

# Versuch 6: Isotherme Kalorimetrie

## Bestimmung der spezifischen Wärme mit einem Verdampfungskalorimeter

### 1. Theorie und Methode

#### 1.1 Theorie und Methode

Mit Hilfe von *kalorimetrischen Verfahren* werden Wärmeumsätze gemessen, die z.B. bei chemischen Reaktionen oder physikalischen Vorgängen auftreten. Dabei gibt es prinzipiell mehrere Möglichkeiten der Durchführung kalorimetrischer Bestimmungen, z.B. Wärmeflusskalorimetrie, adiabatische Kalorimetrie oder die in diesem Versuch angewandte Methode der *isothermen Kalorimetrie*. Eines haben alle Verfahren gemeinsam: Die zu messende Wärmemenge wird immer mit einem *Kalorimeter* bestimmt, welches aus einem Reaktionsraum und den apparativen Vorrichtungen besteht, die benötigt werden, um den Wärmeumsatz messen zu können.

*Isothermes Kalorimeter*: In diesem Versuch wird ein isothermes Kalorimeter benutzt; dabei bedeutet isotherm, dass während des Versuches die Temperatur im Kalorimeter konstant ist. Die umgesetzte Wärmemenge wird bei diesem Kalorimetertyp daher dafür benutzt, um einen *Phasenübergang* (in unserem Fall: Verdampfen) zu erreichen; denn bei einem Phasenübergang ändert sich die Temperatur bekanntlich nicht. Messtechnisch erfasst wird die Wärmemenge dabei über das Volumen der Substanzmenge, für deren Phasenübergang die zu messende Wärmemenge aufgewendet wurde. Mit *Phasenumwandlungskalorimetern* werden sehr hohe Genauigkeiten erzielt; ein Nachteil ist allerdings, dass dieser Kalorimetertyp nicht bei beliebigen Reaktionsbedingungen einsetzbar ist: Es muss ein Phasenübergang stattfinden, damit isotherm gemessen werden kann; die Bestimmung der mittleren Molwärme von Metallen ( $c_p$ ) ist ein Beispiel für eine Messung, die mit einem Verdampfungskalorimeter durchgeführt werden kann.

In diesem Versuch wird ein Verdampfungskalorimeter benutzt, wobei der Phasenübergang von flüssigem Stickstoff zu gasförmigen Stickstoff zur Abführung der Wärmemenge dient: Geringe Massen verschiedener Metalle (Blei, Wolfram, Kupfer) werden mit definierter Anfangstemperatur in den flüssigen Stickstoff gegeben. In Abhängigkeit der *Wärmemenge* des eingebrachten Metalls – diese ist natürlich wiederum abhängig von Masse und Anfangstemperatur des Metalls – verdampft eine gewisse Menge Stickstoff, deren Volumen dann mithilfe des Eudiometers bestimmt wird.

Die spezifische Wärmekapazität verschiedener Metalle soll in diesem Versuch ermittelt werden und wird bei konstantem Druck ( $c_p$ ) wie folgt berechnet:

$$Q = \frac{m}{M} \cdot \int_{T_{N_2, fl.}}^{T_{Therm}} c_p \cdot dT \quad (1)$$

Q = vom Probekörper abgegebene Wärmemenge [J]

m = Masse des Probekörpers [g]

M = Molmasse der Substanz [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$c_p$  = molare Wärme der Substanz [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]

Integration von Gleichung (1) liefert unter Annahme eines annähernd konstanten  $c_p$  – Wertes:

$$Q = \bar{c}_p \cdot (T_{Therm.} - T_{N_2,fl.}) \cdot \frac{m}{M} \quad (2)$$

$$\text{und damit: } c_p = \frac{Q \cdot M}{m \cdot (T_{Therm.} - T_{N_2,fl.})} \quad (3)$$

Die Wärmemenge  $Q$  ist die vom Probenkörper abgegebene Wärmemenge und wird vollständig dazu aufgewendet, um flüssigen Stickstoff einem Phasenübergang zu unterziehen. Damit gilt folglich:

$$Q = n_{Stickstoff} \cdot \Delta H_{verd} \quad (4),$$

wobei die Verdampfungsenthalpie  $\Delta H$  des Stickstoffs Tabellenwerten entnommen wird und über die Gasentwicklung im direkten Zusammenhang mit der zugeführten Energiemenge steht.

Unter der vereinfachenden Annahme, dass Stickstoff bei den vorliegenden Bedingungen ideales Verhalten aufweist, kann das ideale Gasgesetz für die Berechnung der Stoffmenge  $n$  des Stickstoffs herangezogen werden:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Leftrightarrow n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T_{Raum}} \quad (5)$$

$n$  = Molzahl von  $N_2$  (gas)

$p$  = Luftdruck [mbar]

$V$  = gemessene Volumendifferenz [ml]

$R$  = allgemeine Gaskonstante ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$T$  = Raumtemperatur des  $N_2$  im Eudiometer [K]

Kombination der Gleichungen (3), (4) und (5) ergibt die Endformel

$$c_p = \frac{\Delta H_{verd.,N_2} \cdot M \cdot p \cdot V}{R \cdot T_{Raum} \cdot m \cdot (T_{Therm.} - T_{N_2,fl.})} \quad (6)$$

