

V47

Molwärme von Cu

Jana Hohmann
jana.hohmann@web.de

Elena Darscht
elena.darscht@yahoo.de

Durchführung: 20.11.19

Abgabe: 29.11.19

Inhaltsverzeichnis

1	Ziel	3
2	Theorie	3
3	Durchführung	5
4	Auswertung	7
4.1	Messung der Molwärme bei konstantem Druck und Berechnung der Molwärme bei konstantem Volumen	7
4.2	Bestimmung der Debye-Temperatur	9
5	Diskussion	11
6	Literatur	11

1 Ziel

In diesem Versuch soll der Temperaturverlauf der Molwärme von Kupfer untersucht werden. Die gemessenen Werte werden mit dem Dulong-Petit-Modell, dem Einstein-Modell und dem Debye-Modell verglichen.

2 Theorie

Bei der Wärmekapazität eines Stoffes handelt es sich um die Wärmemenge ΔQ , die man ihm zufügen muss, um eine gewisse Temperaturänderung ΔT zu erzielen:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}.$$

Diese Größe kann auf die Masse, das Volumen oder der Stoffmenge einer Probe bezogen werden. In diesem Versuch wird die molare Wärmekapazität, auch Molwärme genannt, untersucht, die sich über

$$c^{\text{m}} = \frac{C}{\text{mol}}$$

aus der Wärmekapazität berechnet.

Die Molwärme hängt davon ab, ob man sie bei konstantem Druck P oder konstantem Volumen V der Probe betrachtet. Da bei einem nicht konstantem Volumen Energie für die Ausdehnung des Stoffes benötigt wird, ist die Molwärme bei konstantem Druck C_P größer als die Molwärme bei konstantem Volumen C_V . Da der Druck leichter konstant zu halten ist als das Volumen, wird meistens die Molwärme bei konstantem Druck gemessen. Die beiden Werte lassen sich aber über die Beziehung

$$C_V = C_P - 9\alpha^2 \kappa V_0 T \quad (1)$$

ineinander umrechnen. Hier ist α der Ausdehnungskoeffizient, der in einer Tabelle abgelesen werden kann, κ das Kompressionsmodul und V_0 das Molvolumen. Der Unterschied zwischen den Molwärmern ist bei Festkörpern nur gering, da sie sich nur wenig ausdehnen.

Da in diesem Versuch die Wärmeenergie mit einem über ein Zeitintervall t angeschlossenen Heizstrom I zugeführt wird, berechnet sich die Molwärme über

$$C_P = \frac{MU \cdot I \cdot t}{m \Delta T}, \quad (2)$$

wobei U die Heizspannung, M die molare Masse und m die Masse der Probe ist.

Nach klassischer Betrachtung ist die Molwärme konstant $3R$, wobei R die allgemeine Gaskonstante ist. Das nennt sich Dulong-Petit-Gesetz. Demnach wäre die Molwärme unabhängig von der Temperatur für alle Stoffe gleich. Im Experiment zeigt sich jedoch, dass die Molwärme für tiefe Temperaturen stark davon abweicht, aber sich für hohe Temperaturen an den Dulong-Petit-Wert annähert. Die Molwärme zeigt für tiefe Temperaturen eine T^3 -Abhängigkeit.

Das kann mit der Quantenmechanik erklärt werden, indem die Gitterschwingungen des Kristallgitters berücksichtigt werden. Ein quantenmechanischer harmonischer Oszillator kann nur bestimmte Energiebeträge aufnehmen, denn es sind nur die Energiewerte $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ möglich. Ist die Wärmeenergie $k_B T$ mit der Boltzmann-Konstant k_B nun viel kleiner als $\hbar\omega$, kann dieser Energiebetrag nicht mehr aufgenommen werden. Da in einem Kristall verschiedene Eigenfrequenzen ω vorkommen, werden mit sinkender Temperatur nach und nach immer weniger Oszillatoren die Wärmeenergie aufnehmen können. Dadurch wird die Energie, die für eine Temperaturerhöhung nötig ist, größer.

Zur Beschreibung des Temperaturverlaufs bei tieferen Temperaturen gibt es zwei Modelle, das Einstein- und das Debye-Modell. Die Phonon-Dispersion eines Festkörpers mit einatomiger Basis sieht schematisch wie in Abbildung 1 aus.

