(T_k - T_m)}.$$

Zur Bestimmung von  $c_k$  müssen also die Größen  $c_w$ ,  $c_g m_g$ ,  $m_w$ ,  $m_k$ ,  $T_w$ ,  $T_m$ ,  $T_k$  bekannt sein. Für  $c_w$  kann bei ca. 40°C 4,18 Joule/g•K gesetzt werden. Die Massen lassen sich mit einer Schnellwaage bestimmen, während die Temperaturen im vorliegenden Versuch mit Hilfe eines Thermoelements gemessen werden.

Die Wärmekapazität  $c_g m_g$  des Kalorimeters lässt sich durch eine zusätzliche Messung ermitteln. Hierzu mischt man im Kalorimetergefäß zwei Wassermengen mit den Massen  $m_x$  und  $m_y$  und den unterschiedlichen Temperaturen  $T_x$  und  $T_y$  und misst die sich einstellende Mischungstemperatur  $T_m'$ . Nach den eben gemachten Voraussetzungen gilt hier entsprechend: Die vom heißen Wasser abgegebene Wärmemenge ist gleich der vom kalten Wasser und von den Wänden des Kalorimeters aufgenommenen Wärmemenge, also

$$(c_w m_x + c_g m_g)(T_m' - T_x) = c_w m_y (T_y - T_m')$$

oder

$$(20) \quad c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T_m') - c_w m_x (T_m' - T_x)}{(T_m' - T_x)}.$$

## 6. Aufgabe:

Man messe die spezifischen Wärmekapazitäten  $c_k$  von Graphit und Blei oder Wismut oder Zinn sowie einer weiteren Probe, berechne daraus die Atomwärme  $C_p$  und vergleiche die Ergebnisse mit den Überlegungen in Kapitel 3 und 4. Die Messung an Blei, Zinn oder Wismut führe man mindestens 3x aus, um eine Angabe über die Genauigkeit von  $c_k$  zu erhalten. Bei der Untersuchung von Graphit und einer weiteren Probe wird man sich aus Zeitgründen mit einer Messung begnügen müssen. Bei der Diskussion der Ergebnisse ist die Beziehung (19) zu berücksichtigen. Daten der verwendeten Materialien findet man in der nachstehenden Tabelle.

Material	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	M [g/Mol]	$\alpha$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\kappa$ [10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup> ]
Blei	11,35	207,2	29,0	42
Wismut	9,80	209,0	13,5	32
Zinn	7,28	118,7	27,0	55
Kupfer	8,96	63,5	16,8	136
Aluminium	2,70	27,0	23,5	75
Zink	7,14	65,4	26,0	70
Graphit	2,25	12,0	$\approx 8$	33
Nickel	8,90	58,7	13,3	177
Titan	4,51	47,9	8,3	122

Tabelle: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Probematerialien



## 7. Messtechnische Hinweise

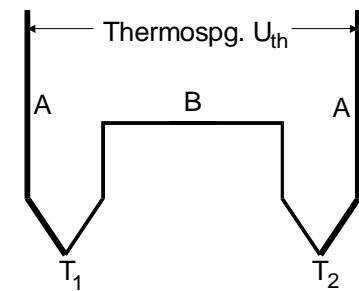


Abb.2: Prinzipieller Aufbau  
eines Thermoelementes

Zur Messung der Temperatur wird hier wegen seiner hohen Einstellgeschwindigkeit ein Thermoelement eingesetzt. Es besteht aus zwei Metallen, die sich hinsichtlich der Austrittsarbeit der Elektronen (siehe V504) unterscheiden. Sie werden, wie in Abb.2 dargestellt, an zwei Stellen miteinander in Berührung gebracht.

