

Versuch 1:

Molare Wärmekapazität von Festkörpern

Durchführende: Isaac Maksso, Julia Stachowiak
Assistent: Christoph
Versuchsdatum: 3.11.2016
Datum der ersten Abgabe: 10.11.2016
Datum der zweite Abgabe: 24.11.2016

Tabelle 1: Ergebnisse des Versuchs.

| Probe | $\langle \Theta_D \rangle$ [K] | $\langle \Theta_{D,Lit.} \rangle$ [K] |
|---------|--------------------------------|---------------------------------------|
| Graphit | 1326 ± 4 | 1725 |
| Zink | 317* | 345 |
| Kupfer | 552* | 308 |

* korrigierter Mittelwerte (siehe Diskussion).

Inhaltsverzeichnis

1 Experimentelles

1.1 Experimenteller Aufbau

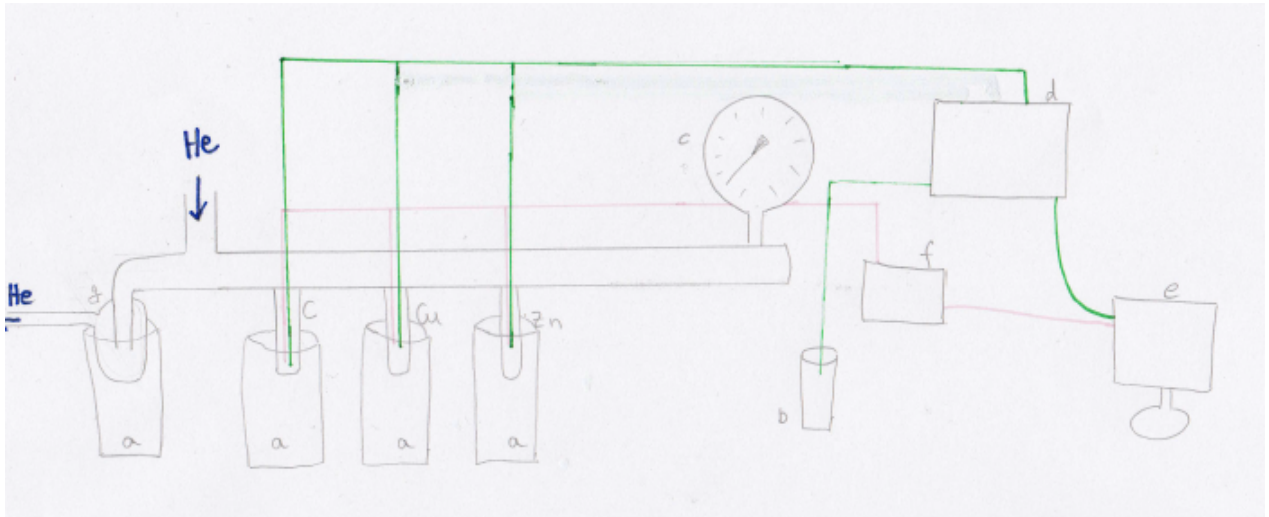


Abbildung 1: Versuchsaufbau.

- a) Dewergefäß
- b) Vergleichstemperaturbad ($T_{Soll} = 273,15 \text{ K}$)
- c) Druckanzeige
- d) Thermoelement
- e) PC mit Labview
- f) Heizsteuerung
- g) Gasauffang

1.2 Durchführung

Die Messung erfolgte für jeden Stoff bei Zimmertemperatur, in einem Stickstoffbad und in einem Stickstoff/Ethanolbad und einem Heizstrom von 750 mA. Zur Einstellung einer festen Temperatur wurde Helium durch die Apparatur geleitet und anschließend mittels Vakuum wieder abgezogen, um die Proben thermisch zu isolieren. Die Messung war in Vorlaufphase (60 s), Heizphase (20 s) und Endphase (200 s) unterteilt. Während der Heizphase wurde ein Heizstrom (750 mA) zugeführt und die auftretende Thermospannung inklusive Änderung (Fehler) mittels eines Thermoelements notiert. Die Temperatur wurde mit einem Eisbad als Referenz mit dem Programm "Labview" aufgezeichnet.

2 Auswertung

2.1 Messergebnisse

In der Tabelle 1 sind die Messergebnisse der Heizspannung sowie der Temperaturdifferenz dargestellt.

Tabelle 2: Messergebnisse des Versuchs.

| | RT | | N ₂ /EtOH | | N ₂ | |
|---------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| | $\Delta T / \text{K}$ | U / V | $\Delta T / \text{K}$ | U / V | $\Delta T / \text{K}$ | U / V |
| Graphit | 4 | $3,22 \pm 0,01$ | 4,1 | $3,20 \pm 0,03$ | 4,6 | $3,16 \pm 0,05$ |
| Kupfer | 1,2 | $3,72 \pm 0,02$ | 1 | $3,68 \pm 0,01$ | 0,8 | $3,61 \pm 0,03$ |
| Zink | 1,4 | $3,61 \pm 0,02$ | 1 | $3,53 \pm 0,04$ | 0,8 | $3,53 \pm 0,09$ |

2.2 Bestimmung von f

Die experimentell ermittelte molare Wärmekapazität bei konstantem Druck errechnet sich folgendermaßen:

$$c_{m,p} = \frac{UI\Delta t}{n\Delta T} \quad (1)$$

Hierbei wurde ein Heizstrom I von 750 mA und eine Heizzeit Δt von 20 s eingestellt. Die Auswertungsergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 3: Ergebnisse für $c_P^{\text{Exp.}}$.

| Probe | Spannungsabfall [V] | ΔT [K] | Stoffmenge [mol] | $c_P^{\text{Exp.}} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right]$ |
|---------|---------------------|----------------|------------------|---|
| Graphit | 3,22 | 4 | 2,67 | 4,52 |
| Kupfer | 3,72 | 1,2 | 0,900 | 51,7 |
| Zink | 3,61 | 1,4 | 0,692 | 55,9 |

Der Korrekturfaktor f ergibt sich aus dem Verhältnis von $c_P^{\text{Lit.}}$ und $c_P^{\text{Exp.}}$. Die Korrekturfaktoren für Graphit, Kupfer und Zink sind in Tabelle 3 dargestellt.

$$f = \frac{c_P^{\text{Lit.}}}{c_P^{\text{Exp.}}} \quad (2)$$

Tabelle 4: Ergebnisse für f .

| Probe | $c_P^{\text{Lit.}} [\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}]$ | f |
|---------|--|-------|
| Graphit | 8,517 | 1,88 |
| Kupfer | 24,47 | 0,474 |
| Zink | 25,330 | 0,453 |

Die Messgrößen des Spannungsabfalls, Heizstroms und der Temperatur sind fehlerbehaftet. Es wurde eine Gaussische Fehlerfortpflanzung aufgestellt um $\Delta c_P^{\text{Exp.}}$, Δf und Δc_P^{Neu} zu bestimmen:

$$\Delta c_P^{\text{Exp.}} = \sqrt{\left(\frac{I\Delta t}{n\Delta T} \cdot \Delta U\right)^2 + \left(\frac{U\Delta t}{n\Delta T} \cdot \Delta I\right)^2 + \left(-\frac{I\Delta t}{n\Delta T^2} \cdot \Delta\Delta T\right)^2} \quad (3)$$

$$\Delta c_P^{\text{Exp.}}(\text{Graphit bei ZT}) = \left(\left(\frac{750 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 20 \text{ s}}{2,67 \text{ mol} \cdot 4 \text{ K}} \cdot 0,01 \text{ V}\right)^2 + \left(\frac{3,22 \text{ V} \cdot 20 \text{ s}}{2,67 \text{ mol} \cdot 4 \text{ K}} \cdot 750 \cdot 10^{-5} \text{ A}\right)^2\right) \quad (4)$$

$$+ \left(\frac{750 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 20 \text{ s}}{2,67 \text{ mol} \cdot (4 \text{ K})^2} \cdot 0,05 \text{ K}\right)^2 \Bigg)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$= 0,46 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (6)$$

Tabelle 5: Ergebnisse für $\Delta c_P^{\text{Exp.}}$.

| Probe | Temperaturbad | $\Delta U [\text{V}]$ | $\Delta c_P^{\text{Exp.}} [\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}]$ |
|---------|--------------------|-----------------------|---|
| Graphit | Zimmertemperatur | 0,01 | 0,46 |
| | Stickstoff | 0,01 | 0,21 |
| | Stickstoff/Ethanol | 0,01 | 0,44 |
| Kupfer | Zimmertemperatur | 0,02 | 5,6 |
| | Stickstoff | 0,01 | 8,9 |
| | Stickstoff/Ethanol | 0,01 | 6,9 |
| Zink | Zimmertemperatur | 0,02 | 5,9 |
| | Stickstoff | 0,01 | 11 |
| | Stickstoff/Ethanol | 0,01 | 8,6 |

Die Ungenauigkeit des Korrekturfaktors Δf ergibt sich ebenfalls aus der Fehlerfortpflanzung.

zung:

$$\Delta f = \sqrt{\left(-\frac{c_P^{\text{Lit.}}}{(c_P^{\text{Exp.}})^2} \cdot \Delta c_P^{\text{Exp.}}\right)^2} \quad (7)$$

$$\Delta f(\text{Graphit}) = \sqrt{\left(-\frac{8,517 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{(4,52 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}})^2} \cdot 0,014 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)^2} \quad (8)$$

$$= 0,006 \quad (9)$$

$$\Delta f(\text{Zink}) = 0,003 \quad (10)$$

$$\Delta f(\text{Kupfer}) = 0,003 \quad (11)$$

$$(12)$$

Δc_P^{Neu} wurde folgendermaßen berechnet:

$$\Delta c_P^{\text{Neu}} = \left| \frac{\partial \Delta c_P^{\text{Neu}}}{\partial c_P^{\text{Exp.}}} \cdot \Delta c_P^{\text{Exp.}} \right| + \left| \frac{\partial \Delta c_P^{\text{Neu}}}{\partial f} \cdot \Delta f \right| \quad (13)$$

$$= |f \cdot \Delta c_P^{\text{Exp.}}| + |c_P^{\text{Exp.}} \cdot \Delta f| \quad (14)$$

Die Ergebnisse der korrigierten Wärmekapazitäten sind in der Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse für Δc_P^{Neu}

| Probe | Temperaturbad | $c_P^{\text{Neu}} [\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}]$ |
|---------|----------------------|---|
| Graphit | RT | $8,5 \pm 0,5$ |
| | N ₂ | $4,0 \pm 0,2$ |
| | N ₂ /EtOH | $8,3 \pm 0,4$ |
| Kupfer | RT | 24 ± 6 |
| | N ₂ | 36 ± 9 |
| | N ₂ /EtOH | 29 ± 5 |
| Zink | RT | $25,3 \pm 5,9$ |
| | N ₂ | $43,3 \pm 11$ |
| | N ₂ /EtOH | $34,7 \pm 8,6$ |

Die berechneten c_P^{Neu} -Werte wurden gegen die Temperatur aufgetragen. Abbildung 2, 3 und 4 zeigen den Kurvenverlauf für Graphit, Kupfer und Zink.

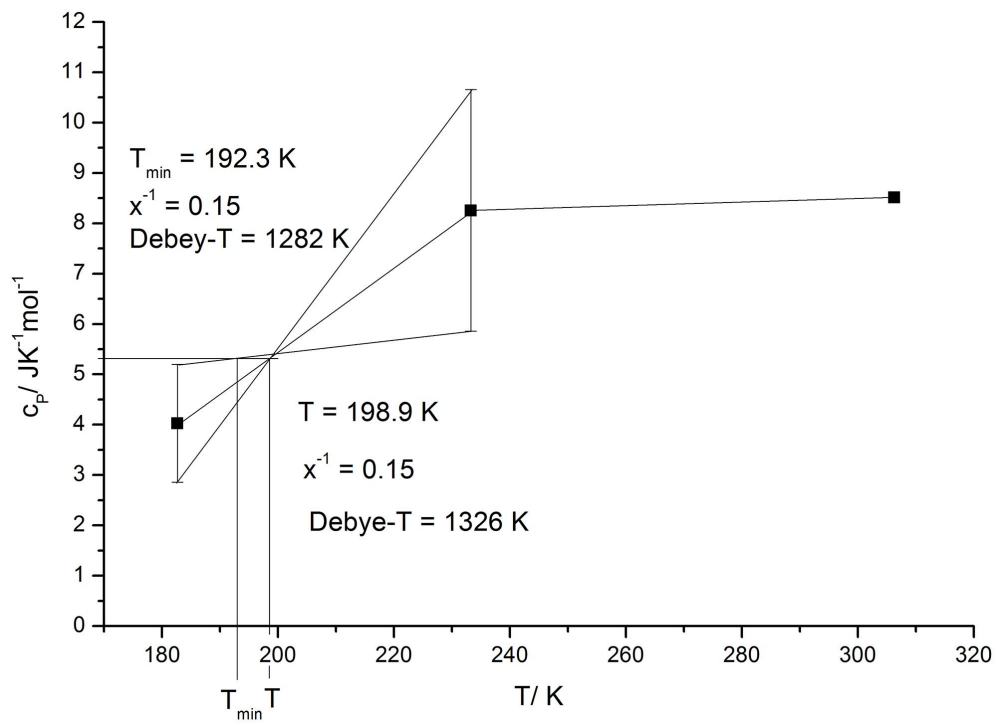


Abbildung 2: $c_p(T)$ Graphit.

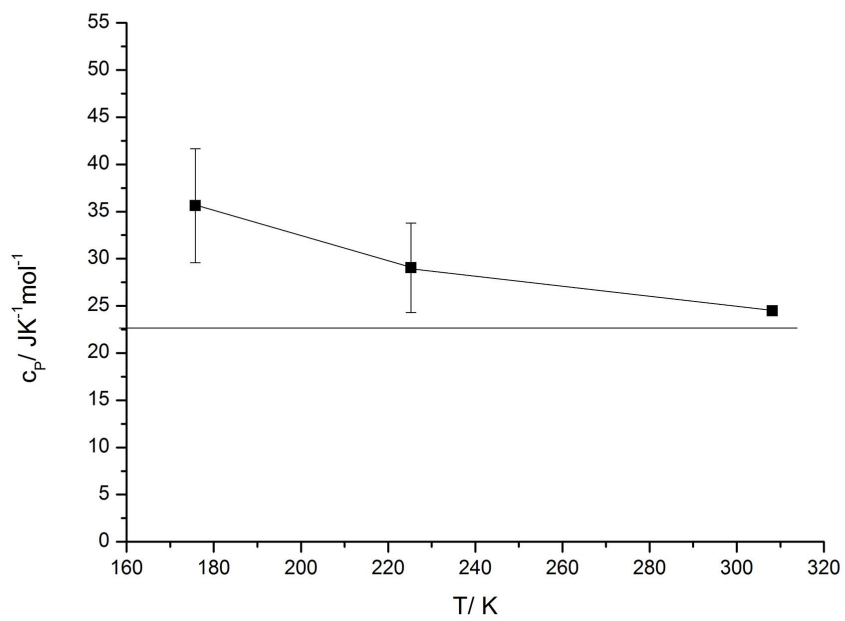


Abbildung 3: $c_p(T)$ Kupfer.

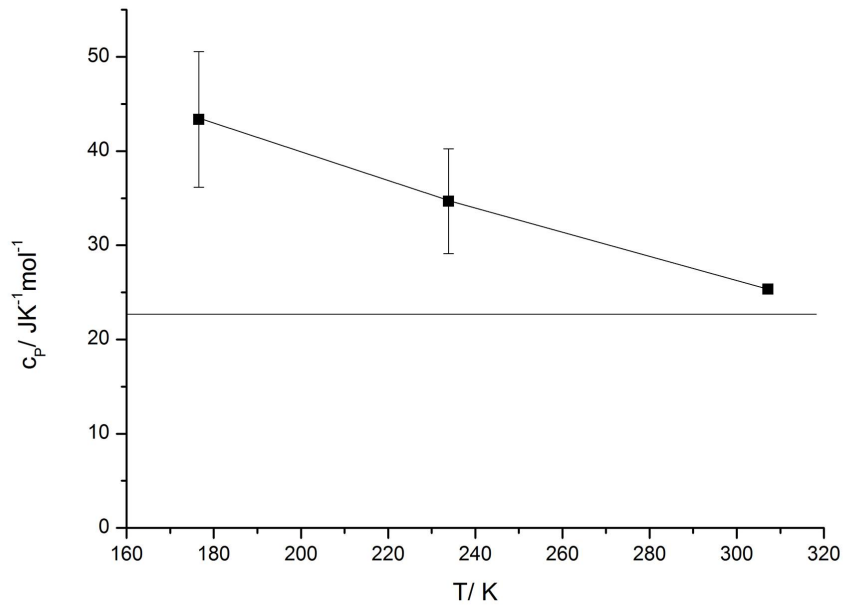


Abbildung 4: $c_p(T)$ Zink.

2.3 Berechnung von $c_V(T)$ nach Debye

Die für verschiedene $\frac{T}{\Theta_D}$ -Verhältnisse theoretischen Wärmekapazitäten der Stoffe können mittels Debye folgendermaßen berechnet werden:

$$c_V(T) = 3R \cdot \left(4D(x) - \frac{3x}{e^x - 1} \right) \quad (15)$$

mit

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \cdot \int_0^x \frac{t^3}{e^t - 1} dt \quad (16)$$

und $x = \frac{\Theta_D}{T}$.

Tabelle 7: theoretische c_V -Werte nach Debye

| | $\frac{T}{\Theta_D} = \frac{1}{x}$ | D(x) | $c_V(T)[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$ |
|---------|------------------------------------|--------|---|
| Graphit | 0,15 | 0,0596 | 5,31 |
| | 0,2 | 0,118 | 9,20 |
| | 0,25 | 0,182 | 12,5 |
| | 0,3 | 0,244 | 15,2 |
| Cu/Zn | 0,4 | 0,354 | 18,6 |
| | 0,5 | 0,441 | 20,6 |
| | 0,6 | 0,510 | 21,8 |
| | 0,7 | 0,564 | 22,6 |

2.4 Berechnung der zugehörigen $\langle \Theta_D \rangle$ -Werte

Die Debye-Temperatur wurde graphisch ermittelt. Hierzu wurde die c_V -Werte aus 2.3 in die Graphen eingezeichnet und der x-Achsenabschnitt bestimmt. Dieser Wert wurde mit dem reziproken Wert von x multipliziert, um die Debye-Temperatur zu erhalten. Es konnte nur die Debye-Temperatur des Graphits bestimmt werden, da keine c_V -Werte bei Zink und Kupfer den Graphen schneiden.

$$T_{\text{Graphit}} = 198.9 \text{ K} \quad (17)$$

$$\Theta_{D,\text{Graphit}} = \frac{T_{\text{Graphit}}}{x} \quad (18)$$

$$= \frac{198,9 \text{ K}}{0,15} \quad (19)$$

$$= 1326 \text{ K} \quad (20)$$

Der Fehler wurde graphisch mittels Grenzgeraden ermittelt. Da die T_{\max} sehr ähnlich der Temperatur T_{Graphit} ist, wurde T_{Graphit} als T_{\max} angenommen.

$$\Delta T = \frac{|T_{\max} - T_{\min}|}{2} \quad (21)$$

$$= \frac{|(198.9 - 192.3) \text{ K}|}{2} \quad (22)$$

$$= 3,3 \text{ K} \quad (23)$$

2.5 Auftragung $\frac{T}{\Theta_D}$

Bei Festkörpern ist $c_V \approx c_P$. In Tabelle 8 sind die Werte zur Auftragung c_V gegen $\frac{T}{\Theta_D}$ dargestellt.

Tabelle 8: Werte zur Auftragung von c_V nach 2.2 gegen $\frac{T}{\Theta_D}$

| | $\Theta_{D,Lit}$ Literaturwert [K] | c_V [J/mol K] aus 2.2 | zugehöriges $\frac{T}{\Theta_{D,Lit}}$ |
|---------|------------------------------------|-------------------------|--|
| Graphit | 1725 ¹ | 8,5 | 0,178 |
| | | 4,0 | 0,106 |
| Cu | 345 ² | 8,3 | 0,135 |
| | | 24 | 0,893 |
| | | 36 | 0,509 |
| Zn | 308 ³ | 29 | 0,653 |
| | | 25,3 | 0,997 |
| | | 43,3 | 0,572 |
| | | 34,7 | 0,759 |

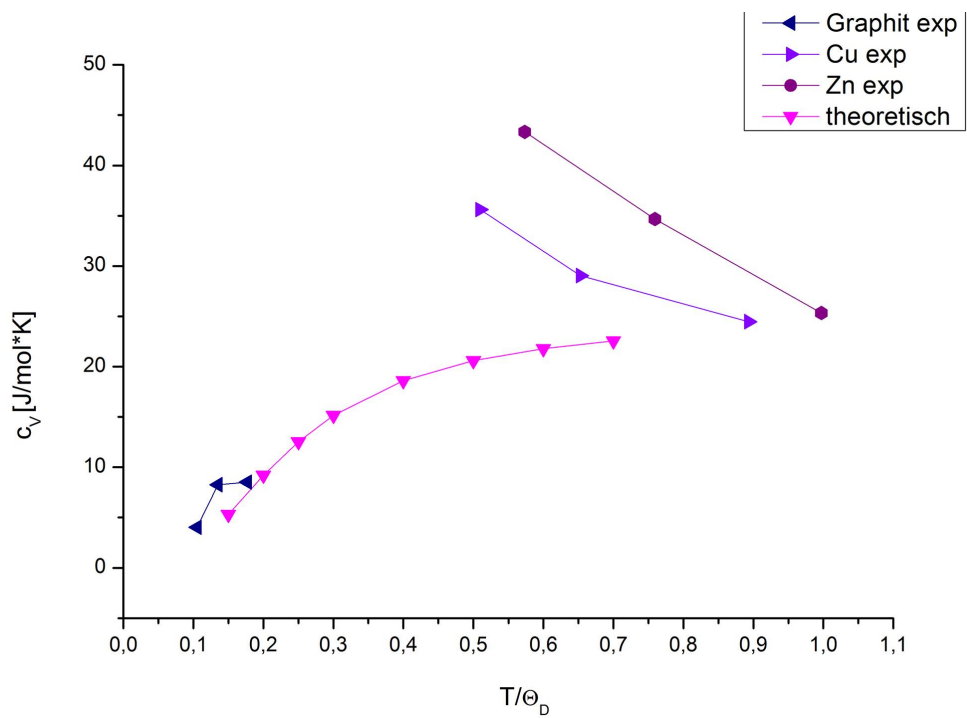


Abbildung 5: Auftragung c_V gegen $\frac{T}{\Theta_D}$.

3 Diskussion

Tabelle 9: Ergebnisse des Versuchs.

| Probe | $\langle \Theta_D \rangle$ [K] | $\langle \Theta_{D,Lit.} \rangle$ [K] |
|---------|--------------------------------|---------------------------------------|
| Graphit | 1326 ± 4 | 1725 |
| Zink | 317* | 345 |
| Kupfer | 552* | 308 |

* korrigierter Mittelwerte (siehe Diskussion).

Die Debye-Temperatur des Graphits ist dem Literaturwert nicht nahe. Sie liegt unter dem Literaturwert. Ursache hierfür könnte an zu groß bestimmten Wärmekapazitäten sein. In Abbildung 2 ist zu erkennen, dass die Fehlerbalken recht groß sind. Wenn bei beiden aufgetragenen Wärmekapazitäten der wahre Wert der Wärmekapazität auf dem unteren Teil der Balken angenommen wird, würde die Gerade des c_V -Werts den Graphen bei einer höheren Temperatur schneiden. Diese Verschiebung wäre plausibel durch zu klein bestimmte Temperaturdifferenzen. Die Wärmekapazität bei größer bestimmten Temperaturdifferenzen wäre nach Gl. 1 kleiner. Daraus würde die Verschiebung auf der y-Achse in der Abbildung 2 folgen. Diese zu kleine bestimmte Temperaturdifferenzen könnte, da die Wärmeisolierung nicht ideal ist, durch die Abgabe von Heizenergie an die Umgebung verursacht sein.

Aus den Graphen des Kupfers und Zinks konnte keine Debye-Temperatur bestimmt werden. Da die Ergebnisse eine Zunahme der Wärmekapazität mit sinkender Temperatur bedeuten würden und dies aus physikalischer Sicht unsinnig ist, wird zum einen die der Korrekturfaktor als Ursache für die Abweichung in Frage kommen. Es wird bei der Korrektur angenommen, dass die Abweichung der experimentell bestimmten Wärmekapazitäten auch bei tieferen Temperaturen durch den Korrekturfaktor kompensiert wird. Wenn dieser Ansatz fehlschlägt und die Abweichung der Messungen bei tieferen Temperaturen größer sind, ist bei einer Korrektur des Korrekturfaktors um 0,2 insgesamt eine positive Steigung aus den Graphen ablesbar. Diese Ergebnisse sind physikalisch plausibel. Die Abbildungen 6 und 7 zeigen die Korrekturen bei Kupfer und Zink. Der Mittelwert der Debye-Temperatur liegt für Kupfer bei 552 K und für Zink bei 317 K. Im Vergleich zur bestimmten Debye-Temperatur des Graphits liegen diese unter Tausend Kelvin, was den Trend der Literaturwerte widerspiegelt und die Theorie zu groß bestimmten Korrekturfaktors unterstützen würde. Zum Anderen könnte bei diesem Experimenten auch aufgrund nicht idealer Wärmeisolierung Heizenergie an die Umgebung angegeben worden sein. Das würde zu zu geringen Temperaturdifferenzen führen, was bei sehr hoher Abgabe an die Umgebung die Verschiebung der Wärmekapazität nach oben auf der y-Achse verursachen würde.

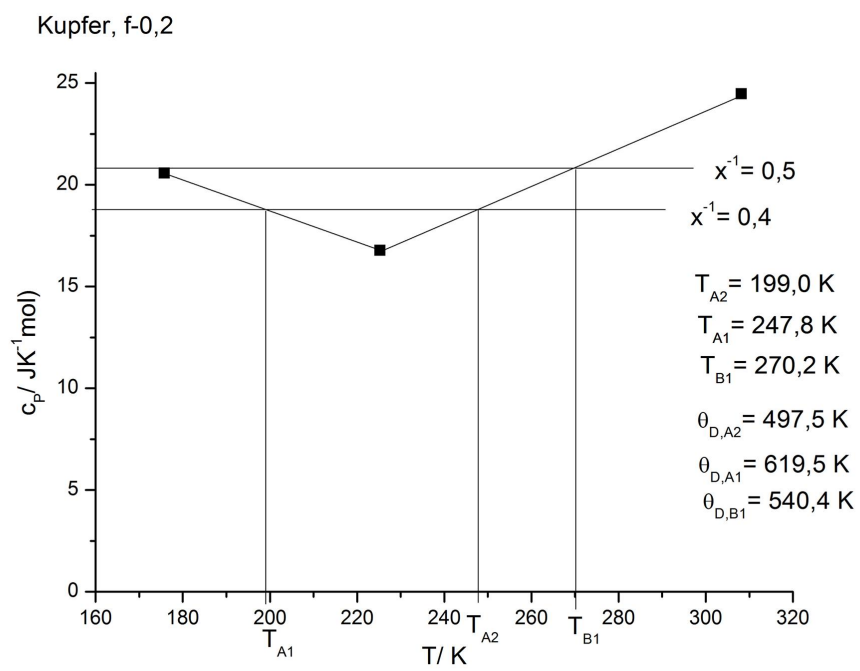


Abbildung 6: $c_p(T)$ und berechnete Debye-Temperaturen (Kupfer), Korrektur des Korrekturfaktors um 0,2.

Zink, f-0,2

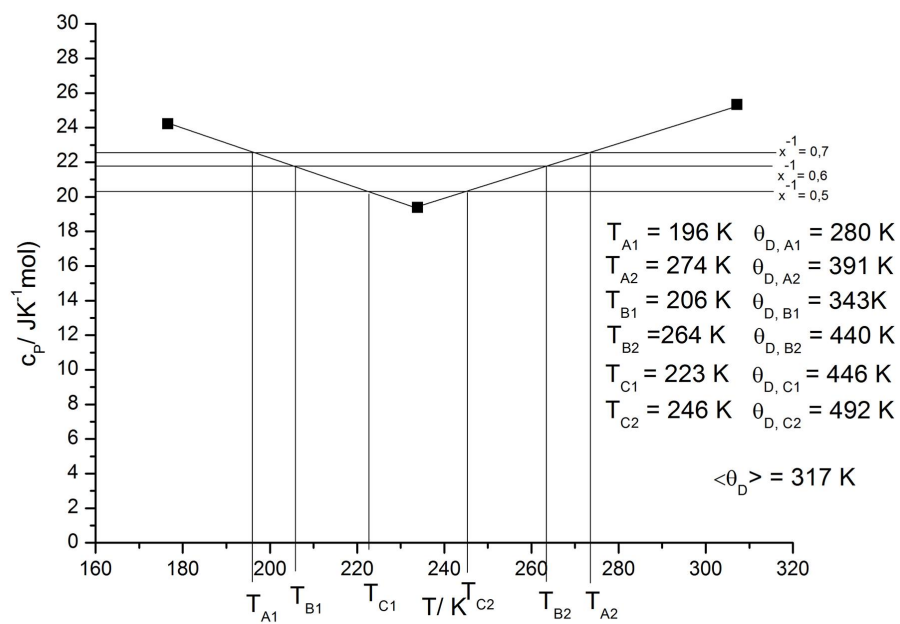


Abbildung 7: $c_p(T)$ und berechnete Debye-Temperaturen (Zink), Korrektur des Korrekturfaktors um 0,2.

3.1 Literaturverzeichnis

- 1 Eckhold, Götz: *Praktikum I zur Physikalischen Chemie*, Institut für Physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2014**.
- 2 Eckhold, Götz: *Statistische Thermodynamik*, Institut für Physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2012**.
- 3 Eckhold, Götz: *Chemisches Gleichgewicht*, Institut für Physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.