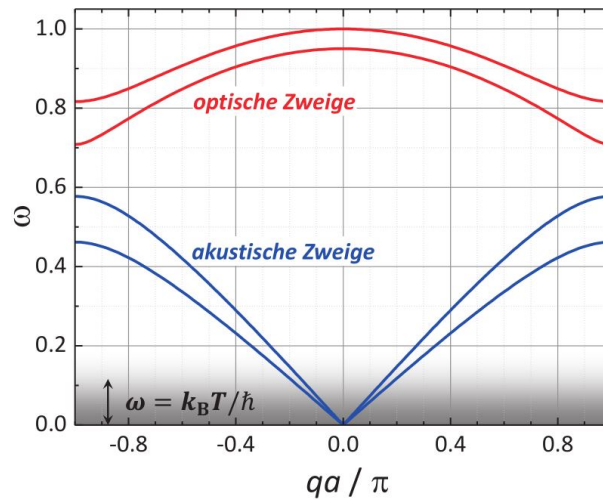


Abbildung 1: Phonon-Dispersion eines Festkörpers [2].

Im Einstein-Modell werden die optischen Phononen auf eine Gerade genähert, im Debye-Modell die akustischen Phononen auf zwei Geraden. Da bei hohen Temperaturen die optischen Phononen dominieren, eignet sich hierfür die Beschreibung durch das Einstein Modells. Umgekehrt gelingt die Beschreibung der Molwärme für tiefe Temperaturen mit dem Debye-Modell besser.

Im Einstein-Modell wird angenommen, dass alle $3N$ -Eigenschwingungen des Kristallgitters die gleiche Eigenfrequenz ω_E haben. Dadurch ergibt die Funktion der Wärmekapazität eine e-Funktion. Für hohe Temperaturen nähert sich das Modell dem Dulong-Petit-Gesetz an.

Beim Debye-Modell wird hingegen angenommen, dass die Frequenzverteilung einer Parabel entspricht. Die Debye-Näherung im Vergleich zur realen Frequenzverteilung ist in Abbildung 2 dargestellt.

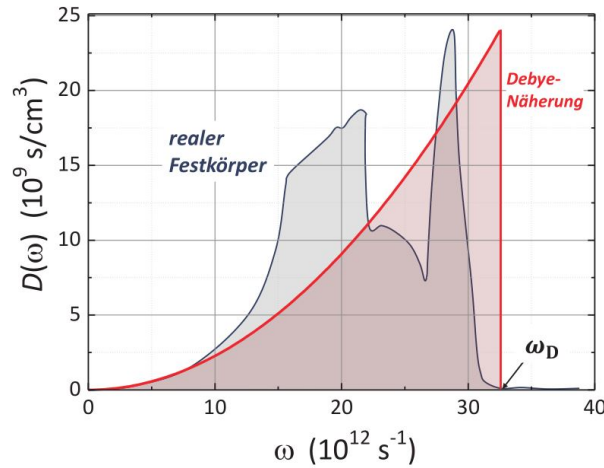


Abbildung 2: Reale Phononenzustandsdichten im Vergleich zur Debye-Näherung [2].

Hierbei ist die Debye-Frequenz ω_D so gewählt, dass die Flächen unter den Kurven gleich groß sind. Sie kann über die Formel

$$\omega_D = \sqrt[3]{\frac{18^2 N_A}{V_0} \left(\frac{1}{v_{\text{long}}^3} + \frac{2}{v_{\text{trans}}^3} \right)^{-1}} \quad (3)$$

bestimmt werden, wobei N_A die Avogadrokonstante ist. Die Debye-Temperatur θ_D berechnet sich dann über

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \quad (4)$$

Es ergibt sich ein Temperaturverlauf mit T^3 -Abhängigkeit für niedrige Temperaturen und das Dulong-Petit-Gesetz für hohe Temperaturen.

3 Durchführung

Zur Bestimmung der Molwärme wird in diesem Versuch ein Kupferzylinder mithilfe von flüssigem Stickstoff stark abgekühlt und anschließend mit einem Heizstrom erhitzt. Die zugefügte Wärmeenergie und die Temperaturänderung werden jeweils gemessen, woraus dann die Molwärme berechnet werden kann.

Dafür wird ein Aufbau wie in Abbildung 3 verwendet. In ein Dewar-Gefäß, in dem später flüssiger Stickstoff eingefüllt wird, wird ein Zylinder gehängt, um den ein Heizdraht gewickelt ist. Darin befindet sich die Kupferprobe mit einem weiteren Heizdraht. Der Zylinder ist an eine Vakuumpumpe und an eine Heliumflasche angeschlossen, wobei diese getrennt voneinander durch Öffnen eines Absperrhahns zuzuführen sind. Die Heizdrähte sind jeweils mit einem Konstantstromgerät, einem Voltmeter und einem Amperemeter

verbunden. Die Temperaturänderung der Probe sowie die Temperatur des Zylinders wird jeweils mit einem Ohmmeter ermittelt.

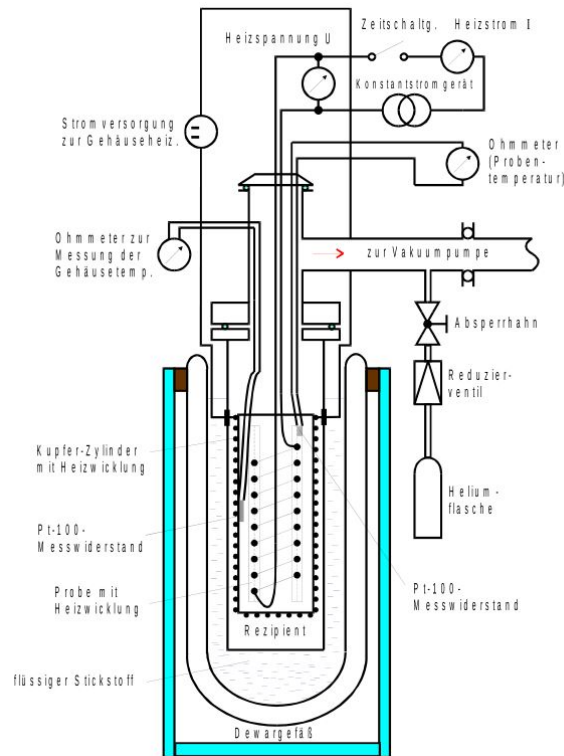


Abbildung 3: Versuchsaufbau [1].

Zunächst muss die Probe soweit es geht runtergekühlt werden. Dafür wird der Zylinder mithilfe der Vakuumpumpe evakuiert und dann mit Helium gefüllt. Anschließend wird das Dewar-Gefäß mit Flüssigstickstoff gefüllt. Das Helium erhöht die Wärmeleitfähigkeit zwischen Zylinder und Probe. Nun wird so lange gewartet, bis die Temperatur der Probe nicht mehr weiter sinkt, was nach ungefähr einer Stunde und einer Temperatur von -190°C eintritt. Der am Ohmmeter angezeigte Widerstand R kann dabei mit einer Tabelle oder der Formel

$$T = 0,00134R^2 + 2,296R - 243,02 \quad (5)$$

in die Temperatur T umgerechnet werden.

Danach wird das Helium mit der Vakuumpumpe wieder aus dem Zylinder gepumpt. Es wird nun das Heizstromgerät für die Probe eingeschaltet und gleichzeitig eine Stoppuhr gestartet. Dabei wird die Spannung sowie der Strom notiert. Sobald die Probe um eine Temperatur von etwa $7^\circ\text{C} - 11^\circ\text{C}$ erwärmt worden ist, wird der Heizstrom ausgestellt und die Zeit gestoppt. Sie wird ebenfalls notiert. Das wird dann so lange wiederholt, bis die Probe eine Temperatur von etwa 30°C erreicht hat.

Während der gesamten Messung muss der Zylinder die gleiche Temperatur wie die Probe haben, damit diese keine Wärme vom Zylinder aufnimmt oder Wärme an ihn abgibt, da das die Messwerte verfälschen würde. Dafür wird bei dem zweiten Heizstromgerät der Strom und die Spannung so eingestellt, dass der Zylinder eine ähnliche Temperatur wie die Probe hat.

4 Auswertung

4.1 Messung der Molwärme bei konstantem Druck und Berechnung der Molwärme bei konstantem Volumen

Zunächst wurde der äußerer Probenzylinder der Apparatur, welche in der Durchführung beschrieben ist, mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von $T_0 = -189,5^\circ\text{C}$ gekühlt, da eine tiefere Temperatur nicht erreicht werden konnte. Von da an wurde die Heizspannung U , der Heizstrom I , der Widerstand R und die Zeit t die nötig ist um eine Temperaturerhöhung um etwa 10 K zu erreichen, gemessen. Die Werte sind in Tabelle 1 dargestellt. Aus dem Widerstand in Ohm wurde mit der Formel

$$T[^\circ\text{C}] = 0,00134 \cdot (R[\Omega])^2 + 2,296 \cdot R[\Omega] - 243,02$$

die Temperatur in Grad-Celsius berechnet und die entsprechenden Werte für die Temperatur wurden in Tabelle 1 hinzugefügt. Außerdem wurde eine Umrechnung in Kelvin vorgenommen, wobei die Formel

$$T[\text{K}] = T[^\circ\text{C}] + 273,2$$

verwendet wurde. Die Näherung $273,15 \approx 273,2$ wurde verwendet, da die Temperatur mit der vorliegenden Messmethode nicht auf zwei Nachkommastellen genau bestimmt werden kann, und durch die Umrechnung in Kelvin keine solche Genauigkeit suggeriert werden sollte. Außerdem wurde in der Tabelle 1 die Temperaturdifferenz ΔT angegeben, diese ergibt sich aus der Temperatur T zum Messzeitpunkt der Zeit t , und der Temperatur davor. Für die erste Temperaturdifferenz wurden die Anfangstemperatur T_0 und $T = -180,1^\circ\text{C}$ verwendet, für die darauf immer die gemessene Endtemperatur und die Endtemperatur aus der vorherigen Messung.