## 1.2 Aufgabenstellung im Praktikum:

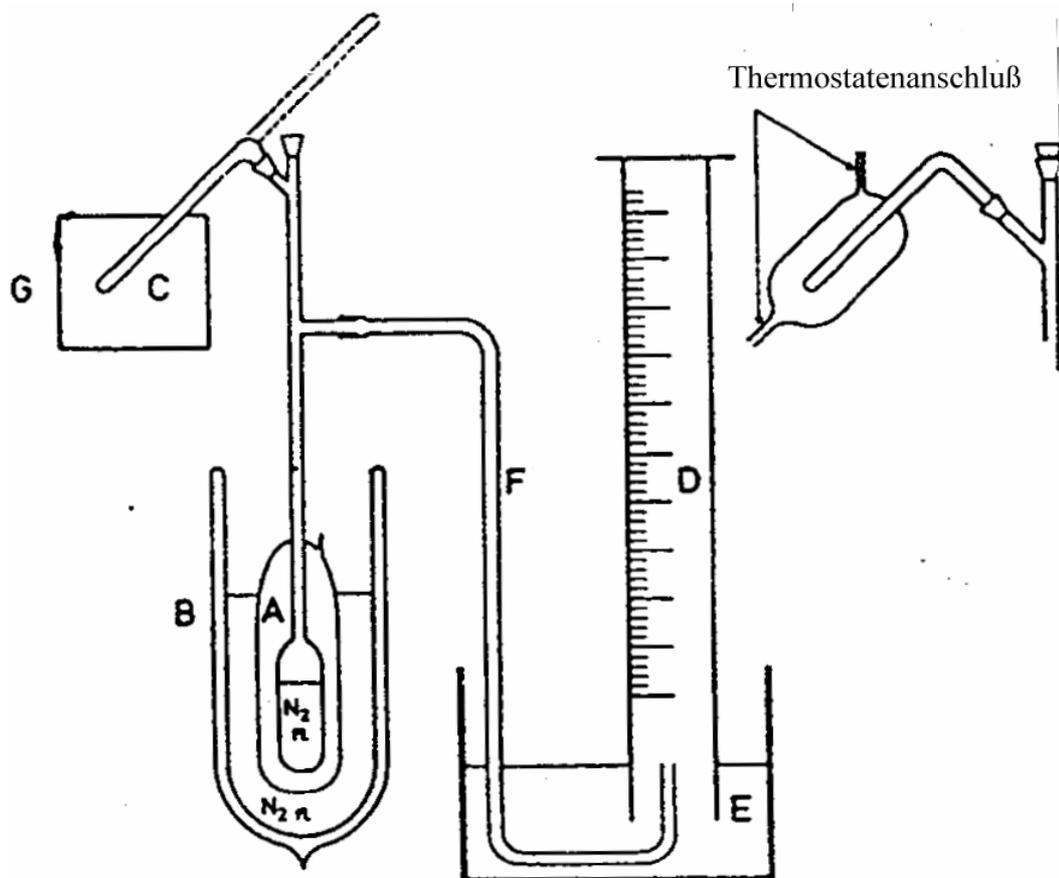
1. Es soll die mittlere spezifische Wärme von Kupfer, Blei und Wolfram bestimmt werden. Dabei geht man von 293 K aus und führt pro Metall je drei Messungen durch, um bessere gemittelte Ergebnisse zu erhalten.
2. Bestimmung der mittleren spezifischen Wärme von Blei, ausgehend von 313 und 333 K, es werden wieder jeweils drei Messungen durchgeführt.

## 2. Praktischer Teil

### 2.1 Geräteliste, Chemikalien

Thermostat, zwei DEWAR-Gefäße, Kalorimeter, Becherglas (600 ml), Bürette, großer Glastrichter, Barometer, Kristallierschale; Blei-Stücke, Kupfer-Stücke, Wolfram-Draht, flüssiger Stickstoff

### 2.2 Aufbau des Versuchs



### 2.3 Durchführung

Das doppelwandige Glasgefäß (A) wird zu Beginn des Versuches zu 2/3 mit flüssigem Stickstoff gefüllt und der Schliffstopfen mit einer Schliffklammer gesichert. Das Glasgefäß wird in das DEWAR-Gefäß (B) eingelassen, das ebenfalls mit flüssigem Stickstoff befüllt ist. Das Kalorimeter ist über das Glasrohr mit dem Probenraum (C) verbunden; in diesen Probenraum wird die jeweilige Probe eingebracht und mithilfe des Thermostates (G) auf eine definierte Temperatur gebracht.

Der Innenraum des Kalorimeters ist mit dem Eudiometer verbunden, das aus einer mit Wasser gefüllten Bürette (D) und einer mit Wasser gefüllten Glaswanne (E) besteht.

Nachdem der Probenkörper in den Probenraum eingebracht (W: ca. 100 mg, Pb und Cu: ca. 50 mg) und durch den Thermostaten (G) auf die gewünschte Temperatur erwärmt worden ist, wird das Kalorimeter durch Einführen der Schlauchverbindung (F) in die Bürette (D) mit dem Gasvolumenmessgerät verbunden, falls die Gasentwicklung nicht mehr allzu heftig ist. Mit

Anschluss des Gasvolumenmessgerätes beginnt die Vorperiode, in der alle 30 Sekunden das jeweilige Volumen abgelesen wird. Nach 5 Minuten wird der Probenkörper durch Drehen des Probenrohres (C) in das Kalorimeter eingebracht. Dann setzt die Hauptperiode ein, in der nun in kürzeren Zeitabständen das Volumen abgelesen wird, bis sich die Gasentwicklung wieder auf den Vorperiodengasstrom normalisiert hat.

## 2.4 Darstellung der Messwerte und ihre Auswertung

### 2.4.1 Bestimmung der spezifischen mittleren Wärme von Blei (ausgehend von 293 K)

Die drei Messungen zur Bestimmung der molaren Wärme von Blei ausgehend von 293 K ergeben die folgenden Werte:

