

T4 – Temperaturabhängigkeit der Molwärme

1. Theoretische Grundlagen zum Versuch:

Bei diesem Versuch soll die Molwärme von Kupfer bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Dazu wird einem Probekörper aus Kupfer bei verschiedenen Temperaturen eine genau definierte Wärmemenge zugeführt. Der Probekörper enthält einen Platindraht und eine Heizspirale. Der so bewirkte Temperaturanstieg wird bestimmt, indem der Widerstand des Platindrahtes – der sich proportional zur Temperatur des Kupferstückes verhält – über eine Wheatstone'sche Brücke ermittelt wird.

2. Versuchsdurchführung

Zunächst wird eine Eichmessung durchgeführt. Der Probekörper wird vollständig in flüssigen Stickstoff getaucht ($\sim 77,5$ K), die Wheatstone'sche Brücke ausgeglichen gestellt und der so eingestellte Widerstand abgelesen und notiert.

Zur eigentlichen Messung wird der Probekörper auf die nächst höhere (vorgegebene) Höhe eingestellt. Die Wheatstone'sche Brücke wird auf -5 mV gestellt und der Widerstand notiert. Wenn die Spannung der Brücke auf 0 mV angestiegen ist, wird die Heizung eingeschaltet, bis 50 mV erreicht sind. Die Heizzeit und die Heizstromstärke werden notiert. Wenn die Kurve ca. 500 s konstant bleibt, wird die Messung beendet.

3. Versuchsauswertung

Zur Auswertung der Messergebnisse muss zunächst aus dem an der Wheatstone Brücke eingestellten Widerstand R_V der unbekannte Widerstand R_D berechnet werden. Die Gleichung zur Wheatstone Schaltung muss somit nach R_D umgestellt werden.

$$R_D = \frac{R_2}{R_1} * R_V$$

Aus den Werten $R_D(77,5 \text{ K}) = 19,625 \text{ } \Omega$ und $R_D(273,2 \text{ K}) = 99,125 \text{ } \Omega$ wird die Eichgerade ($R_D = a + bT$) erstellt und es ergibt sich für a und b :

$$a = -11,858 \text{ } \Omega$$

$$b = 0,4062 \text{ } \Omega/\text{K}$$

Die Änderung der Brückenspannung ΔU wird an Hand der ausgedruckten Messkurven graphisch bestimmt. Dazu wird die gegen Ende der Messung erhaltene Gerade im U/t -Diagramm in Richtung $t = 0$ verlängert und der entsprechende Wert bei der Nullstelle der Kurve abgelesen. (siehe Anhang)

Mit dem Wert für ΔU kann dann ΔR_D berechnet werden:

$$\Delta R_D = \frac{(R_2 + R_D)^2 \Delta U}{R_2 U_0 - (R_2 + R_D) \Delta U}$$

Die Steigung der Eichgeraden, die aus den Widerstandswerten für $T = 77,5 \text{ K}$ und $T = 273,5 \text{ K}$ ermittelt wird, gibt den Zusammenhang zwischen ΔT und dem ermittelten Widerstand an.

$$\Delta T = \frac{\Delta R_D}{b} \quad \text{b: Steigung der Eichgeraden}$$

Da sich aus der Eichgeraden jedoch nur die Temperatur T_a zu Beginn des Heizens bestimmen lässt, muss dieser Wert auf eine für jede Messung gültige mittlere Temperatur T_m korrigiert werden:

$$T_m = T_a + 0,5\Delta T$$

Die im Verlauf der Messung zugeführte Wärmemenge errechnet sich wie folgt:

$$\Delta Q = U_H * I_H * \Delta t$$

U_H : Heizspannung (= 78,9 V)
 I_H : Heizstrom
 t : Heizdauer

Daraus lässt sich wiederum mit Hilfe der Masse m des Probekörpers ($m = 794,09 \text{ g}$) und der molaren Masse M von Kupfer ($M(\text{Cu}) = 63,50 \text{ g/mol}$) die Molwärme c_p berechnen.

$$c_p = \frac{M * \Delta Q}{m * \Delta T}$$

Die Messwerte sowie die daraus ermittelten Ergebnisse sind in der Tabelle im Anhang zusammengefasst dargestellt.

Die verwendeten Literaturwerte für c_p wurden dem „Landolt-Börnstein“ (Band II,4; 6. Auflage, 1961, Springer Verlag) entnommen:

T/K	c_p /(J/mol*K)	(c_p/T) /(J/mol*K ²)
20,00	0,480	0,02400
40,00	3,770	0,09425
60,00	8,680	0,14467
80,00	12,930	0,16163
100,00	16,100	0,16100
150,00	20,520	0,13680
200,00	22,720	0,11360
250,00	23,930	0,09572
298,15	24,470	0,08207

Des Weiteren werden noch die Enthalpie- und Entropieänderung des Versuches berechnet:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT$$

Zur Berechnung der Integrale werden die Messwerte für c_p bzw. c_p/T in einem Diagramm gegen T aufgetragen, mit Hilfe von Origin eine Fitkurve erstellt und deren Funktionsgleichung wird dann integriert. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass jeweils der gleiche Kurvenverlauf integriert wird (d. h. immer der gleiche Fit verwendet wird).

Als Integrationsgrenzen verwenden wir $T_1 = 100$ K und $T_2 = 230$ K, da unsere Messwerte sich auf diesen Bereich beschränken.

Damit ergeben sich folgende Werte für die Enthalpie- und Entropieänderung:

$$\Delta H = 3,3724 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H (\text{Literatur}) = 2,7401 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = 16,9884 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta S (\text{Literatur}) = 17,5813 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

4. Fehlerbetrachtung

Die Werte für c_p und c_p/T liegen etwas über den jeweiligen Literaturwerten. Dies lässt sich unter anderem durch folgende Fehlerquellen begründen:

- ungenaue Höheneinstellung des Probekörpers
- Fehler beim Ablesen und ungenaue Einstellung des Widerstandes der Wheatstone Brücke
- Wärmeverluste an die Umgebung, da das Dewar-Gefäß nicht vollständig isoliert ist. Dieser Fehler dürfte jedoch keine große Rolle spielen, da das Dewar-Gefäß relativ hoch ist und die Kälte sich somit in dem Gefäß „staut“.
- Keine exakte Bestimmung der Änderung der Brückenspannung. Bei der graphischen Auswertung treten leicht Fehler auf.
- Die Regulierung der Heizdauer ist ebenfalls nicht exakt. Dass dies eine Rolle spielen kann, erkennt man an unserem ersten Messwert (bei $h = 5$ cm). Hier wurde die Heizung erst bei ca. 70 mV ausgeschaltet. Diese Werte stören in allen Diagrammen und wurden von uns deshalb bei den Berechnungen nicht berücksichtigt.

Trotz all dieser Fehlerquellen liegen die von uns ermittelten Werte doch im erwarteten Bereich.