Praktikumsprotokoll vom 15.01.03

Gruppe A10 Martin Podszus und Sven Siebler

Versuch 5 Wärmeflusskalorimetrie

1. Theorie

Mit einem Wärmeflusskalorimeter lassen sich die Molwärmen bestimmen.
Grundlage hierfür ist die kinetische Gastheorie. Sie geht vom idealen Gasgesetz aus, d. h. wir stellen einige Annahmen für das Gas auf:
Es besteht aus einzelnen, punktförmigen Teilchen, die keinerlei Wechselwirkungen unterliegen. Sie befinden sich in ungeordneter Bewegung und es gelten bei Stößen Energie- und Impulserhaltungssatz. Des weiteren haben alle Teilchen die gleiche Geschwindigkeit und es bewegen sie je 1/3 der Teilchen in eine der drei Raumrichtungen (sowohl in positiver als auch in negativer Richtung).
Für das einatomige ideale Gas erhält man damit auch die innere Energie U des Gases:

$$N_A \cdot \varepsilon_{trans} = \frac{3}{2} RT = U$$

$N_A =$ Avogadro Konstante
R = allg. Gaskonstante
T = Temperatur

Für die Translationsenergie eines Teilchen ergibt sich:

$$\varepsilon_{trans} = \frac{3R}{2N_A} T = \frac{3}{2} kT$$

k=Boltzmann Konstante

Die molare Wärmekapazität c_V (bei konstantem Volumen) für das ideale Gas ist:

$$c_V = \left.\frac{\delta U}{\delta T}\right|_v = \frac{3}{2} R$$

Die spezifische Wärmekapazität c_p (bei konst. Druck) für das ideale Gas ist:

$$c_p = \left.\frac{\delta H}{\delta T}\right|_p = \frac{5}{2} R$$

Für mehratomige Gase müssen zusätzlich zur Translationsenergie noch Rotations- und Schwingungsenergien berücksichtigt werden. Die sind in diesem Versuch jedoch nicht von Interesse.

Da ein Festkörper nur Energie in Form von Schwingungsenergie speichern kann, gelten für ihn, ähnlich den Überlegungen zur kin. Gastheorie, folgende Vorraussetzungen:

Nach dem Gleichverteilungsatz der Energie muss ein Festkörper die mittlere Energie von 3kT besitzen.

Für einen aus N_A Atomen aufgebauten Festkörper muss die Energie folglich $3N_A kT$ betragen.
Da nun $N_A \cdot k = R$ ist, gilt für die innere Energie eines Festkörpers:

$$U_m = 3N_A kT = 3RT$$

Für die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen gilt als:

$$c_V = \left.\frac{\delta U}{\delta T}\right|_v = 3R$$

für tiefe Temperaturen ist die Wärmekapazität für alle Metalle kleiner als 3R und läuft für $T \to 0$ ebenfalls gegen Null.

Da wir in diesem Versuch die aus einem Systemteil abfließende Wärmemenge durch messen der Abkühlungsgeschwindigkeit ermitteln, benötigen wir das Newton´sche Abkühlungsgesetz:

$$dQ = -CdT - A(T - T_0)dT$$

Q = Wärmeverlust des Probenkörpers
C = Wärmekapazität des Probenkörpers
A = Apparatekonstante
T_0 = Temperatur des Eisbades
T = Ist – Temperatur des Probenkörpers zur Zeit t

Durch Umstellung und Integration erhält man folgende Geradengleichung:

$$\ln(T - T_0) = \ln(T_a - T_0) - \frac{A}{C} \cdot t \quad (1)$$

nach der die Wärmekapazität aus der Steigung berechnet werden kann, wenn $\ln(T - T_0)$ gegen t aufgetragen werden.

Diese Formel gilt näherungsweise, solange die Temperaturdifferenz $T - T_0 < 100°C$ ist. Hierbei wird allerdings auch die Temperaturabhängigkeit von A und C vernachlässigt.

Um die Apparatekonstante berechnen zu können, wird die Abkühlungsgeschwindigkeit des Hohlkörpers selber und einmal des mit Wassers gefüllten Hohlkörpers aufgezeichnet. Da die Wärmekapazität von Wasser bekannt ist, kann man nun A berechnen.

