

Versuch 12: Wärmeflusskalorimetrie - Bestimmung der Molwärme verschiedener Stoffe -

1. Theorie und Aufgabenstellung

Theorie und Methode

Wärmeübertragungen, die mit physikalischen oder chemischen Reaktionen im Zusammenhang stehen, können mithilfe der **Kalorimetrie** untersucht werden.

Es gibt unterschiedliche Arten von Kalorimetern, die sich prinzipiell nur in der Art und Weise der Messung des Wärmeumsatzes unterscheiden.

Bei der **Wärmeflusskalorimetrie** misst man den Wärmeaustausch zwischen einem Reaktionsraum mit Probekörper und der Kalorimeterumgebung, deren Temperatur konstant gehalten wird.

Dabei ist die Messung der **Abkühlungsgeschwindigkeit** des Probekörpers Grundlage des Versuches und anschließender Auswertung.

Grundsätzlich ist die Wärmemenge Q eines Körpers in einem System temperaturabhängig:

$Q \sim T$ mit: $Q = -c \cdot dT$. Die Proportionalitätskonstante c wird als spezifische Wärmekapazität c bzw. Molwärme c_m bezeichnet und ist stoffspezifisch.

Die **spezifische Wärmekapazität c** eines Körpers ist dabei als diejenige Wärmemenge definiert, die erforderlich ist, um 1 Gramm eines Stoffes um 1 Kelvin zu erwärmen. Analog dazu ist die **spezifische Molwärme c_m** diejenige Energie, die einem Mol eines Stoffes zugeführt werden muss, um eine Erwärmung von 1 Kelvin zu erreichen.

Der im Versuch gemessene Abkühlungsvorgang wird wie folgt beschrieben:

$$dQ = -c \cdot dT = A (T - T_0) dt$$

dQ : Wärmeverlust

c : spezifische Wärmekapazität (c_v bei konstantem Volumen bzw. c_p bei konstantem Druck)

dT : Temperaturänderung in der Zeit dt

t : Zeit

A : Apparatekonstante

T_0 : Temperatur des Eisbades (= Kalorimeterumgebung)

T : Temperatur zur Zeit t

Wird diese Gleichung integriert:

$$\int_{T_a}^T \frac{dT}{T - T_0} = -\frac{A}{c} \int_{t_0}^t dt$$

ergibt sich daraus das **Newton'sche Abkühlungsgesetz**:

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

Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von der Apparatekonstanten A und der spezifischen Wärmekapazität c läßt sich die letzte Gleichung mit $\ln(T-T_0)$ gegen die Zeit t in einem Diagramm als Gerade darstellen, aus deren Steigung $m = -A/c$ mit bekannter Apparatekonstanten A über einen weiteren Schritt die spezifische Molwärme ermittelt werden kann.

Aufgabenstellung

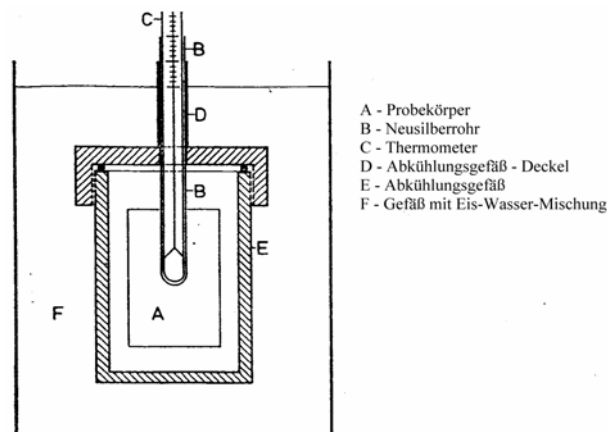
Mithilfe der Wärmeflusskalorimetrie sollen die Molwärmen c_p für Kupfer, Eisen, Blei und Graphit bestimmt werden.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Geräte und Chemiekalien

x-t-Schreiber, 10 l Eimer, Dreibein, Heizplatte, Kalorimeter, Thermoelement (Eigenbau), 250 ml Becherglas; 4 Probenkörper aus Kupfer, Eisen, Blei und Graphit, Eis

2.2 Aufbau



2.3 Durchführung

Die Aufnahme der Messwerte ist mit einem x-t-Schreiber möglich.

