

Inhaltsverzeichnis

4	Thermische Ausdehnung	1
4.1	Allgemeines, Definition	1
4.2	Thermische Ausdehnung von Gasen	2
4.2.1	Das p, V, T -Diagramm der Gase	2
4.2.2	Fugazität eines Gases	4
4.2.3	Meßmethoden	5
4.2.4	Ergebnisse	7
4.3	Thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten	9
4.3.1	Grundsätzliches zur Flüssigkeitsbeschreibung	10
4.3.2	Unmittelbare Meßverfahren	10
4.3.3	Mittelbare Meßmethoden	11
4.3.4	Auftriebsmethoden	12
4.3.5	Magnetisches Densimeter	14
4.3.6	Metall-Dilatometer	19
4.3.7	Dichtemessung mit dem Röntgen-Dilatometer	22
4.3.8	Thermische Ausdehnung tiefsiedender Flüssigkeiten	23
4.3.9	Verschiedene Methoden; Ergebnisse	29
4.4	Thermische Ausdehnung des Festkörpers	32
4.4.1	Allgemeines	32
4.4.2	Thermische Ausdehnung und Gitterstruktur	34
4.4.3	Anwendung auf normalleitende Metalle	37
4.4.4	Supraleitende Metalle und Verbindungen	38
4.4.5	Feste Edelgase	39
4.4.6	Ausdehnungskoeffizient an Phasenübergängen	41
4.5	Meßverfahren für die thermische Längsausdehnung	41
4.5.1	Direkte mechanische und optische Verfahren	43
4.5.2	Dilatometer mit mechanischer und optischer Übersetzung	48
4.5.3	Widerstands- und induktive Dilatometer	52
4.5.4	Kapazitive Methoden	56
4.5.5	Interferometrische Methoden	62
4.5.6	Röntgenografische Bestimmung von Gitterkonstanten	72
4.5.6.1	Allgemeines	72
4.5.6.2	Kameras	73
4.5.6.3	Indizieren der Röntgenreflexe	76
4.5.6.4	Temperieren der Meßproben I: Tiefe Temperaturen	78
4.5.6.5	Temperieren der Meßproben II: Hohe Temperaturen	80
4.5.7	Direkte Bestimmung des Grüneisen-Parameters	81
4.5.8	Spezielle Methoden im Tieftemperaturgebiet	82
4.5.9	Hochtemperaturmethoden	83

4.6	Ergebnisse an Metallen und Legierungen	85
4.6.1	Allgemeines	85
4.6.2	Alkalimetalle	85
4.6.3	Metalle	86
4.6.4	Legierungen	90
4.6.5	Supraleiter	94
4.6.6	Magnetische Metalle	95
4.7	Ergebnisse an Dielektrika und festen Gasen	96
4.7.1	Experimentelles	96
4.7.2	Ionenkristalle	96
4.7.3	Halbleiter	98
4.7.4	Magnetische Isolatoren	100
4.7.5	Feste Gase	101
4.7.6	Grüneisen-Parameter; Vergleich mit der Theorie	104
4.8	Thermische Ausdehnung von Gläsern und Polymeren	106
4.8.1	Experimentelles	106
4.8.2	Gläser und keramische Stoffe	106
4.8.3	Polymere	108
4.8.4	Verbundkunststoffe	110
4.8.5	Grüneisen-Parameter von Gläsern	113
	Literatur zu Kapitel 4	113
5	Kalorimetrie	119
5.1	Aufgaben, Grundbegriffe	119
5.1.1	Grundsätzliches	119
5.1.2	Kalorische Größen	120
5.1.3	Differenz zwischen c_p und c_v	121
5.1.4	Spezifische Wärmekapazität bei Phasenänderung	122
5.1.5	Einheit der spezifischen Wärmekapazität	124
5.2	Kalorimetrische Meßverfahren	125
5.2.1	Grundsätzliches	125
5.2.1.1	Adiabatische Kalorimeter	125
5.2.1.2	Temperaturgleichgewicht	126
5.2.1.3	Dynamische Kalorimeter	127
5.2.1.4	Thermometer	129
5.2.1.5	Isotherme Kalorimeter	130
5.2.1.6	Differentialkalorimeter	131
5.2.1.7	Nichtstationäre Methoden	132
5.2.1.8	Methoden der Wärmezufuhr	133
5.2.1.9	Auswertung, Programmsteuerung und Automatisierung von Kalorimetern	135
5.2.1.10	Kalorimetrische Energiebestimmung	137
5.2.2	Mischungskalorimeter	137
5.2.2.1	Grundsätzliches	137
5.2.2.2	Flüssigkeitskalorimeter	138
5.2.2.3	Metallkalorimeter	139
5.2.3	Strömungskalorimeter	143
5.2.3.1	Grundlagen	143
5.2.3.2	Callendar-Kalorimeter	143
5.2.3.3	Gegenstromkalorimeter	145
5.2.3.4	Staurohrkalorimeter	146
5.2.3.5	Strömungskalorimeter für die Messung von Mischungs- und Reaktionswärmen	148
5.2.4	Isotherme Kalorimeter	149
5.2.4.1	Kompensationskalorimeter	149