- Massen der Probenkörper:

$$m_1 = 51 \text{ mg}$$

$$m_2 = 52 \text{ mg}$$

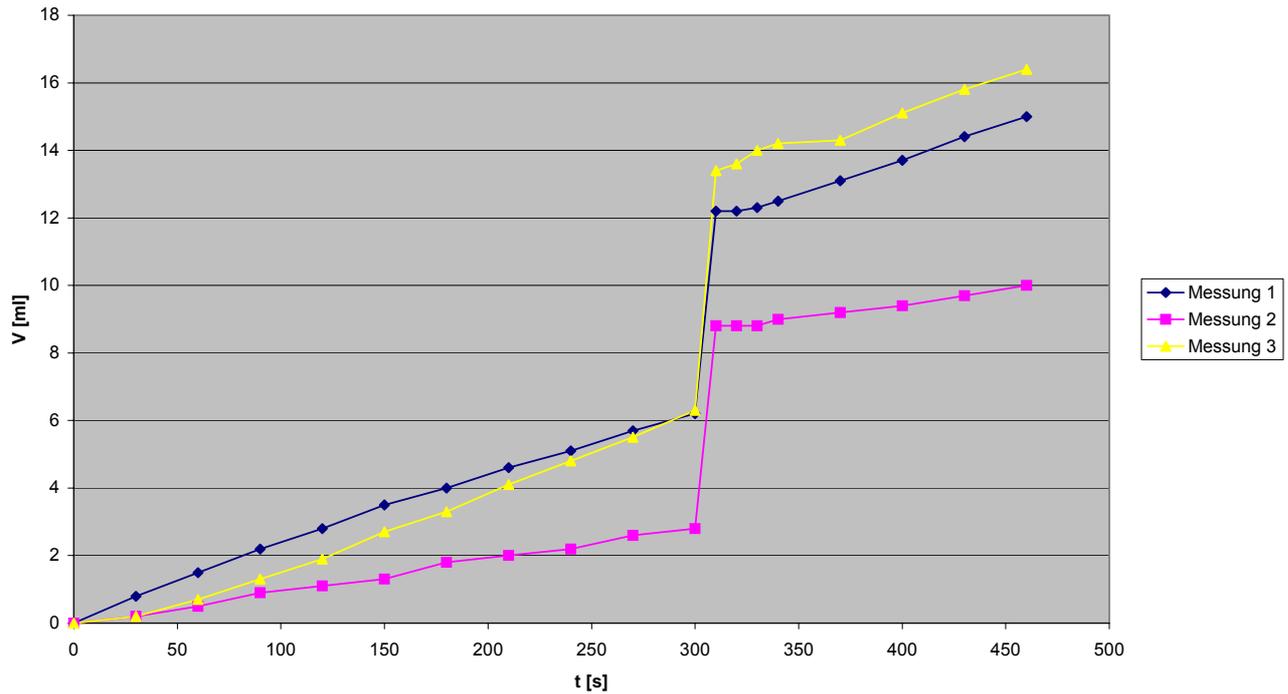
$$m_3 = 51 \text{ mg}$$

- Volumenmessung des verdampften Stickstoffs mit dem Eudiometer:

t [s]	V [ml] Messung 1	V [ml] Messung 2	V [ml] Messung 3
0	0,0	0,0	0,0
30	0,8	0,2	0,2
60	1,5	0,5	0,7
90	2,2	0,9	1,3
120	2,8	1,1	1,9
150	3,5	1,3	2,7
180	4,0	1,8	3,3
210	4,6	2,0	4,1
240	5,1	2,2	4,8
270	5,7	2,6	5,5
300	6,2	2,8	6,3
310	12,2	8,8	13,4
320	12,2	8,8	13,6
330	12,3	8,8	14,0
340	12,5	9,0	14,2
370	13,1	9,2	14,3
400	13,7	9,4	15,1
430	14,4	9,7	15,8
460	15,0	10,0	16,4

In einem Volumen-Zeit-Diagramm wird nun das Volumen des verdampften Stickstoffs gegen die Zeit aufgetragen; danach wird als entscheidende Messgröße die Volumenveränderung  $\Delta V$  in der Hauptperiode aus dem Diagramm ermittelt.

Diagramm Blei (293 K)



Übersicht über die Messergebnisse und deren arithmetische Mittel:

Messung Nr.	„Volumensprung“ $\Delta V$ [ml]	$\bar{V}$ [ml]	Masse des Probekörpers [mg]	$\bar{m}$ [g]
1	6,0	6,36	51	0,0513
2	6,0		52	
3	7,1		51	

Ob man nun die Messergebnisse für jede der drei Messungen in die im Theorieteil ausführlich hergeleitete Endformel (6) eingesetzt und dann mittelt, oder zuerst mittelt, und dann in Gleichung (6) einsetzt, ist unerheblich. Der Einfachheit halber haben wir den zweiten Weg gewählt; der gemittelte Wert für die spezifische Molwärme wird anschließend mit dem Literaturwert verglichen. Beim Einsetzen in die Endformel wurde für  $p$  der im Labor herrschende Luftdruck eingesetzt (1018 mbar), für  $T_{\text{Raum}}$  die Raumtemperatur (292,5 K), für die Verdampfungsenthalpie von Stickstoff der Literaturwert von  $5,586 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sowie für  $T_{\text{N}_2, \text{fl.}}$  der Literaturwert für den Siedepunkt von Stickstoff (77,4 K).

$$c_p = \frac{\Delta H_{\text{verd., N}_2} \cdot M_{\text{Pb}} \cdot p \cdot V}{R \cdot T_{\text{Raum}} \cdot m_{\text{Pb}} \cdot (T_{\text{Therm.}} - T_{\text{N}_2, \text{fl.}})}$$

$$c_p = \frac{5586 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 207,2 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 101800 \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 6,36 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}^3}{8,314 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 292,5 \cdot \text{K} \cdot 0,0513 \cdot \text{g} \cdot (293 \cdot \text{K} - 77,4 \cdot \text{K})} = 27,87 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$c_{p, \text{exp.}}$ [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$c_{p, \text{lit.}}$ [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Fehler %
27,87	26,65	4,6

2.4.2 Bestimmung der spezifischen mittleren Wärme von Wolfram (ausgehend von 293 K)

Die drei Messungen zur Bestimmung der molaren Wärme von Wolfram ausgehend von 293 K ergeben die folgenden Werte:

- Massen der Probenkörper:

$m_1 = 92 \text{ mg}$

$m_2 = 92 \text{ mg}$

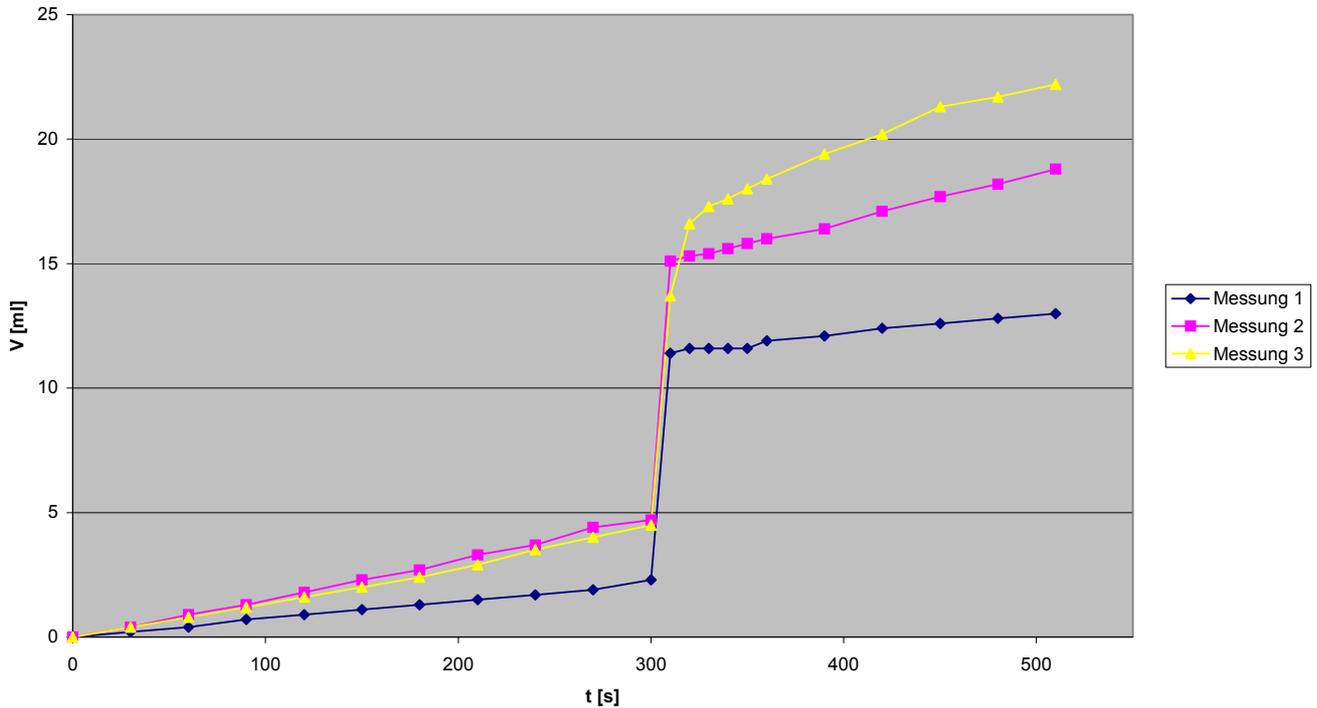
$m_3 = 91 \text{ mg}$

- Volumenmessung des verdampften Stickstoffs mit dem Eudiometer:

t [s]	V [ml] Messung 1	V [ml] Messung 2	V [ml] Messung 3
0	0,0	0,0	0,0
30	0,2	0,4	0,4
60	0,4	0,9	0,8
90	0,7	1,3	1,2
120	0,9	1,8	1,6
150	1,1	2,3	2,0
180	1,3	2,7	2,4
210	1,5	3,3	2,9
240	1,7	3,7	3,5
270	1,9	4,4	4,0
300	2,3	4,7	4,5
310	11,4	15,1	13,7
320	11,6	15,3	16,6
330	11,6	15,4	17,3
340	11,6	15,6	17,6
350	11,6	15,8	18,0
360	11,9	16,0	18,4
390	12,1	16,4	19,4
420	12,4	17,1	20,2
450	12,6	17,7	21,3
480	12,8	18,2	21,7
510	13,0	18,8	22,2

In einem Volumen-Zeit-Diagramm wird nun das Volumen des verdampften Stickstoffs gegen die Zeit aufgetragen; danach wird als entscheidende Messgröße die Volumenveränderung  $\Delta V$  in der Hauptperiode aus dem Diagramm ermittelt.

Diagramm Wolfram (293 K)



Übersicht über die Messergebnisse und deren arithmetische Mittel:

Messung Nr.	„Volumensprung“ $\Delta V$ [ml]	$\bar{V}$ [ml]	Masse des Probekörpers [mg]	$\bar{m}$ [g]
1	9,3	10,9	91	0,091 $\bar{3}$
2	10,6		91	
3	12,8		92	

Die entsprechenden Werte werden nun in die Gleichung (6) eingesetzt; der Wert für die spezifische Molwärme wird anschließend mit dem Literaturwert verglichen. Beim Einsetzen in die Endformel wurde für p der im Labor herrschende Luftdruck eingesetzt (1018 mbar), für  $T_{\text{Raum}}$  die Raumtemperatur (292,5 K), für die Verdampfungsenthalpie von Stickstoff der Literaturwert von  $5,586 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sowie für  $T_{\text{N}_2, \text{fl.}}$  der Literaturwert für den Siedepunkt von Stickstoff (77,4 K).

$$c_p = \frac{\Delta H_{\text{verd., N}_2} \cdot M_{\text{Pb}} \cdot p \cdot V}{R \cdot T_{\text{Raum}} \cdot m_{\text{Pb}} \cdot (T_{\text{Therm.}} - T_{\text{N}_2, \text{fl.}})}$$

$$c_p = \frac{5586 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 183,84 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 101800 \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 10,9 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}^3}{8,314 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 292,5 \cdot \text{K} \cdot 0,091\bar{3} \cdot \text{g} \cdot (293 \cdot \text{K} - 77,4 \cdot \text{K})} = 23,80 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$c_{p, \text{exp.}}$ [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$c_{p, \text{lit.}}$ [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Fehler %
23,80	24,27	1,9 %

