

## A 7 Molare Wärmekapazität von Festkörpern

### Aufgabe

Für die vier ausstehenden Substanzen (gewöhnlich Aluminium, Zinn, Zink und Kalium Bromid) sind die mittleren molaren Wärmekapazitäten  $\bar{c}_p$  zu bestimmen, gemittelt über den Bereich zwischen Raumtemperatur  $T_2$  und der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs  $T_1 = 77,5$  K.

### Grundlagen

Die Wärmemenge  $Q$ , die man einem Festkörper bei konstantem Druck zufügen muss um seine Temperatur um  $\Delta T$  zu erhöhen, gleicht der entsprechenden Enthalpieänderung  $\Delta H$ , die man wie folgt berechnen kann:

$$Q = \Delta H = n \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (1)$$

wobei  $c_p$  die molare Wärmekapazität (SI-Einheit: J/(mol·K)) und  $n$  die Stoffmenge (in mol) des Feststoffes sind. Die Wärmekapazität ist eine Funktion der Temperatur. Beim Abkühlen zu tiefen Temperaturen sinkt die Wärmekapazität und nähert sich dem Wert Null bei  $T \rightarrow 0$  K. Für kristalline Festkörper wird bei tiefen Temperaturen der Verlauf  $c_p(T)$  durch die quantenmechanischen Modelle von Einstein (1907) und Debye (1912) erklärt. Bei hinreichend hohen Temperaturen gilt die empirische Regel von Dulong und Petit (1819, später erklärt im Rahmen der klassischen Physik), die besagt, dass  $c_p$  etwa  $3 \cdot R$  für Festkörper mit einatomiger Basis (chemische Elemente im Festzustand) und etwa  $6 \cdot R$  für Festkörper mit zweiatomiger Basis ( $R =$  Gaskonstante) entspricht. Damit beträgt  $c_p$  etwa  $25$  J/(mol·K) bzw.  $50$  J/(mol·K).

In diesem Versuch wird eine bestimmte Menge eines Feststoffes (bei  $T_2 =$  Raumtemperatur) in Flüssigstickstoff gegeben ( $T_1 = 77,5$  K). Die damit verbundene Wärmeübertragung vom Festkörper zum Flüssigstickstoff führt zur Verdampfung bestimmter Mengen des Flüssigstickstoffs. Die Bestimmung der mittleren molaren Wärmekapazität  $\bar{c}_p$  (für den Temperaturbereich  $T_2 - T_1$ ) basiert auf der Messung der Menge des verdampften Stickstoffs. Die gesamte Wärmemenge, die während der Abkühlung an die Flüssigstickstoff-Umgebung übertragen wurde, kann durch Integration von Gl. (1) berechnet werden:

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = n \cdot \bar{c}_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (2)$$

Diese Wärmemenge führt zur Verdampfung von  $\Delta n_{N_2}$  Mol Stickstoff  $N_2$ , folglich:

$$n \bar{c}_p (T_2 - T_1) = \Delta n_{N_2} \Delta H_{N_2} \quad (3)$$

Dabei sei  $\Delta H_{N_2}$  die Verdampfungsenthalpie. Aus (3) ergibt sich die mittlere molare Wärmekapazität wie folgt:

$$\bar{c}_p = \frac{\Delta n_{N_2} \cdot \Delta H_{N_2}}{n \cdot (T_2 - T_1)} \quad (4)$$

### **Durchführung**

Die Apparatur ist nach **Abb. 1** ohne Stickstoffzugabe aufzubauen. Der Aufbau wird vom Assistenten geprüft und anschließend gemeinsam das Verdampfungskalorimeter mindestens bis zur Hälfte mit flüssigem Stickstoff befüllt. Danach wird das 1L-Dewargefäß zur Kühlung des Verdampfungskalorimeters bis knapp oberhalb von dessen Halsansatzes mit Stickstoff befüllt. In der Regel reicht die Füllung für den gesamten Versuch. Trotzdem muss während des Versuches der Füllstand im Dewar beobachtet werden, damit dieser nicht signifikant absinkt [s. Frage 1 unten]. Es ist hilfreich anschließend die Verdampfungsrate des Stickstoffs zu prüfen (mit angeschlossenem Probenhalterrohr ohne Probe), sodass sie nicht zu gering (keine ins Messzylinder aufsteigende Luftblasen zu sehen), aber auch nicht zu hoch ist (viel mehr als 1-2 Blasen pro Sekunde). Dies kann durch die Eintauchtiefe des Kalorimeters im Dewar mit Flüssigstickstoff beeinflusst werden.