5.2.4.2	Eiskalorimeter nach Bunsen	151
5.2.4.3	Andere Schmelzkalorimeter	153
5.2.4.4	Verdampfungskalorimeter	154
5.2.4.5	Kondensationskalorimeter	157
5.2.4.6	Andere isotherme Kalorimeter	158
5.2.5	Adiabatische Kalorimeter	160
5.2.5.1	Aufbau und Theorie des adiabatischen Kalorimeters	160
5.2.5.2	Thermischer Schalter	165
5.2.5.3	Kontinuierlich beheiztes Kalorimeter	172
5.2.5.4	Bauarten	175
5.2.5.5	Aufbau von Tieftemperaturkalorimetern	183
5.2.5.6	Adiabatische Differentialkalorimeter	197
5.2.5.7	Thermometrie	203
5.2.5.8	Probenbeheizung	204
5.2.5.9	Spezifische Wärmekapazität von Heizdrähten und Klebern	208
5.2.5.10	Automatisierte adiabatische Kalorimeter	211
5.2.6	Dynamische Methoden I	213
5.2.6.1	Theorie des Relaxationskalorimeters	214
5.2.6.2	Ausführungsbeispiele	216
5.2.6.3	Theorie der Kalorimeter mit periodischer Wärmezufuhr	221
5.2.6.4	Ausführungsbeispiele	224
5.2.6.5	Dynamisches Kalorimeter für radioaktive Proben	226
5.2.7	Dynamische Methoden II	228
5.2.7.1	Ausbreitung von Temperaturwellen	228
5.2.7.2	Temperaturwellenmethode	229
5.2.7.3	Ausbreitung eines Wärmeimpulses	230
5.2.7.4	Aufbau der Impulskalorimeter	231
5.2.7.5	Laser-Kalorimetrie	235
5.2.8	Wärmestromkalorimeter	237
5.2.8.1	Theorie des Wärmestromkalorimeters	237
5.2.8.2	Bauformen	239
5.2.8.3	Automatisch messende Wärmestromkalorimeter	242
5.2.8.4	SQUID-Kalorimeter	243
5.2.9	Spezielle kalorimetrische Methoden	245
5.2.9.1	Hochdruckkalorimeter	245
5.2.9.2	Kalorimetrie in starken Magnetfeldern	251
5.2.9.3	Hochtemperaturkalorimeter	251
5.2.9.4	Kalorimetrische Messung der Deformationsarbeit	253
5.2.9.5	Messung der Defektenergie	255
5.2.9.6	Akustische Kalorimetrie	256
5.2.9.7	Kalorimeter mit optischer Anregung	259
5.2.9.8	Messung der spezifischen Wärmekapazität von Lacken	261
5.3	Spezifische Wärmekapazität von Gasen und Dämpfen	261
5.3.1	Allgemeines	261
5.3.2	Klassische Theorie der Molwärme von Gasen	262
5.3.3	Quantentheorie der Molwärme von Gasen	263
5.3.4	Molwärme der Wasserstoffisotope	266
5.3.5	Temperatur- und Druckabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität	267
5.3.6	Zur Messung der spezifischen Wärmekapazität der Gase	268
5.3.7	Bestimmung von c_p aus der Schallgeschwindigkeit	271
5.3.8	Direkte Bestimmung des Verhältnisses c_p/c_v	271
5.3.8.1	Methode von Clément und Desormes	271
5.3.8.2	Messung der adiabatischen Temperaturänderung	272
5.3.8.3	Dynamische Verfahren	272
5.3.8.4	α -Bestimmung aus der Schallgeschwindigkeit	274
5.3.9	Molwärme von Gasen; Ergebnisse	274