An der Berührungsstelle wandern im zeitlichen Mittel Elektronen von dem Metall mit der niedrigen in das mit höherer Austrittsarbeit und zwar solange, bis das durch die Ladungsverschiebung entstehende Potential die Elektronendrift unterbindet. Diese als **Kontaktpotential** bezeichnete Spannung entsteht in der Anordnung gemäß Abb.2 an beiden Berührungsstellen und zwar mit entgegengesetztem Vorzeichen. Daher ist an den Enden der aus dem Metall A bestehenden Drähte keine resultierende Spannung zu beobachten. Erwärmt man nun eine der beiden Kontaktstellen, treten Änderungen in der Energie- und Impulsverteilung der Leitungselektronen auf, welche die Elektronendrift beeinflussen und dazu führen, dass sich die Kontaktpotentiale an den beiden Berührungsstellen nicht mehr kompensieren. Man kann jetzt ein als Thermospannung  $U_{th}$  bezeichnetes Potential an den Enden der beiden A-Drähte abgreifen, welches eine Funktion der Temperaturdifferenz  $T_1 - T_2$  zwischen den beiden Berührungsstellen ist<sup>6</sup>.  $U_{th}$  lässt sich in eine Reihe nach Potenzen von  $T_1 - T_2$  entwickeln

$$U_{th} = a_1 (T_2 - T_1) + a_2 (T_2 - T_1)^2 + a_3 (T_2 - T_1)^3 + \dots$$

Bei dem hier benutzten Thermoelement befindet sich eine Kontaktstelle in einem dünnen Stahlrohr, das in geeignete Bohrungen auf der Stirnfläche der Proben gesteckt werden kann, sodass sie die Temperatur der Probe annimmt. Die andere Kontaktstelle wird in Eiswasser getaucht (siehe Abb.1) und hat somit konstant die Temperatur 0°C. Die entstehende Thermospannung kann man mit einem Digitalvoltmeter genau messen. Aus ihr lässt sich gemäß der Interpolationsformel

$$T = 25,157 U_{th} - 0,19 U_{th}^2 \quad (U_{th} \text{ in mV})$$

die vorhandene Temperatur in °C errechnen ( Gültigkeit der Formel:  $0 < T < 100^\circ\text{C}$ ).

Die Masse  $m_w$  des in das Kalorimetergefäß eingefüllten Wassers sollte zwischen 180 und 210g liegen. Die Probe wird zwischen zwei beweglichen Heizbacken elektrisch bis auf eine Temperatur von ca. 100°C aufgeheizt (max. Heizstrom 3A).  $T_k$  wird unmittelbar vor dem Absenken der Probe in das Kalorimetergefäß gemessen. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass ein vollständiger Temperatúrausgleich zwischen Probenkörper und Wasser auftritt. Die Probe muss solange durch Betätigen des Seilzuges (siehe Abb.1) auf- und abbewegt werden, bis keine Temperaturänderung mehr beobachtet werden kann. Man kontrolliere sowohl die Temperatur des Wassers als auch die der Probe. Der

<sup>6</sup> Dieses Phänomen wird als Seebeck-Effekt bezeichnet.

Wärmeaustausch ist abgeschlossen, wenn beide Temperaturen gleich sind. Der Temperaturverlauf kann in Abhängigkeit von der Zeit mit einem an das Digitalvoltmeter angeschlossenen Xt-Schreiber dokumentiert werden.

Da die Wärmekapazität des Kalorimeters von seiner Füllhöhe abhängt, ist bei der Bestimmung von  $c_g m_g$  etwa die gleiche Füllhöhe einzuhalten, wie sie bei den  $c$ -Bestimmungen benutzt wird. Wichtig ist bei dieser Messung, dass die Innenwandtemperatur des Dewargefäßes und die Wassertemperatur  $T_x$  übereinstimmen. Zu diesem Zwecke füllt man das Kalorimeter etwa randvoll mit destilliertem Wasser von der Temperatur  $T_x$ , rührt ein wenig um und lässt das Gefäß ca. 1 Minute stehen, damit der Temperatureausgleich stattfinden kann. Sodann gießt man ca. die Hälfte des Wassers in ein Becherglas ab und bestimmt anschließend die Masse  $m_x$  des im Kalorimeter verbliebenen Wassers. Das Wasser im Becherglas wird nun auf eine einheitliche Temperatur  $T_y$  erwärmt und in das Dewargefäß zurückgegossen. Nach sorgfältigem Umrühren bestimmt man die Mischungstemperatur  $T_m'$  und schließlich die Gesamtmasse  $m_x + m_y$ . Aus  $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_m'$ ,  $m_x$  und  $m_y$  lässt sich dann gemäß (20) die Wärmekapazität  $c_g m_g$  errechnen.

## 8.Literatur

- A. Beiser; Atome, Moleküle, Festkörper; Vieweg & Sohn 1983
- C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag