

Versuch 1: Molare Wärmekapazität von Festkörpern

Durchführende: Isaac Maksso, Julia Stachowiak
Assistent: Christoph
Versuchsdatum: 3.11.2016
Datum der ersten Abgabe: 10.11.2017

Tabelle 1: Ergebnisse des Versuchs.

Probe	Temperaturbad	$c_P^{\text{Exp.}} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$	$c_P^{\text{Lit.}} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$	$\langle \Theta_D \rangle [\text{K}]$	$\langle \Theta_{D, \text{Lit.}} \rangle [\text{K}]$
Graphit	ZT	$4,52 \pm 0,053$	8,517	$138 \cdot 10^2$	2500950
Zink	ZT	$51,7 \pm 0,260$	24,47	981	345
Kupfer	ZT	$55,9 \pm 0,242$	25,330	630	308

⁰Quelle: <https://de.wikipedia.org/wiki/Campher>, aufgerufen am 31.12.16

⁰Quelle: <http://www.chemie.de/lexikon/Kaliumchlorid.html>, aufgerufen am 31.12.16

Inhaltsverzeichnis

1	Experimentelles	3
1.1	Experimenteller Aufbau	3
1.2	Durchführung	3
2	Auswertung	4
2.1	Messergebnisse	4
2.2	Bestimmung von f	4
2.3	Berechnung von $c_V(T)$ nach Debye	10
2.4	Berechnung der zugehörigen $\langle \Theta_D \rangle$ -Werte	10
2.5	Auftragung $\frac{T}{\Theta_D}$	11
3	Diskussion	12
3.1	Literaturverzeichnis	14

1 Experimentelles

1.1 Experimenteller Aufbau

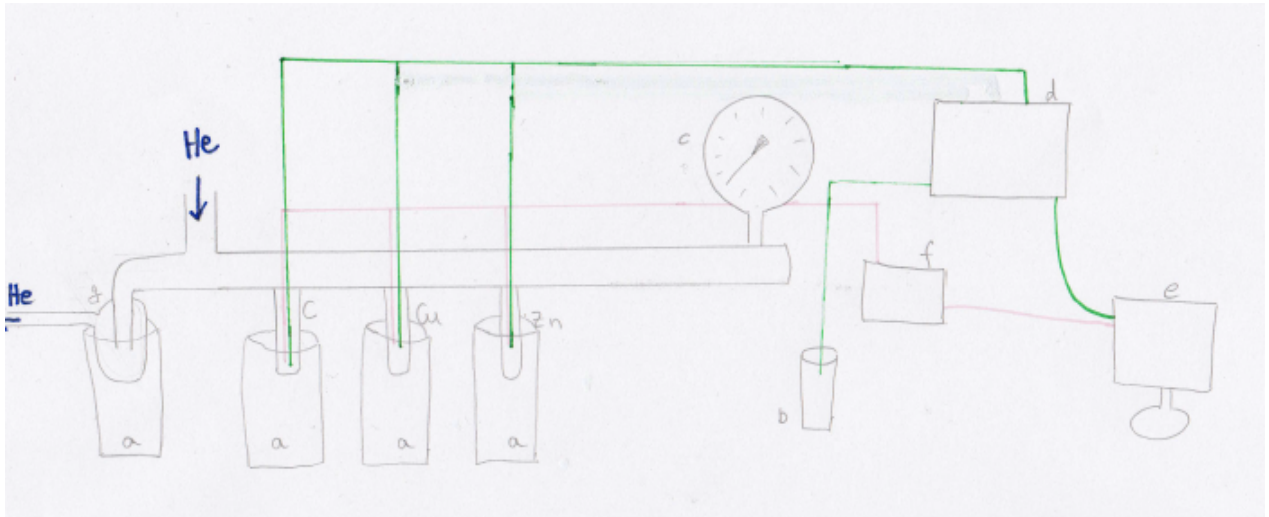


Abbildung 1: Versuchsaufbau.

- 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. Damit überall die gleiche Temperatur herrscht, wurde zunächst Helium durch die Apparatur geleitet und anschließend mittels Vakuum wieder abgezogen. Die Messung war in Vorlaufphase (60 s), Heizphase (20 s) und Endphase (200 s) unterteilt. Während der Heizphase wurde die auftretende Thermospannung inklusive Änderung (Fehler) 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.

T	Zimmertemperatur U[V]	Zimmertemperatur ΔT [K]	N_2 /EtOH U[V]	N_2 /EtOH ΔT [K]	N_2 U[V]	N_2 ΔT [K]
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	$3,61 \pm 0,02$		$3,53 \pm 0,04$	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]	$c_P^{\text{Exp.}}$ [$\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$]
Graphit	3,22	4	2,67	4,52
Zink	3,72	1,2	0,900	51,7
Kupfer	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
Zink	24,47	0,474
Kupfer	25,330	0,453

Da die Messung des Spannungsabfalls fehlerbehaftet ist, wurde eine Gaussische Fehlerfortpflanzung aufgestellt um $\Delta c_P^{\text{Exp.}}$, Δf und Δc_P^{Neu} zu bestimmen:

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

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

$$= 0,014 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (5)$$

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	0,014
	Stickstoff	0,01	0,012
	Stickstoff/Ethanol	0,01	0,014
Zink	Zimmertemperatur	0,02	0,309
	Stickstoff	0,01	0,271
	Stickstoff/Ethanol	0,01	0,217
Kupfer	Zimmertemperatur	0,02	0,278
	Stickstoff	0,01	0,208
	Stickstoff/Ethanol	0,01	0,167

Die Ungenauigkeit des Korrekturfaktors Δf ergibt sich ebenfalls aus der Fehlerfortpflan-

zung:

$$\Delta f = \sqrt{\left(-\frac{c_P^{\text{Lit.}}}{(c_P^{\text{Exp.}})^2} \cdot \Delta c_P^{\text{Exp.}}\right)^2} \quad (6)$$

$$\Delta f(\text{Graphit}) = \sqrt{\left(-\frac{8,517 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{(4,52 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}})^2} \cdot 0,014 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)^2} \quad (7)$$

$$= 0,006 \quad (8)$$

$$\Delta f(\text{Zink}) = 0,003 \quad (9)$$

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

$$(11)$$

Δc_P^{Neu} wurde folgendermaßen berechnet:

$$\Delta c_P^{\text{Neu}} = \left| \frac{\partial \Delta c_P^{\text{Neu}}}{\partial c_P^{\text{Exp.}}} \cdot \Delta c_P^{\text{Exp.}} \right| + \left| \frac{\partial \Delta c_P^{\text{Neu}}}{\partial f} \cdot \Delta f \right| \quad (12)$$

$$= |f \cdot \Delta c_P^{\text{Exp.}}| + |c_P^{\text{Exp.}} \cdot \Delta f| \quad (13)$$

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	ZT	$4,52 \pm 0,053$
	N ₂	$7,27 \pm 0,046$
	N ₂ /EtOH	$8,26 \pm 0,051$
Zink	ZT	$51,7 \pm 0,260$
	N ₂	$35,6 \pm 0,211$
	N ₂ /EtOH	$29,0 \pm 0,164$
Kupfer	ZT	$55,9 \pm 0,242$
	N ₂	$43,3 \pm 0,168$
	N ₂ /EtOH	$34,7 \pm 0,132$

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

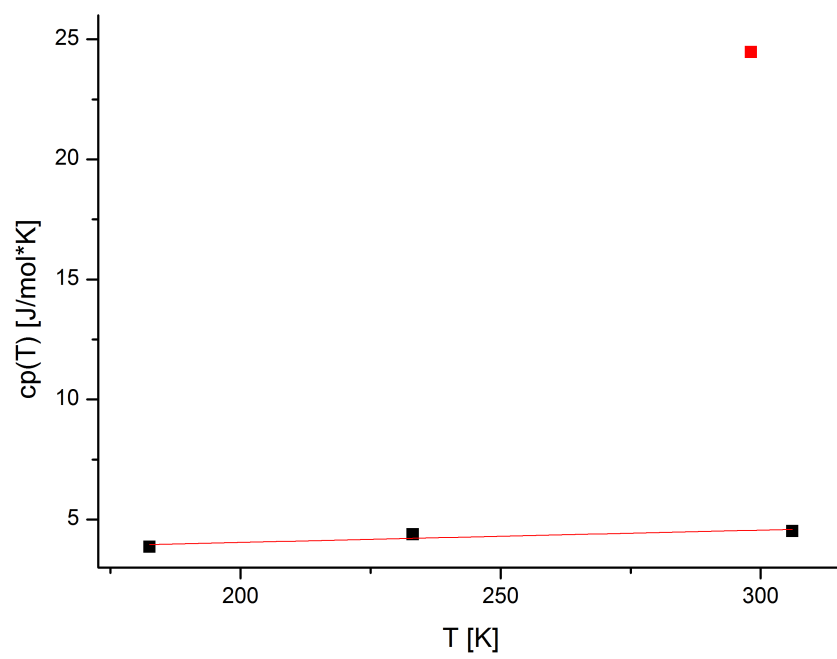


Abbildung 2: $c_p(T)$ Graphit, Literaturwert rot

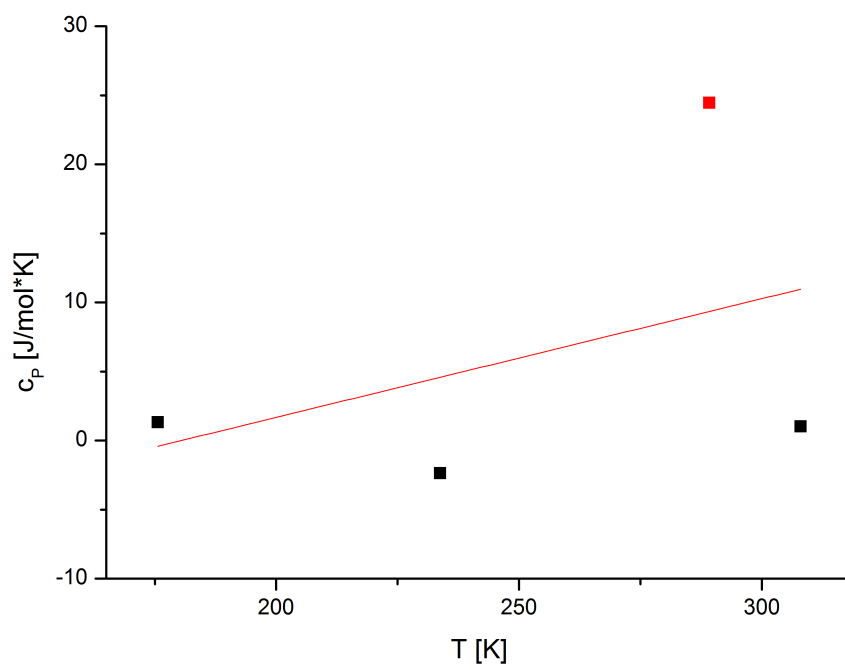


Abbildung 3: $c_p(T)$ Kupfer, Literaturwert rot

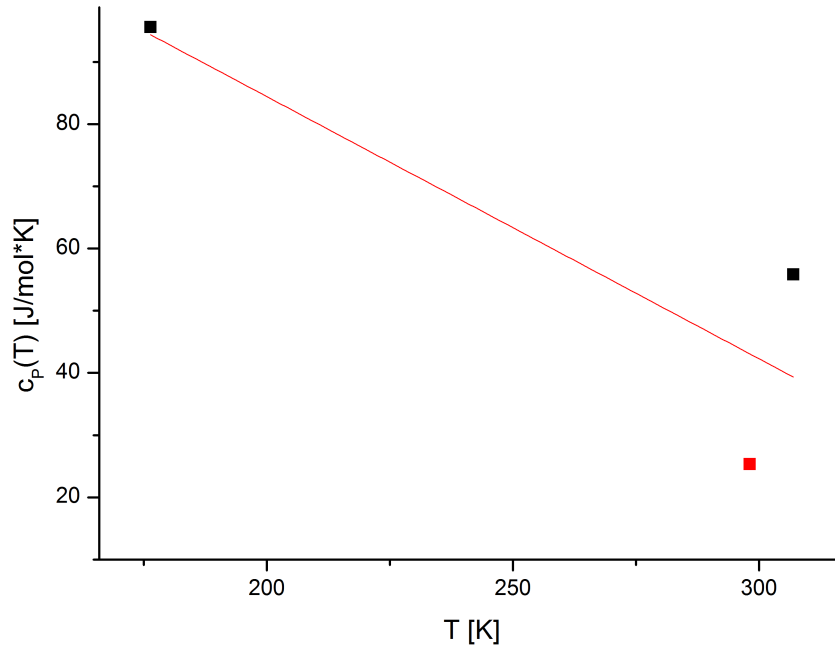


Abbildung 4: $c_p(T)$ Zink, Literaturwert rot

Bei Zink und Kupfer wurde der Literaturwert in die lineare Interpolation mit einbezogen; die Abweichung vom Literaturwert bei Graphit war deutlich stärker als die Abweichung der Werte untereinander, sodass hier nur durch die Messwerte interpoliert wurde. Die Steigung und Ordinaten Schnittpunkte finden sich in der nachfolgenden Tabelle.

$$c_p(T) = (m \cdot T + n \cdot K) \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (14)$$

Tabelle 7: Werte zur linearen Interpolation

	Steigung m	Schnittpunkt mit Ordinate n
Graphit	0,00512	3,0229
Cu	0,0860	-15,5
Zn	-0,422	169

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 8: theoretische c_V -Werte nach Debye

	$\frac{T}{\Theta_D} = \frac{1}{x}$	D(x)	$c_V(T)$ [J · mol ⁻¹ · 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

Für Festkörper gilt: $c_V = c_p - R$, so kann die Gleichung auch auf die oben aus den Debye-Temperaturen ermittelten theoretischen $c_V(T)$ -Werte angewendet werden. Somit können die zu den c_V -Werten zugehörigen Temperaturwerte ermittelt werden:

$$T = \frac{c_V(T) - n + R}{m} \quad (17)$$

Zu den so errechneten Temperaturen werden die zugehörigen Debye-Temperaturen ermittelt nach:

$$T \cdot x = \Theta_D \quad (18)$$

Letztendlich ergeben sich daraus folgende Θ_D -Mittelwerte:

Tabelle 9: $\langle \Theta_D \rangle$ für jeweiliges Material

	c_V [J/mol K]	T [K]	Θ_D [$10^2 \cdot K$]	$\langle \Theta_D \rangle$ [K]
Graphit	5,31	2071	138	$138 \cdot 10^2$
	9,20	28,3	141	
	12,5	34,8	139	
	15,1	40,0	133	
Cu	18,6	494	$123 \cdot 10^1$	981
	20,6	517	$103 \cdot 10^1$	
	21,8	531	885	
	22,6	540	771	
Zn	18,6	336	841	630
	20,6	332	663	
	21,8	329	548	
	22,6	327	467	

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

Tabelle 10: Werte zur Auftragung von c_V nach 2.3 gegen $\frac{T}{\Theta_D}$

	$\Theta_{D,Lit}$ Literaturwert [K]	c_V [J/mol K] aus 2.3	zugehöriges $\frac{T}{\Theta_{D,Lit}}$
Graphit	2500950^1	37,6	0,000122
		32,1	0,0000730
		36,4	0,0000932
Cu	345^2	430	0,892
		625	0,510
		510	0,677
Zn	308^3	464	0,997
		795	0,572

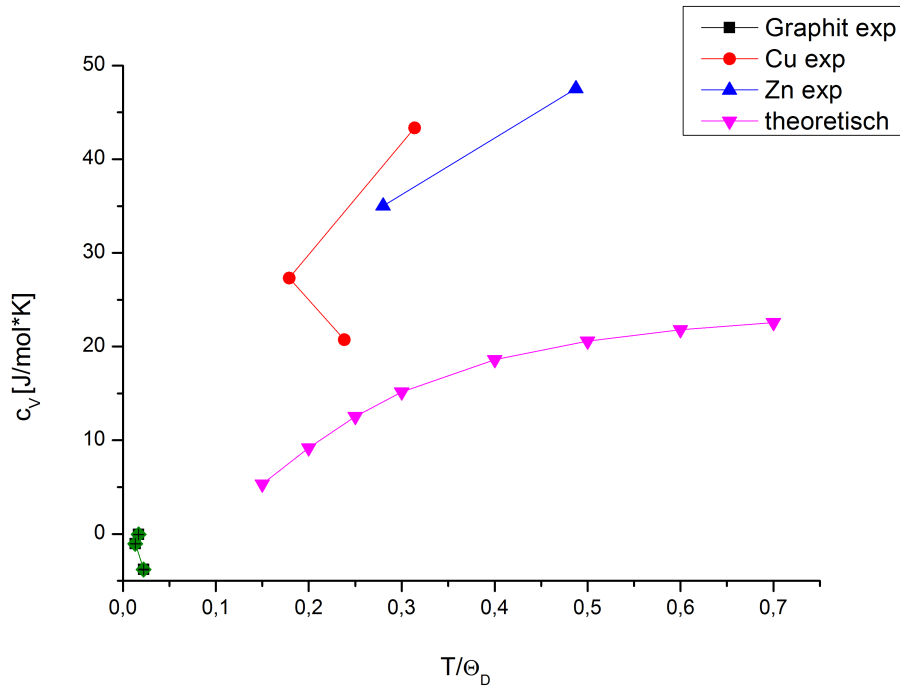


Abbildung 5: Auftragung c_V gegen $\frac{T}{\Theta_D}$.

3 Diskussion

Tabelle 11: Ergebnisse des Versuchs.

Probe	Temperaturbad	$c_P^{\text{Exp.}} [\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}]$	$c_P^{\text{Lit.}} [\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}]$	$\langle \Theta_D \rangle [\text{K}]$	$\langle \Theta_{D,\text{Lit.}} \rangle [\text{K}]$
Graphit	ZT	$4,52 \pm 0,053$	8,517	$138 \cdot 10^2$	2500950
Zink	ZT	$51,7 \pm 0,260$	24,47	981	345
Kupfer	ZT	$55,9 \pm 0,242$	25,330	630	308

Die experimentell bestimmten Wärmekapazitäten sind dem Literaturwert nicht nahe. Die Wärmekapazität von Graphit liegt unter dem Literaturwert. Ursache hierfür könnte in der Bestimmung der Temperaturdifferenz liegen. Die zu große Temperaturdifferenz führt zu einem Nenner im Quotienten aus Gl. 1, sodass die berechnete Wärmekapazität zu kleiner als die tatsächliche Wärmekapazität ist. Die Wärmekapazitäten für Zink und Kupfer liegen um einen Faktor 2 über dem Literaturwert. Ursache hierfür könnte bei Kupfer die Temperaturabhängigkeit sein. Kupfer ist, wie an Abbildungen 3 zu erkennen ist, stärker temperaturabhängig, sodass die nicht SATP-Bedingungen zu einer großen Abweichung vom Literaturwert führen könnte.

Die berechneten Mittelwerte der Debytemperaturen sind den jeweiligen Literaturwer-

ten nicht nahe. Die berechnete Debey-Temperatur bei Graphit liegt um einen Faktor über 10^2 unter dem Literaturwert. Ursache könnte die Steigung m aus der Auftragung sein. Ist die Steigung zu groß, ist das Ergebniss für die Temperatur zu klein, sodass die berechnete Debye-Temperatur zu klein ist. Die Steigung könnte aufgrund der zu kleinen Wärmekapazität bei Raumtemperatur zu groß sein. Wie schon diskutiert, könnte die zu geringe Wärmekapazität an der zu groß bestimmten Temperaturdifferenzen liegen. Die Debye-Temperaturen von Zink und Kupfer liegen um einen Faktor von mehr als 2 über den Literaturwerten. Bei der Auswertung von Zink konnte die Messung bei Stickstoff/Ethanol-Bad nicht ausgewertet werden. Die zwei Messpunkte könnten eine Ursache für die große Ungenauigkeit sein. Des Weiteren könnte eine Ursache für die positive Abweichung beim Zink die geringe Steigung m sein. Hier durch wird der Quotient größer zur Berechnung der Temperatur größer, was die zu große Debye-Temperatur zur Folge hat. Eine Ursache für die zu große Debye-Temperatur bei Kupfer könnte der negative Wert für n sein.

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**.