2.4.3 Bestimmung der spezifischen mittleren Wärme von Kupfer (ausgehend von 293 K)

Die drei Messungen zur Bestimmung der molaren Wärme von Kupfer ausgehend von 293 K ergeben die folgenden Werte:

- Massen der Probenkörper:

$$m_1 = 51 \text{ mg}$$

$$m_2 = 53 \text{ mg}$$

$$m_3 = 18 \text{ mg}$$

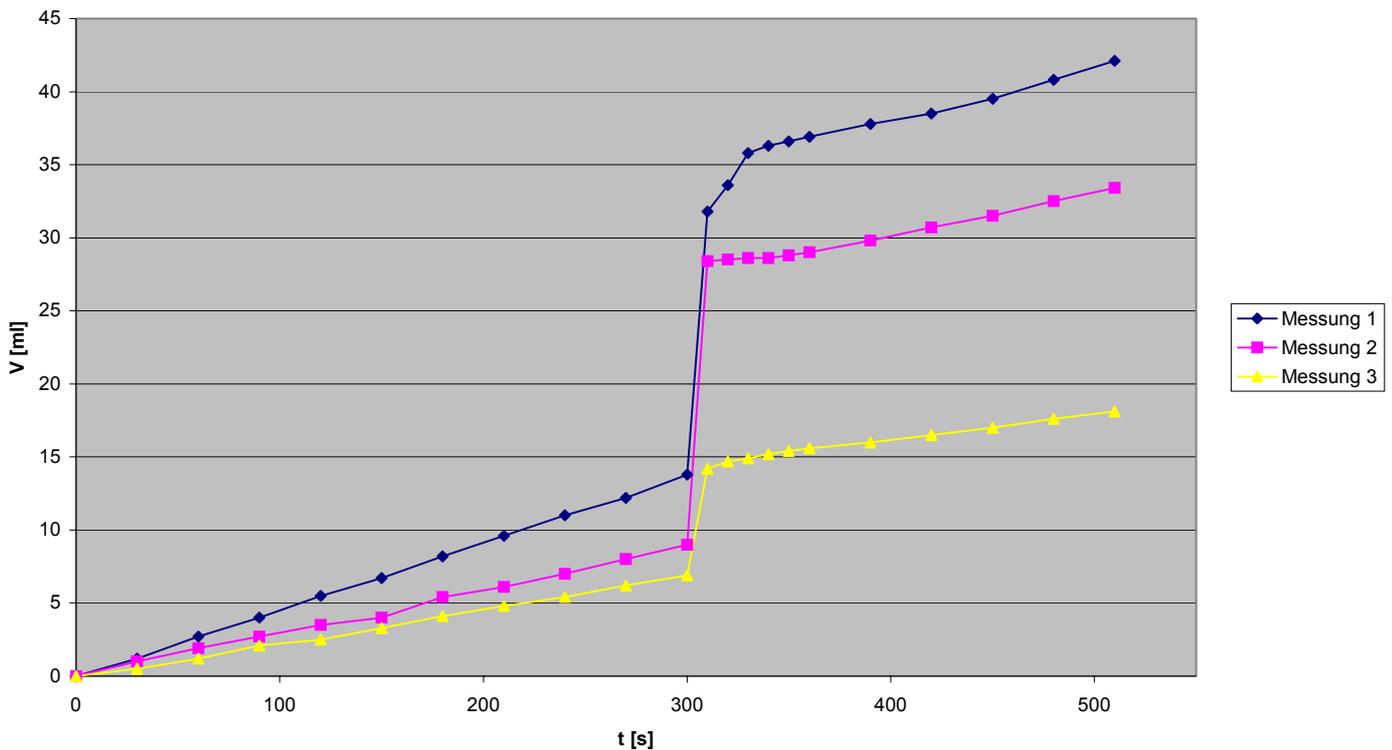
*Anmerkung: Die Masse des dritten Probenkörpers ist so gering, da bei der Zugabe des Kupfers in das Kalorimeter ein Großteil der Kupferspäne in der Glasverbindung nahe des Glasstopfens hängen blieb. Nach der Durchführung des Versuches wogen wir die Masse des nicht erfassten Kupfers aus und substrahierten von der Masse des ursprünglich eingewogenen Kupfers. Da nicht die gesamte Masse in das Kalorimeter fiel, haben wir diese Messung nicht in die Auswertung einbezogen.*

- Volumenmessung des verdampften Stickstoffs mit dem Eudiometer:

t [s]	V [ml] Messung 1	V [ml] Messung 2	V [ml] Messung 3
0	0,0	0,0	0,0
30	1,2	1,0	0,5
60	2,7	1,9	1,2
90	4,0	2,7	2,1
120	5,5	3,5	2,5
150	6,7	4,0	3,3
180	8,2	5,4	4,1
210	9,6	6,1	4,8
240	11,0	7,0	5,4
270	12,2	8,0	6,2
300	13,8	9,0	6,9
310	31,8	28,4	14,2
320	33,6	28,5	14,7
330	35,8	28,6	14,9
340	36,3	28,6	15,2
350	36,6	28,8	15,4
360	36,9	29,0	15,6
390	37,8	29,8	16,0
420	38,5	30,7	16,5
450	39,5	31,5	17,0
480	40,8	32,5	17,6
510	42,1	33,4	18,1

In einem Volumen-Zeit-Diagramm wird nun das Volumen des verdampften Stickstoffs gegen die Zeit aufgetragen; danach wird als entscheidende Messgröße die Volumenveränderung  $\Delta V$  in der Hauptperiode aus dem Diagramm ermittelt.