Dabei erfolgt die Messung der Temperaturdifferenz zwischen isothermer Hülle und Probekörper über ein Thermoelement, dessen Thermospannung von dem x-t-Schreiber aufgezeichnet wird.

Zuerst erfolgt die Eichung des x-t-Schreibers wie im Skript beschrieben auf eine Skala von 0 bis 100, die der Temperatur in ° Celsius entspricht.

Beim Versuch wird der zuvor aufgeheizte Probekörper in eine definierte Position innerhalb des Abkühlungsgefäßes gebracht und der x-t-Schreiber sofort eingeschaltet (Geschwindigkeit 5mm/min). Anschließend wird der Teil des Thermoelementes, welcher für die höhere Temperatur vorgesehen ist, in das zentrale Meßrohr des Probenkörpers eingesetzt.

Begonnen wird die Versuchsreihe mit einem Stoff, dessen Wärmekapazität bekannt ist (in diesem Fall: Wasser), um mithilfe der Wasser-Luft-Messung die Apparatekonstante A bestimmen zu können.

Diese soll während der folgenden Versuche berechnet und vom Betreuer überprüft werden.

2.4 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

Die im Anhang beigelegten Diagramme sind wie folgt zu interpretieren:

Der steile Anstieg zu Beginn der Messung entspricht dem Zeitraum, in dem das zur Temperaturmessung verwendete Thermoelement vom Aufbewahrungsrohr im Eisbad an den aufgeheizten Probekörper gebracht wird. Der zweite abfallende Teil der Kurve entspricht dem zu untersuchenden Abkühlungsvorgang des aufgeheizten Probekörpers (=Energieverlust an die Umgebung).

Aus den Diagrammen wird unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Apparatekonstante A und spezifischer Wärmekapazität c mithilfe von $\ln(T-T_0)$ gegen die Zeit t erneut in einem Diagramm eine Gerade dargestellt, aus deren Steigung $m = -A/c$ mit bekannter Apparatekonstanten A über einen weiteren Schritt die spezifische Molwärme c_m ermittelt werden kann.

Ermittlung der Apparatekonstanten A

Zur Ermittlung der Apparatekonstanten A nutzt man die Abkühlkurve eines hohlen Eichkörpers gefüllt mit Stoffen, deren spezifische Molwärme bekannt ist (Luft und Wasser). Es gilt:

$$m_{\text{Wasser}} = -\frac{A}{(c_{\text{Körper}} - c_{\text{Wasser}})}$$

$$m_{\text{Luft}} = -\frac{A}{(c_{\text{Körper}} - c_{\text{Luft}})}$$

Dabei sind m_W und m_L die Steigungen der Eichgeraden von Wasser und Luft.

Unter Vernachlässigung der spezifischen Molwärme von Luft erhält man für die Wärmekapazität des Eichkörpers durch Gleichsetzen der beiden Gleichungen und anschließendem Umformen folgende Formel:

$$c_K = \frac{c_W \cdot m_W}{(m_L - m_W)}$$

Setzt man anschließend für $c_K = -(A/m_L)$, so ist die Apparatekonstante A:

$$A = \frac{c_{m,\text{Wasser}}}{(m_L^{-1} - m_W^{-1})}$$

Als Wassereinwaage wurde $m = 21,1\text{g}$ gemessen.

Mit einer spezifischen Wärmekapazität von $c = 4,187 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ ergibt sich somit eine Wärmekapazität von $c_{21,1\text{g}} = 88,35 \text{ JK}^{-1}$.

Für die spezifische Molwärme errechnet sich bei einer molaren Masse für Wasser von 18,015 g/mol dementsprechend ein Wert von $c_m = 75,366 \text{ JK}^{-1}$.

Für die Apparatekonstante A ergibt sich demnach:

$$A = \frac{c_{m, \text{Wasser}}}{(m_L^{-1} - m_W^{-1})} = \frac{75,366 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}{(-0,078)^{-1} - (-0,05)^{-1} \text{ min}^{-1}} = 10,497 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{min}}$$

Bestimmung der spezifischen Molwärme verschiedener Probekörper

Auch bei den Abkühlkurven der Probekörper entspricht die Steigung m dem negativen Quotienten A/c.

Durch Umformen erhält man somit für die Wärmekapazität c bezogen auf die Masse des Probenkörpers $c = -A/m$.

Um von diesem Wert auf die Molwärme zu schließen, muß auf ein Mol umgerechnet werden:

$$c_p = c_{\text{Probekörper}} \cdot \frac{M_{\text{Probekörper}}}{m_{\text{Probekörper}}}$$

Mithilfe der Steigung m der Kurve $\ln(T-T_0)$ gegen die Zeit t ergibt sich für die Molwärme des Stoffes:

$$c_p = - \frac{A}{m(\text{Steigung})} \cdot \frac{M_{\text{Probekörper}}}{m_{\text{Probekörper}}}$$

Messergebnisse und Auswertung

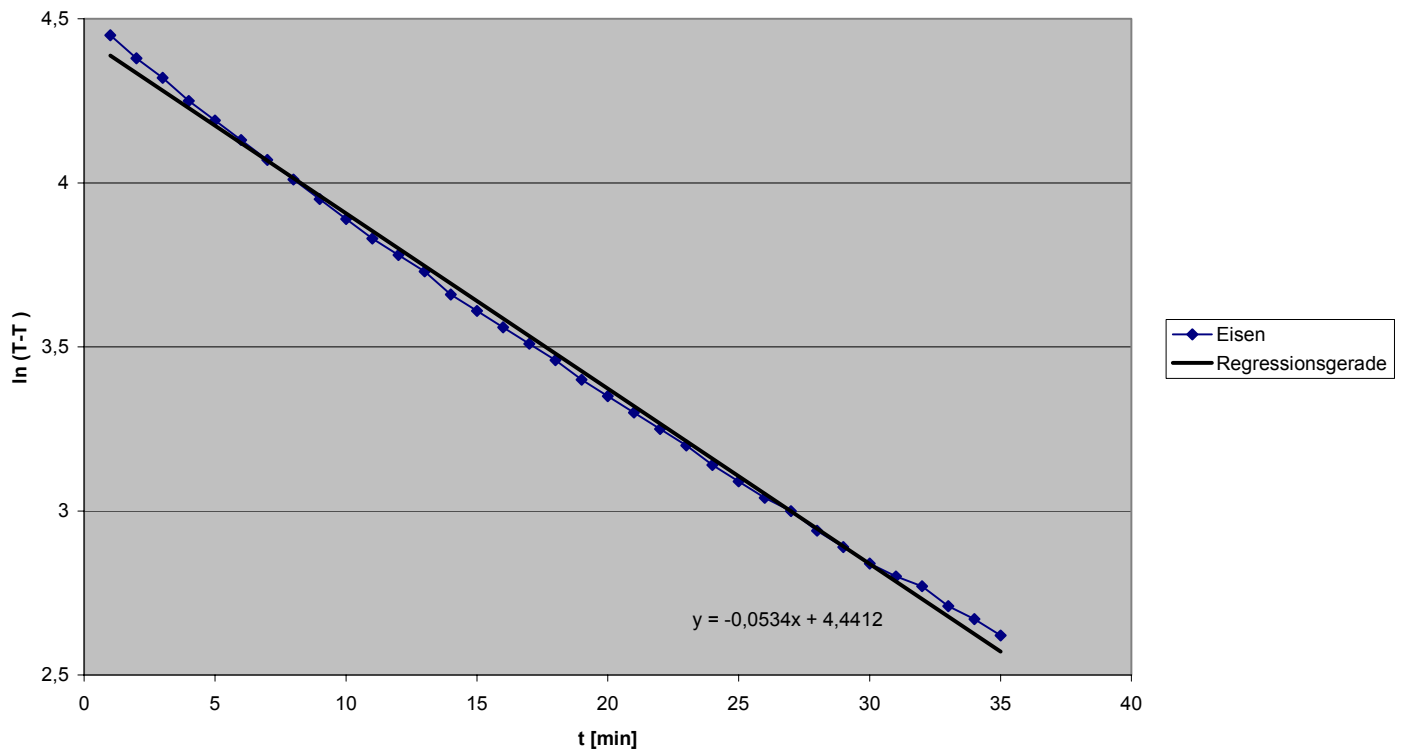
Die von dem x-t-Schreiber aufgenommenen Abkühlungskurven befinden sich im Anhang.