5.4	Spezifische Wärmekapazität von Flüssigkeiten	275
5.4.1	Allgemeines	275
5.4.2	Meßverfahren	278
5.4.3	Meßergebnisse	284
5.4.4	Quantenflüssigkeiten I: ^4He	287
5.4.4.1	Zur Theorie des flüssigen ^4He	287
5.4.4.2	Meßergebnisse	289
5.4.4.3	Experimentelles	290
5.4.5	Quantenflüssigkeiten II: ^3He	291
5.4.5.1	Zur Theorie des flüssigen ^3He	291
5.4.5.2	Meßverfahren; Ergebnisse	292
5.4.5.3	Superfluides ^3He	294
5.4.5.4	$^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungen	297
5.4.6	Flüssige Metalle und Salze	298
5.4.7	Molwärme im Zweiphasengebiet einer Flüssigkeit	299
5.5	Spezifische Wärmekapazität von Festkörpern	300
5.5.1	Theorie der Gitterwärme	300
5.5.2	Molwärme kristalliner Nichtleiter	305
5.5.2.1	Feste Edelgase	306
5.5.2.2	Wasserstoff-Isotope; feste Gase	308
5.5.2.3	Kristalline Substanzen	310
5.5.2.4	Halbleiter, Halbmetalle	311
5.5.3	Spezifische Wärmekapazität von Gläsern und Polymeren	313
5.5.4	Spezifische Wärmekapazität von Metallen (Theorie)	317
5.5.5	Zahlenangaben für Metalle und Legierungen	321
5.5.6	Supraleiter	326
5.5.6.1	Theorie	326
5.5.6.2	Atomwärme supraleitender Elemente	328
5.5.6.3	Spezifische Wärmekapazität von Typ II-Supraleitern	331
5.5.6.4	Ein- und zweidimensionale Supraleiter	334
5.5.7	Magnetische Substanzen	335
5.5.7.1	Thermodynamik magnetischer Stoffe	335
5.5.7.2	Ferromagnetische Elemente	337
5.5.7.3	Seltene Erdmetalle und ihre Verbindungen	339
5.5.7.4	Verdünnte magnetische Legierungen	340
5.5.7.5	Ferrite, antiferromagnetische Stoffe	342
5.5.7.6	Paramagnetische Substanzen	346
5.5.8	Molwärme ferroelektrischer und pyroelektrischer Stoffe	347
5.5.9	Wärmekapazität von Schichtstrukturen und Metallhydriden	347
5.5.9.1	Schichtstrukturen	348
5.5.9.2	Metall-Hydride	349
5.6	Ergebnisse bei hohen Temperaturen und Drücken	349
5.6.1	Wärmekapazität bei hohen Temperaturen	351
5.6.2	Wärmekapazität bei hohen Drücken	354
5.6.3	Kalorimetrische Messung der Teilchen- und Gammastrahlung	354
5.6.4	Atomwärme radioaktiver Elemente und Verbindungen	355
5.6.5	Wärmeübertragungskalorimeter	356
5.7	Messung von Wärmetönungen	357
5.7.1	Schmelz-, Verdampfungs- und Sublimationswärme	361
5.7.2	Messung der Mischungs- und Lösungswärmen	361
5.7.2.1	Allgemeines	362
5.7.2.2	Messung der Mischungswärme	363
5.7.2.3	Mischungswärme binärer Flüssigkeitsgemische	363
5.7.2.4	Begriff der Lösungswärme	365
5.7.2.5	Messung der Lösungswärme	369
5.7.2.6	Meßergebnisse	369