Diagramm Kupfer (293 K)



Übersicht über die Messergebnisse und deren arithmetische Mittel:

Messung Nr.	„Volumensprung“ $\Delta V$ [ml]	$\bar{V}$ [ml]	Masse des Probekörpers [mg]	$\bar{m}$ [g]
1	23,2	20,05	51	0,052
2	19,6		53	
3	(8,3)		(18)	

Die entsprechenden Werte werden nun in die Gleichung (6) eingesetzt; der gemittelte Wert für die spezifische Molwärme wird anschließend mit dem Literaturwert verglichen. Beim Einsetzen in die Endformel wurde für  $p$  der im Labor herrschende Luftdruck eingesetzt (1018 mbar), für  $T_{\text{Raum}}$  die Raumtemperatur (292,5 K), für die Verdampfungsenthalpie von Stickstoff der Literaturwert von  $5,586 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sowie für  $T_{\text{N}_2, \text{fl.}}$  der Literaturwert für den Siedepunkt von Stickstoff (77,4 K).

$$c_p = \frac{\Delta H_{\text{verd., N}_2} \cdot M_{\text{Pb}} \cdot p \cdot V}{R \cdot T_{\text{Raum}} \cdot m_{\text{Pb}} \cdot (T_{\text{Therm.}} - T_{\text{N}_2, \text{fl.}})}$$

$$c_p = \frac{5586 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 63,546 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 101800 \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 20,05 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}^3}{8,314 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 292,5 \cdot \text{K} \cdot 0,052 \cdot \text{g} \cdot (293 \cdot \text{K} - 77,4 \cdot \text{K})} = 26,57 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$c_{p, \text{exp.}}$ [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$c_{p, \text{lit.}}$ [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Fehler %
26,57	24,44	8,7 %

2.4.4 Bestimmung der spezifischen mittleren Wärme von Blei (ausgehend von 313 K)

Die drei Messungen zur Bestimmung der molaren Wärme von Blei ausgehend von 313 K ergeben die folgenden Werte:

- Massen der Probenkörper:

$m_1 = 59 \text{ mg}$

$m_2 = 53 \text{ mg}$

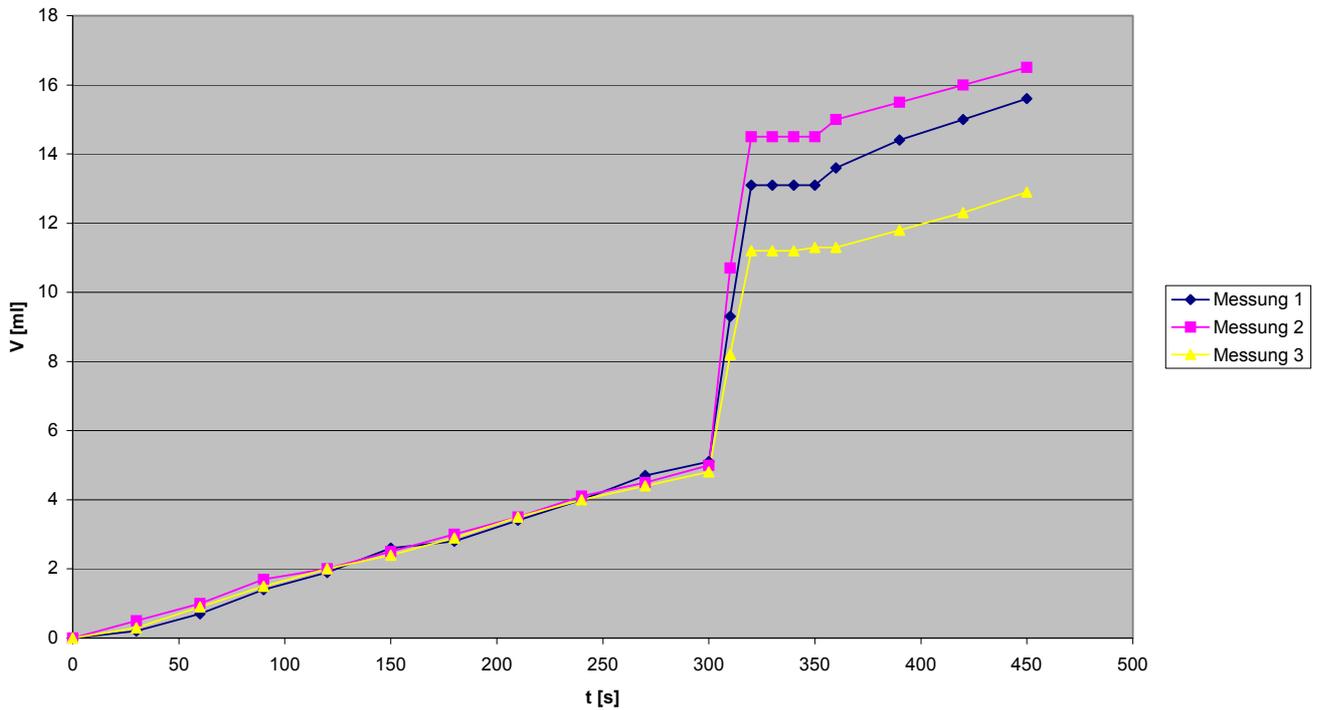
$m_3 = 52 \text{ mg}$

- Volumenmessung des verdampften Stickstoffs mit dem Eudiometer:

t [s]	V [ml] Messung 1	V [ml] Messung 2	V [ml] Messung 3
0	0,0	0,0	0,0
30	0,2	0,5	0,3
60	0,7	1,0	0,9
90	1,4	1,7	1,5
120	1,9	2,0	2,0
150	2,6	2,5	2,4
180	2,8	3,0	2,9
210	3,4	3,5	3,5
240	4,0	4,1	4,0
270	4,7	4,5	4,4
300	5,1	5,0	4,8
310	9,3	10,7	8,2
320	13,1	14,5	11,2
330	13,1	14,5	11,2
340	13,1	14,5	11,2
350	13,1	14,5	11,3
360	13,6	15,0	11,3
390	14,4	15,5	11,8
420	15,0	16,0	12,3
450	15,6	16,5	12,9

In einem Volumen-Zeit-Diagramm wird nun das Volumen des verdampften Stickstoffs gegen die Zeit aufgetragen; danach wird als entscheidende Messgröße die Volumenveränderung  $\Delta V$  in der Hauptperiode aus dem Diagramm ermittelt.