Mithilfe dieser Werte werden für jeden Probekörper $\ln(T-T_0)$ gegen die Zeit t aufgetragen..

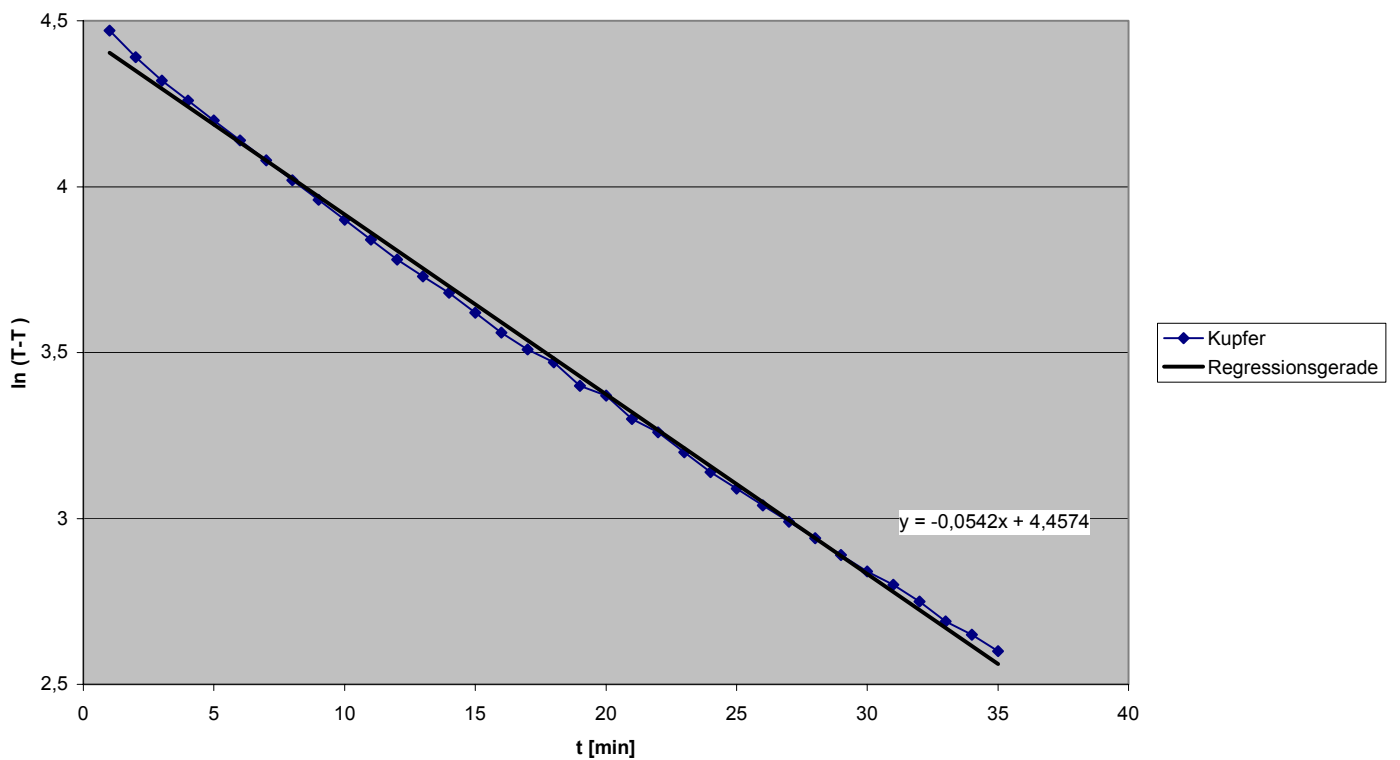
T_0 entspricht dabei der Umgebungstemperatur, d.h. der Temperatur des Wasserbades von 0°C. Auf den folgenden 2 Seiten befinden sich die entsprechenden Graphen, deren Steigung m im nächsten Schritt zur Berechnung molaren Wärmekapazität benötigt wird.⁸