5.7.3	Messung von Reaktions- und Bildungswärme	370
5.7.4	Verbrennungswärme	372
5.7.5	Umwandlungswärme	375
5.7.6	Fehlordnungs- und Verformungsenergie	379
5.7.7	Sorptionswärme	381
	Literatur zu Kapitel 5	383
6	Heterogene Einstoffsysteme	396
6.1	Thermische Zustandsgleichung I: Theorie	396
6.1.1	Allgemeines	396
6.1.2	Ideales Gas	397
6.1.3	Zustandsgleichung von Van der Waals	400
6.1.4	Gesetz der korrespondierenden Zustände	403
6.1.5	Weitere Zustandsgleichungen	404
6.1.6	Gleichung von Kamerlingh Onnes	406
6.1.7	Das Quantenverhalten komprimierter Gase	407
6.2	p, V, T -Messung	409
6.2.1	Grundsätzliches	409
6.2.2	$(p, T)_T$ -Messung	410
6.2.3	Kompressibilität und zweiter Virialkoeffizient von Gasen	413
6.2.4	Akustische Messung der Kompressibilität	417
6.2.5	Verfahren zur Dichtemessung	418
6.2.6	Kritischer Punkt	422
6.3	Thermische Zustandsgleichung II: Ergebnisse	424
6.3.1	Thermische Zustandsdiagramme	424
6.3.2	Realfaktor und kritische Zustandsgrößen	427
6.3.3	Virialdarstellung	430
6.3.4	Edelgase	432
6.3.5	Technische Gase	433
6.3.6	Organische Gase, Kältemittel	436
6.4	Kalorische Zustandsdiagramme und -tafeln	438
6.4.1	Bestimmung der kalorischen Zustandsgrößen	439
6.4.2	T, s -Diagramm	440
6.4.3	Zustandstafeln	446
6.4.4	h, T - und h, s -Diagramm	447
6.4.5	h, p - und $\log p, h$ -Diagramm	447
6.4.6	Exergie-Diagramm	450
6.5	Phasengleichgewicht I: Flüssig-dampfförmig	451
6.5.1	Phasengleichgewicht; Phasenregel	451
6.5.2	Theoretische Betrachtungen	453
6.5.3	Methoden der Dampfdruckmessung	454
6.5.4	Messung der Verdampfungswärme	459
6.5.4.1	Kalorimetrische Verfahren	459
6.5.4.2	Nichtkalorimetrisches Verfahren	461
6.5.4.3	Kondensationsmethode	462
6.5.5	Ergebnisse I: Anorganische Stoffe; Allgemeines	462
6.5.6	Ergebnisse II: Kryogene Gase	465
6.5.7	Ergebnisse III: Kältemittel; organische Gase	470
6.5.8	Dichte der flüssigen und dampfförmigen Phasen	471
6.6	Phasengleichgewicht II: Fest-flüssig	472
6.6.1	Grundsätzliches; Simon-Gleichung	472
6.6.2	Messung der Schmelztemperatur	473
6.6.3	Bestimmung der Schmelzwärme	475

6.6.4	Das Schmelzen von festem H_2 und He	477
6.6.5	Flüssige Metalle	480
6.6.6	Ergebnisse	481
6.7	Phasengleichgewicht III: Fest-gasförmig	482
6.7.1	Gleichung der Sublimationskurve	482
6.7.2	Meßverfahren	484
6.7.3	Ergebnisse	486
6.8	Polymorphe Umwandlungen; Selbstdiffusion	487
6.8.1	Allgemeines	487
6.8.2	Heteromorphe Umwandlungen	488
6.8.3	Experimentelle Verfahren	489
6.8.4	Fotoakustischer Effekt	489
6.8.5	Selbstdiffusion	490
6.8.6	Ergebnisse	491
6.9	Joule-Thomson-Effekt	492
6.9.1	Elementarer Joule-Thomson-Effekt	492
6.9.2	Isothermer Drossелеffekt	495
6.9.3	Abkühlung verdichteter Gase durch innere und äußere Arbeit	495
6.9.4	Integraler Joule-Thomson-Effekt	496
6.9.5	Messung des Joule-Thomson-Effekts	498
6.9.6	Ergebnisse	502
6.9.7	Zustandsdiagramme kondensierter Gase	509
	Literatur zu Kapitel 6	512
	Sachverzeichnis	518

Inhaltsübersicht der weiteren Bände

Band I: Temperaturmessung

Grundlagen der Thermometrie
 Praktische Temperaturmessung
 Messung tiefer Temperaturen

Band III: Wärmeübertragung, Mehrstoffsyste

Wärmeleitfähigkeit
 Wärmeübertragung
 Mehrstoffsyste
 Arbeits- und Kälteprozesse

Band IV: Tiefe und hohe Temperaturen

Erzeugung tiefer Temperaturen
 Tiefste Temperaturen
 Experimentelle Technik bei tiefen Temperaturen
 Erzeugung hoher Temperaturen