Diagramm Blei (313 K)



Übersicht über die Messergebnisse und deren arithmetische Mittel:

Messung Nr.	„Volumensprung“ $\Delta V$ [ml]	$\bar{V}$ [ml]	Masse des Probekörpers [mg]	$\bar{m}$ [g]
1	8,0	7,96	59	0,0546
2	9,5		53	
3	6,4		52	

Die entsprechenden Werte werden nun in die Gleichung (6) eingesetzt; der gemittelte Wert für die spezifische Molwärme wird anschließend mit dem Literaturwert verglichen. Beim Einsetzen in die Endformel wurde für  $p$  der im Labor herrschende Luftdruck eingesetzt (1018 mbar), für  $T_{\text{Raum}}$  die Raumtemperatur (292,5 K), für die Verdampfungsenthalpie von Stickstoff der Literaturwert von  $5,586 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sowie für  $T_{\text{N}_2, \text{fl.}}$  der Literaturwert für den Siedepunkt von Stickstoff (77,4 K).

$$c_p = \frac{\Delta H_{\text{verd., N}_2} \cdot M_{\text{Pb}} \cdot p \cdot V}{R \cdot T_{\text{Raum}} \cdot m_{\text{Pb}} \cdot (T_{\text{Therm.}} - T_{\text{N}_2, \text{fl.}})}$$

$$c_p = \frac{5586 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 207,2 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 101800 \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 7,96 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}^3}{8,314 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 292,5 \cdot \text{K} \cdot 0,0546 \cdot \text{g} \cdot (313 \cdot \text{K} - 77,4 \cdot \text{K})} = 29,97 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$c_{p, \text{exp.}}$ [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$c_{p, \text{lit.}}$ [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Fehler %
29,97	----	---

Da in der Literatur kein Wert für  $c_p$  für Blei bei 40 °C zu finden ist, kann leider kein Vergleich mit dem Literaturwert angeführt werden.

2.4.5 Bestimmung der spezifischen mittleren Wärme von Blei (ausgehend von 333K)

Die drei Messungen zur Bestimmung der molaren Wärme von Blei ausgehend von 333 K ergeben die folgenden Werte:

- Massen der Probenkörper:

$m_1 = 53 \text{ mg}$

$m_2 = 57 \text{ mg}$

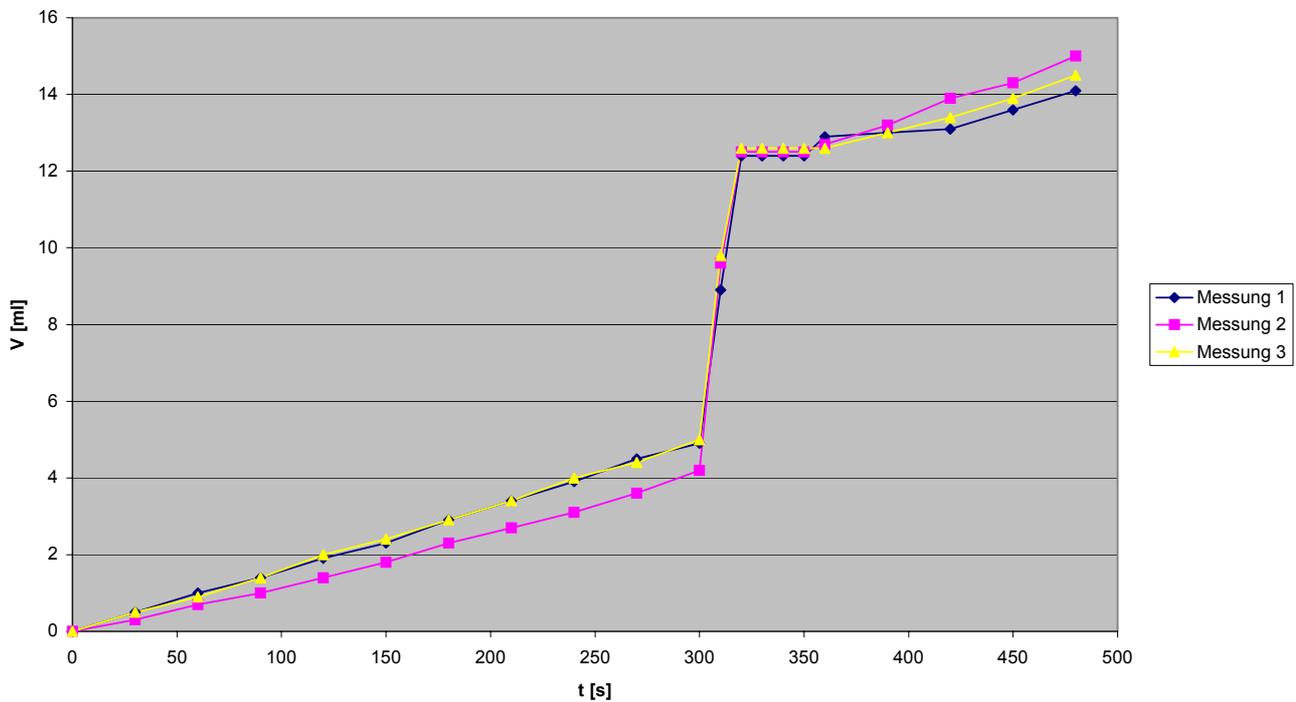
$m_3 = 53 \text{ mg}$

- Volumenmessung des verdampften Stickstoffs mit dem Eudiometer:

t [s]	V [ml] Messung 1	V [ml] Messung 2	V [ml] Messung 3
0	0,0	0,0	0,0
30	0,5	0,3	0,5
60	1,0	0,7	0,9
90	1,4	1,0	1,4
120	1,9	1,4	2,0
150	2,3	1,8	2,4
180	2,9	2,3	2,9
210	3,4	2,7	3,4
240	3,9	3,1	4,0
270	4,5	3,6	4,4
300	4,9	4,2	5,0
310	8,9	9,6	9,8
320	12,4	12,5	12,6
330	12,4	12,5	12,6
340	12,4	12,5	12,6
350	12,4	12,5	12,6
360	12,9	12,7	12,6
390	13,0	13,2	13,0
420	13,1	13,9	13,4
450	13,6	14,3	13,9
480	14,1	15,0	14,5