Im Anschluß an die 4 graphischen Darstellung folgt eine tabellarische Übersicht über die ausgewerteten Daten einschließlich der Abweichungen von Literaturwerten, sowie eine Beispielrechnung.

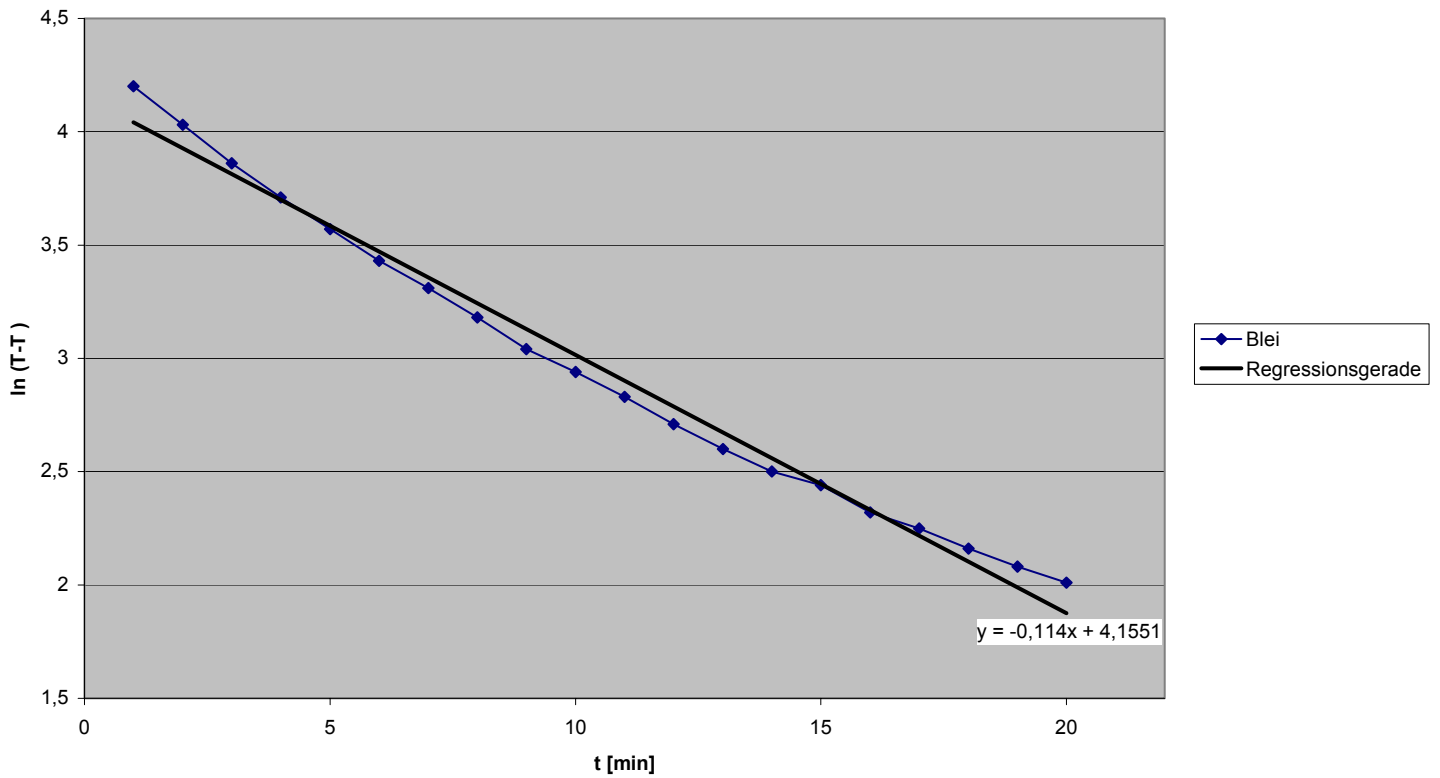
Eisen



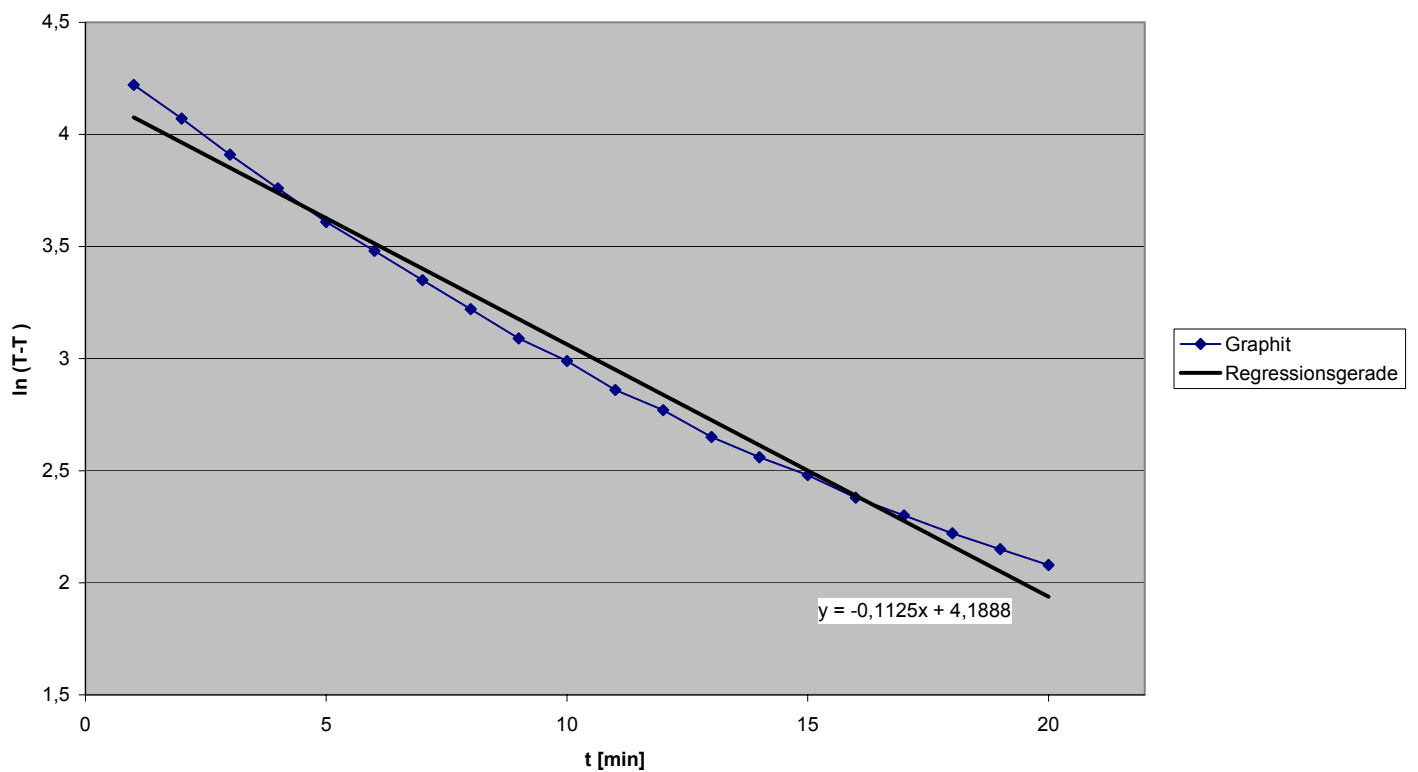
Kupfer



Blei



Graphit



Probekörper	m [g]	M [g/mol]	m [min ⁻¹] (Steigung)	C _{p, exp.} [J/K · mol]	C _{p, lit} [J/K · mol]	Abweichung [%]
Eisen	322,6	55,85	-0,0534 *	34,032 **	25,100	35,6
Kupfer	367,5	63,55	-0,0542	33,491	24,440	26,7
Blei	453,9	207,20	-0,1140	42,033	26,440	58,9
Graphit	79,3	12,01	-0,1125	14,131	8,527	65,7

Beispielrechnung:

* Steigung m des Graphen, ermittelt aus der Geradengleichung $y = -0,0534x + 4,4412$

$$**c_{p, Eisen} = -\frac{A}{m(\text{Steigung})} \cdot \frac{M_{Eisen}}{m_{\text{Probekörper, Eisen}}} = -\frac{10,497 J \cdot K^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{-0,0534 \cdot \text{min}^{-1}} \cdot \frac{55,85 g \cdot \text{mol}^{-1}}{322,6 g} = 34,032 \frac{J}{K \cdot \text{mol}}$$

3. Fehlerbetrachtung

Schon vor Beginn des eigentlichen Versuches kann es zu fehlerhaften Messdaten kommen; z.B. bei der Wägung der Probekörper mit einer Waage mit im Vergleich zu einer Präzisionswaage großer Standardabweichung oder bei der Kalibrierung des x-t-Schreibers. Weiterhin können Fehler in der Wärmesenke entstehen, da es leicht passiert, dass der Teil des Thermoelementes, der sich im Wasserbad befindet, zu nahe am Kalorimeter oder am Eimerrand war bzw. kurzzeitig herausgehoben wurde.

Schwierigkeiten bereitete aber v.a. die Auswertung und die damit verbundene Zeichnung der Ausgleichsgeraden, was somit auch die größte Fehlerquelle darstellt.

Bei dem Logarithmieren der Abkühlkurven zur Bestimmung der Ausgleichsgeraden, fiel das Zeichnen der Geraden schwerer, je kürzer der Abkühlvorgang der Probe dauerte.

Für die Extrapolation hätte man auch nur die ersten Werte verwenden dürfen, denn je weiter der Abkühlungsvorgang fortgeschritten ist, desto weniger ähnelt die Kurve einer Geraden.

Zusätzlich kommt es zu Fehlern, wenn die Überführung des Probekörpers in das Kalorimeter und in das Eisbad zu lange dauert.

Insgesamt kommt es so schnell zu mehreren kleinen Fehlern, die sich summieren und bei der Auswertung fortpflanzen, sodass große Abweichungen der Ergebnisse von den Literaturwerten (zwischen ca. 26 und 65 %) entstehen.

Zusätzlich sollte nicht vergessen werden, dass es sich durch die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von A und c bei der zur Auswertung herangezogenen Gleichung um eine Näherungsgleichung handelt.

Literaturangaben:

Atkins, P. W.: Physikalische Chemie. 1. Aufl.. Weinheim: Wiley- VCH 1987