Für jede Messung ist eine genügende Menge Probensubstanz - ca. 120 mg für Zn, Sn, KBr und ca. 80 mg für Al - vorzubereiten. Dabei ist die Waage (max. Last 20g) unbedingt auf g und nicht gn (Grain) einzustellen. Die Metallproben können, falls nötig, mit der Zange bzw. Metallschere zerkleinert werden. Es muss beachtet werden, dass die Probe die Verengung im Hals des Probenhalterrohrs passieren kann. *Es ist zu beachten, dass feine KBr Körner teilweise auf der inneren Fläche des Silikonschlauches zwischen dem Probenhalter und dem Kalorimeter hängenbleiben und so das Messergebnis verfälschen können. Daher wird die KBr-Probe (ca. 60 mg) in einem 'Container' aus einem kleinen Stück dünner Aluminiumfolie ( $\leq 20$  mg) präpariert und so gemessen.* Der Beitrag der Alufolie wird vom Messergebnis abgezogen.

Um die Höhe der Wassersäule für die Korrektur auf den hydrostatischen Druck zu bestimmen, ist der Abstand vom Beginn der Messzylinder-Skala bis zur Wasseroberfläche abzumessen (siehe auch **Abb. 3**). Nun wird das Probenhalterrohr mit der Probe angeschlossen (**Abb. 1**) und ab dem Zeitpunkt  $t_0$  das Gasvolumen im Messzylinder im Abstand von jeweils 10 Sekunden abgelesen und notiert. Die ersten 5 Messpunkten entsprechen der Vorperiode mit Stickstoffverdampfung ohne Probe (s. Hinweis zur Verdampfungsrate oben). Dann lässt man die Probe vorsichtig in das Kalorimeter hineinfallen ohne die Messung zu unterbrechen. Nachdem die Probe im Kalorimeter abgekühlt ist und die Stickstoffverdampfung abflacht, ist zum Schluss eine Nachperiode mit mindestens 5 Messpunkten aufzunehmen. Die so erhaltene Messkurve entspricht ungefähr der Darstellung in **Abb. 2**.

Mit jeder Substanz ist der Versuch zweimal durchzuführen [s. Frage 2].

Nach dem Versuch wird das Verdampfungskalorimeter aus dem Dewar entnommen und nach dem Auftauen die verwendeten Metallspäne im Metallabfall (am Platz) entsorgt.

Fragen, die bei der Abnahme der Apparatur erläutert werden müssen:

- [1] Was wäre bei einem zu niedrigen Stand des flüssigen Stickstoffes im Dewar die Konsequenz?
- [2] Muss der Inhalt des Verdampfungskalorimeters zwischen zwei Messungen geleert werden?
- [3] Bei welcher Temperatur befindet sich der verdampfte Stickstoff im Messzylinder ?

### **Sicherheit:**

***Unbedingt Schutzbrille tragen!***

Sollte im Verdampfungskalorimeter ein Unterdruck entstehen, wodurch Wasser durch den Schlauch langsam zurück in Richtung Halsansatz steigt, ist der Dewar sofort zu entfernen und darauf zu achten, dass kein Wasser in den Bereich des Flüssigstickstoffs gelangt.

### ***Fragen zur Sicherheit:***

Wie könnte es zu einem Unterdruck im Kalorimeter kommen?

Was passiert, wenn Wasser in den flüssigen Stickstoff im Kalorimeter gelangt?