In einem Volumen-Zeit-Diagramm wird nun das Volumen des verdampften Stickstoffs gegen die Zeit aufgetragen; danach wird als entscheidende Messgröße die Volumenveränderung  $\Delta V$  in der Hauptperiode aus dem Diagramm ermittelt.

Diagramm Blei (333 K)



Übersicht über die Messergebnisse und deren arithmetische Mittel:

Messung Nr.	„Volumensprung“ $\Delta V$ [ml]	$\bar{V}$ [ml]	Masse des Probekörpers [mg]	$\bar{m}$ [g]
1	7,5	7,8	53	0,0543
2	8,3		57	
3	7,6		53	

Die entsprechenden Werte werden nun in die Gleichung (6) eingesetzt; der gemittelte Wert für die spezifische Molwärme wird anschließend mit dem Literaturwert verglichen. Beim Einsetzen in die Endformel wurde für  $p$  der im Labor herrschende Luftdruck eingesetzt (1018 mbar), für  $T_{\text{Raum}}$  die Raumtemperatur (292,5 K), für die Verdampfungsenthalpie von Stickstoff der Literaturwert von  $5,586 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sowie für  $T_{\text{N}_2, \text{fl.}}$  der Literaturwert für den Siedepunkt von Stickstoff (77,4 K).

$$c_p = \frac{\Delta H_{\text{verd., N}_2} \cdot M_{\text{Pb}} \cdot p \cdot V}{R \cdot T_{\text{Raum}} \cdot m_{\text{Pb}} \cdot (T_{\text{Therm.}} - T_{\text{N}_2, \text{fl.}})}$$

$$c_p = \frac{5586 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 207,2 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 101800 \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 7,8 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}^3}{8,314 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 292,5 \cdot \text{K} \cdot 0,0543 \cdot \text{g} \cdot (333 \cdot \text{K} - 77,4 \cdot \text{K})} = 27,21 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$c_{p, \text{exp.}}$ [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$c_{p, \text{lit.}}$ [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Fehler %
27,21	----	---

Da in der Literatur kein Wert für  $c_p$  für Blei bei 60 °C zu finden ist, kann leider kein Vergleich mit dem Literaturwert angeführt werden.

### **3. Diskussion der Versuchsergebnisse**

Bei der Betrachtung der Versuchsergebnisse fallen zwei Dinge auf:

a)

Obwohl die verwendeten Metalle völlig verschiedene Schmelzpunkte besitzen (vom niedrigschmelzenden, weichem Blei [ $F_p = 328\text{ °C}$ ] über Kupfer [ $F_p = 1083\text{ °C}$ ] bis hin zum Wolfram, das den höchsten Schmelzpunkt der Elemente überhaupt besitzt [ $F_p = 3410\text{ °C}$ ]), ähneln sich die molaren Wärmekapazitäten sehr, sie liegen im Mittel bei ca.  $25\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Dieses auf den ersten Blick überraschende Phänomen beobachteten Dulong und Petit schon im Jahr 1820: Viele Elemente in fester Form, besonders die Metalle, besitzen bei Zimmertemperatur Molwärmern um  $25\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dies nennt man die **Dulong-Petit'sche Regel**. Eine einfache Erklärung für diesen Sachverhalt liefert die klassische kinetische Gastheorie: Ihr zufolge entspricht jedem Schwingungsfreiheitsgrad eine mittlere kinetische Energie von  $0,5\text{ RT}$  (pro Mol). Da jedes Atom im Metallverband drei Freiheitsgrade besitzt, beträgt die mittlere Gesamtenergie also  $1,5\text{ RT}$ . Für die potentielle Energie, die nach der kinetischen Gastheorie jedes schwingende Atom besitzt, wird derselbe Energiebetrag angesetzt, sodass sich  $E = 3\text{ RT}$  ergibt. Integration nach T ergibt für die Wärmekapazität  $3\text{ R} = 3 \cdot 8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 25\text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

b)

Weiterhin ist an der Messreihe mit dem Metall Blei zu erkennen, dass die spezifische Wärmekapazität keineswegs, wie man aus den obigen Überlegungen der kinetischen Gastheorie folgern müsste, temperaturunabhängig ist, sondern mit der Temperatur steigt. Dies findet man auch tatsächlich; z.B. bei tiefen Temperaturen nähert sich die spezifische Wärmekapazität der Metalle dem Wert Null an.

### **4. Fehlerbetrachtung**

Folgende Fehlerquellen müssen in Betracht gezogen werden:

- Austritt des verdampfenden Stickstoffs am Schliff der Apparatur
- Schwankungen der Temperatur der Stickstoffumgebung des DEWAR-Gefäßes während des Versuches
- Ablesefehler durch die Schwierigkeit der sehr schnell aufsteigenden Gasblasen
- Eventuelle Verunreinigungen der Proben
- Wägefehler
- Z.T. war es schwierig, die Proben vollständig in den Probenraum einzubringen, da sich an der Innenwand des Glasrohres, das Probenraum und Kalorimeter verbindet, Schliff Fett befand, das mit unserem Mitteln nicht vollständig zu entfernen war.

### **5. Literatur**

- Handbook of Chemistry and Physics, 79<sup>th</sup> edition, 1998-1999
- Atkins: Physikalische Chemie, 2. Auflage 1997 VCH-Weinheim