Es gilt:

$$a_{Luft} = -\frac{A}{C_{Hohlkörper}} \quad \text{und} \quad a_{H_2O} = -\frac{A}{C_{Hohlkörper} + C_{H_2O} \cdot m_{H_2O}}$$

damit gilt für A:

$$A = \frac{a_{H_2O} \cdot C_{H_2O} \cdot m_{H_2O}}{\frac{a_{H_2O}}{a_{Luft}} - 1} \quad (2)$$

2. Durchführung:

Mit einem Wärmeflusskalorimeter lassen sich die Molwärmen bestimmen (nach Dulong Petit). Hierfür werden die Probekörper genau gewogen und anschließend in einem Wasserbad auf ca. 100 Grad Celsius erhitzt. Danach werden sie in ein mit Luft gefülltes Abkühlungsgefäß geschraubt und in ein (isothermes) Eiswasserbad getaucht. Mittels eines Thermoelementes und eines x-T-Schreibers wird die Abkühlungskurve des Probenkörpers aufgezeichnet.
Zur Bestimmung der Apparaturkonstante wird der zur Verfügung stehende Hohlkörper zuerst ohne, danach mit Wasser erhitzt und anschließend abgekühlt. Hieraus lässt sich nun nach Gleichung (2) die Konstante bestimmen.

3. Auswertung:

Eichung und Berechnung der Apparaturkonstanten:

Folgende Daten wurden aus dem Experiment erhalten:

$$a_{H_2O} = -0{,}0497\,\mathrm{min}^{-1}$$
$$a_{Luft} = -0{,}0807\,\mathrm{min}^{-1}$$
$$m_{H_2O} = 20{,}72g$$
$$C_{H_2O} = 75\frac{J}{K\cdot mol} = 4{,}17\frac{J}{K\cdot g}$$ [1]

$$A = \frac{a_{H2O}\cdot C_{H2O}\cdot m_{H2O}}{\frac{a_{H2O}}{a_{Luft}}-1} = \frac{-0{,}0497\frac{1}{\min}\cdot 4{,}17\frac{J}{K\cdot g}\cdot 20{,}72g}{\frac{-0{,}0497\,\mathrm{min}^{-1}}{-0{,}0816\,\mathrm{min}^{-1}}-1} = \frac{-4{,}294}{-0{,}3909} = 10{,}985\frac{J}{K\cdot\min}$$

Berechnung der spez. Wärmekapazität:

Stoff	a in [min^{-1}]	$A\ in\left[\frac{J}{K\cdot\min}\right]$	m in [g]	$C_{p\,\exp}\left[\frac{J}{K\cdot g}\right]$	$C_{p\,Lit}\left[\frac{J}{K\cdot g}\right]$ [2]	Abweichung
Kupfer	-0,0622	10,985	368,33	0,48	0,39	23,08%
Eisen	-0,0807	10,985	323,37	0,421	0,45	6,45%
Blei	-0,1912	10,985	454,58	0,126	0,13	3,08%
Graphit	-0,165	10,985	79,73	0,835	0,71	17,61%

Beispielrechnung:
Kupfer:

$$a_{Cu} = -\frac{A}{C}$$
$$\Rightarrow C = -\frac{A}{a_{Cu}} = -\frac{10{,}985}{-0{,}0622} = 176{,}61\frac{J}{K}$$

[1] G. H. Aylward, T. J. V. Findlay Datensammlung Chemie in SI-Einheiten 3. Aufl. Tab. 5 S.79
[2] G. H. Aylward, T. J. V. Findlay Datensammlung Chemie in SI-Einheiten 3. Aufl. Tab. 4 S.6-10

Da die spezifische Wärmekapazität angibt wie viel Joule benötigt werden um ein Gramm des Stoffes um ein Kelvin zu erwärmen, dividieren wir durch die Gesamtmasse des gemessenen Probekörper:

$$C_p = \frac{C}{m_{Cu}} = \frac{176{,}61\frac{J}{K}}{368{,}33g} = 0{,}48\frac{J}{K \cdot g}$$

4. Fehlerbetrachtung

Dieser Versuch birgt sehr viele Fehlerquellen. Zum einen wäre da der Hohlkörper zur Bestimmung der Apparaturkonstante. Er konnte nicht vollständig getrocknet werden, so dass bei der „leeren" Vermessung ein gewisser Fehler beim Abwiegen und bei der Abkühlungskurve aufgetreten ist. Da sich dieser Fehler in der Konstanten niederschlägt, pflanzt er sich in allen folgenden Berechnungen fort.
Ein weiterer Punkt ist die Abkühlungskurve selbst. Der x-t-Schreiber konnte zum einen, trotz mehrerer Versuche, nicht genau geeicht werden und zum anderen enthielten die Kurven selbst recht viele Schwankungen.
Es darf natürlich auch nicht vergessen werden, dass unsere Berechnungen lediglich eine Näherung sind, da die Temperaturabhängigkeit von A und C nicht berücksichtigt worden ist.