### **Auswertung:**

1. Man berechne den Partialdruck  $p_{N_2}$  des Stickstoffs für jeden Messpunkt aus dem folgenden Druckgleichgewicht:

$$p_{Luft} = p_{N_2} + p_{H_2O} + p_{hydr.} \quad (4)$$

Der Luftdruck ist am Barometer abzulesen, für den Dampfdruck des Wassers setze man näherungsweise den Wert bei 293 K:  $p_{H_2O} = 17,5$  Torr. Die Korrektur auf den

hydrostatischen Druck ergibt:

$$p_{hydr.} = \rho_{H_2O} \cdot g \cdot h \quad (5)$$

für  $\rho_{H_2O}$  kann  $1 \text{ g/cm}^3$  gesetzt werden,  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ .

Man berechne nach dem idealen Gasgesetz aus den errechneten Druckwerten und den gemessenen Volumina die Gesamtmenge  $n_{N_2}$  für jeden Messpunkt.

2. Man bestimme nach dem Flächenausgleichsverfahren die durch die Feststoffzugabe verdampfte Menge an Stickstoff  $\Delta n_{N_2}$ . Bleistifteintragungen im Diagramm sind nicht erwünscht.

3. Nach Gleichung (4) ist  $\bar{c}_p$  zu berechnen.

$$\Delta H_{N_2} = 5,56 \text{ kJ/mol}$$

Die Atom- bzw. Molekülmasse von Zn, Sn, Al, KBr ist Tabellen zu entnehmen.

4. Man interpretiere die Ergebnisse und vergleiche mit den Voraussagen der Dulong-Petit'schen Regel und den folgenden Literaturwerten (die Temperaturabhängigkeit des  $c_p$  nur qualitativ in Betracht ziehen):

$c_p$  (J/mol K) unter normalem Druck:      KBr bei 298 K: 52,51

	40 K	80 K	150 K	250 K	298 K
Al	2,09	9,65	18,52	23,25	24,35
Zn	8,06	16,87	22,70	24,84	25,40
Sn ( $\alpha$ -Form)	12,8	20,5	24,48	26,11	26,36

5. Die Idee und die Durchführung dieses Versuches sind direkt und einfach. Dementsprechend erwartet man passende Messwerte. Allerdings, können manchmal auch andere Vorgänge eine Rolle spielen. Zinn ist solch ein ‚Sonderfall‘: für diese Probe stellt man möglicherweise eine signifikante Abweichung vom Dulong-Petit'schen Wert fest. Welcher physikalische Vorgang im Zinn beeinträchtigt das Messergebnis? (Einen Hinweis für weitere Recherche findet man in der Tabelle oben. Ein Hinweis aus der Geschichte: dieser Vorgang und seine (negativen) Folgen waren bereits im Mittelalter bekannt und mit einem markanten Namen bezeichnet. Trotzdem wurden diese Folgen nicht immer berücksichtigt: sie sind von Historikern als einer der Gründe angesehen, weswegen die Expedition zum Südpol unter Robert Scott 1912 verunglückte.) Man schätze den zugehörigen Wärmebeitrag (J/mol) ab.

6. Man diskutiere die Messfehler und schätze die Größe des Gesamtfehlers ab.

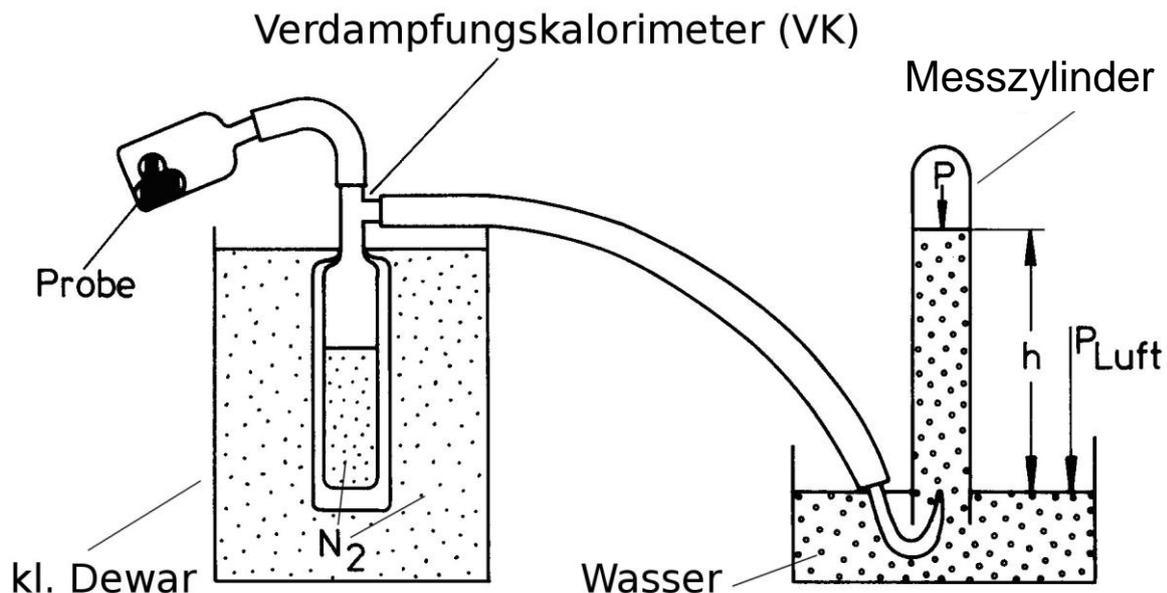
### **Was man wissen sollte:**

Definition der thermodynamischen Funktionen; Definition von  $c_p$  und  $c_v$ , grobe Herleitung; Hauptsätze der Thermodynamik; Definition von Freiheitsgraden; Beiträge der Freiheitsgrade zu den Molwärmern  $c_p$  und  $c_v$  bei Gasen,  $c_p$  bei Festkörpern und Metallen; Grundzüge der Theorien von Einstein und Debye;  $T^3$  Gesetz, Vergleich mit Einstein/Debye; Regel von Dulong und Petit; Definition und *statistische* Interpretation der Entropie; Verhalten der Zustandsfunktionen bei tieferen Temperaturen.

### **Zusatzfragen:**

1. Vergleichen und interpretieren Sie den Verlauf von  $c_p$  bei tiefen Temperaturen für Al und Zn (Tabelle oben). Welche Substanz hat die niedrigere Debye-Temperatur?

2. (A-Praktikum) Wie erzeugt man tiefe Temperaturen mit adiabatischer Entmagnetisierung?  
 (CIW-Praktikum) Der in diesem Versuch benutzte Flüssigstickstoff wurde industriell durch eine moderne Variante des Linde-Verfahrens hergestellt. Dies ist ziemlich stromintensiv. Welcher Schritt beim Linde-Verfahren verursacht den großen Stromverbrauch?

**Abb. 1:**

### Durchführung des Flächenausgleichsverfahrens mit Origin 8.5G:

1. Tragen Sie den Stoffmengenverlauf in einem Punktdiagramm gegen die Zeit auf.
2. Wählen Sie die Datenbereiche für Vor- und Nachperiode mit dem Button  (linke Symbolleiste, nach Auswahl mit Doppelklick fixieren) und bestimmen Sie Regressionsgeraden für Vor- und Nachperiode.
3. Bilden Sie im Datenblatt die Differenzen zwischen den Werten der jeweiligen Regressionsgeraden und dem originalen Stoffmengenverlauf: Messkurve Minus Vorperiode-Gerade und Nachperiode-Gerade Minus Messkurve) (*Leere Spalte markieren/ Rechtsklick/ Spaltenwerte errechnen/ Zuweisungsvorschrift eingeben/OK*).

Beispiel: Es sei  $a$  die Steigung und  $b$  der  $y$ -Achsenabschnitt der Regressionsgeraden Ihrer Vorperiode; Ihre ermittelten Stoffmengen stehen in Spalte B; die Messzeit in Spalte A. Dann lautet die Zuweisungsvorschrift:  $\text{col}(B) - (a * \text{col}(A) + b)$ .

Für die Nachperiode ist die Subtraktion umgekehrt vorzunehmen.

4. Tragen Sie die beiden erhaltenen Datensätze erneut gegen die Zeit auf und integrieren Sie diese (*Analyse / Mathematik/ Integration*). Die Integrationsbereiche können Sie erneut mit .

wählen. Das Ergebnis der Integration finden Sie im ursprünglichen Datenblatt als zusätzliche Spalte.

5. Bilden Sie in einer neuen Spalte die Differenz aus dem letzten Wert der Integralspalte der Nachperiode und den Werten der Integralspalte selbst.

6. Tragen Sie die in 5. gebildete Differenzfunktion und die Integralfunktion der Vorperiode wie in Abb. 2b auf. Ermitteln Sie die Zeit  $t_{\text{sub}}$  des Schnittpunktes der beiden Kurven. Die gesuchte Stoffmengendifferenz berechnet sich dann als Differenz zwischen den Werten der Regressionsgeraden an diesem Zeitpunkt

$$\Delta n_{N_2} = n_{\text{nach}} - n_{\text{vor}} = (a_{\text{nach}} * t_{\text{sub}} + b_{\text{nach}}) - (a_{\text{vor}} * t_{\text{sub}} + b_{\text{vor}})$$

Beide Diagramme sind dem Protokoll beizufügen.

Abb. 2a:

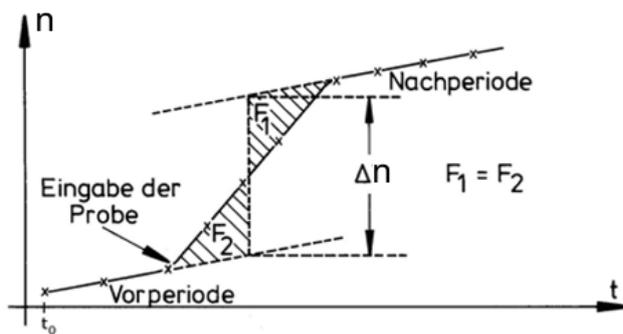
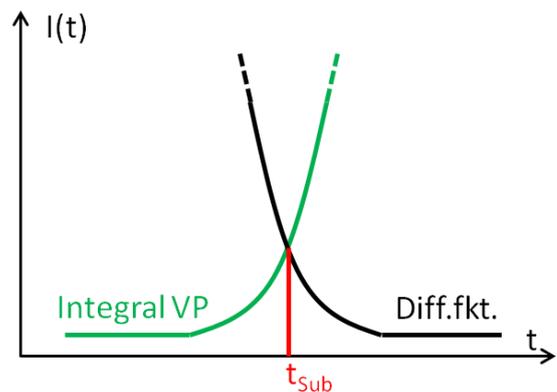


Abb. 2b:



### Bemerkungen zur Fehlerrechnung

Es werden hier Einzelmessungen durchgeführt, weswegen hier die Größtfehlerabschätzung die Methode der Wahl ist. Es wird nur eine Berücksichtigung der direkt abhängigen Größen erwartet, d.h. der Fehler jeder Messung berechnet sich zu

$$\Delta c_p = \left| \frac{\partial c_p}{\partial (\Delta n_{N_2})} \right| \Delta (\Delta n_{N_2}) + \left| \frac{\partial c_p}{\partial (n)} \right| \Delta n + \left| \frac{\partial c_p}{\partial (T_2)} \right| \Delta T_2$$

Für  $T_2$  und  $n$  verwenden Sie die Genauigkeit von Waage und Thermometer. Bei der Abweichung der Stickstoffmenge machen Sie selbst eine Annahme über deren Größe, die dann zu begründen ist.

Abb. 3:

## Bestimmung der Umrechnung Volumen zu Höhe