Tabelle 1: Messwerte für die Molwärmeberechnung und berechnete Werte einschließlich der Molwärme.

U/V	I/mA	t/s	R/Ω	$\Delta T/K$	$T/^{\circ}\text{C}$	T/K	$C_p/\frac{\text{J}}{\text{molK}}$	$C_v/\frac{\text{J}}{\text{molK}}$
16,69	160,3	274	27,0	9,4	-180,1	93,1	14,5	14,4
16,95	161,2	320	31,3	10,2	-169,8	103,4	15,9	15,8
17,05	162,0	335	35,5	10,0	-159,8	113,4	17,1	17,1
17,15	162,8	369	39,7	10,1	-149,8	123,4	19,0	18,9
18,80	178,0	309	43,8	9,9	-139,9	133,3	19,5	19,3
18,65	176,8	329	47,9	9,9	-130,2	143,0	20,3	20,1
19,79	187,4	307	52,0	10,0	-120,0	153,2	21,2	21,0
19,86	188,0	307	56,1	10,0	-110,0	163,2	21,3	21,0
19,90	188,3	310	60,2	10,1	-99,9	173,3	21,4	21,2
19,93	188,5	317	64,3	10,1	-89,8	183,4	21,9	21,6
19,96	188,7	322	68,3	9,9	-80,0	193,2	22,9	22,4
19,98	188,9	326	72,3	9,9	-70,0	203,2	23,0	22,6
20,0	189,1	324	76,3	10,0	-60,0	213,2	22,9	22,4
20,0	189,2	300	80,3	10,0	-50,0	223,2	21,0	20,6
20,1	189,3	379	84,2	9,8	-40,2	233,0	27,3	26,8
20,0	189,4	367	88,2	10,1	-30,2	243,0	25,6	25,1
20,0	189,5	266	92,1	9,9	-20,2	253,0	19,0	18,4
20,0	189,5	367	96,1	10,2	-10,0	263,2	25,4	24,8
20,0	189,6	371	100,0	10,0	0,0	273,2	26,2	25,6
20,0	189,6	383	103,9	10,0	10,0	283,2	26,9	26,3
20,0	189,7	375	107,8	10,1	20,1	293,3	26,3	25,6
20,0	189,8	375	111,7	10,1	30,2	303,4	26,2	25,5

Durch die Formel 2 wurde die Molwärme bei konstantem Druck C_p berechnet, mit Formel 1 wird diese in Molwärme bei konstantem Volumen C_v umgerechnet. Auch diese berechneten Werte sind in Tabelle 1 zu finden. Die Werte für den linearen Ausdehnungskoeffizienten α , die für die Berechnung der Molwärme bei konstantem Volumen notwendig sind, werden der Tabelle in Abbildung 4 entnommen. Dabei wird die Temperatur immer auf die nächste Zehnerpotenz abgerundet. Z.B. wird für den ersten Wert bei $T = 93,1\text{ K}$ der lineare Ausdehnungskoeffizient für den Wert von 90 K verwendet. Da die Molwärme bei konstantem Druck auf die erste Nachkommastelle gerundet wird, ist der entstehende Fehler vernachlässigbar.

Zur Veranschaulichung der Daten wird die Molwärme bei konstanten Volumen gegen die Temperatur aufgetragen. Der Graph ist in Abbildung 5 zu sehen.

T [K]	70	80	90	100	110	120	130	140
$\alpha [10^{-6} \text{ grad}^{-1}]$	7,00	8,50	9,75	10,70	11,50	12,10	12,65	13,15
T [K]	150	160	170	180	190	200	210	220
$\alpha [10^{-6} \text{ grad}^{-1}]$	13,60	13,90	14,25	14,50	14,75	14,95	15,20	15,40
T [K]	230	240	250	260	270	280	290	300
$\alpha [10^{-6} \text{ grad}^{-1}]$	15,60	15,75	15,90	16,10	16,25	16,35	16,50	16,65

Abbildung 4: Der lineare Ausdehnungskoeffizient.

4.2 Bestimmung der Debye-Temperatur

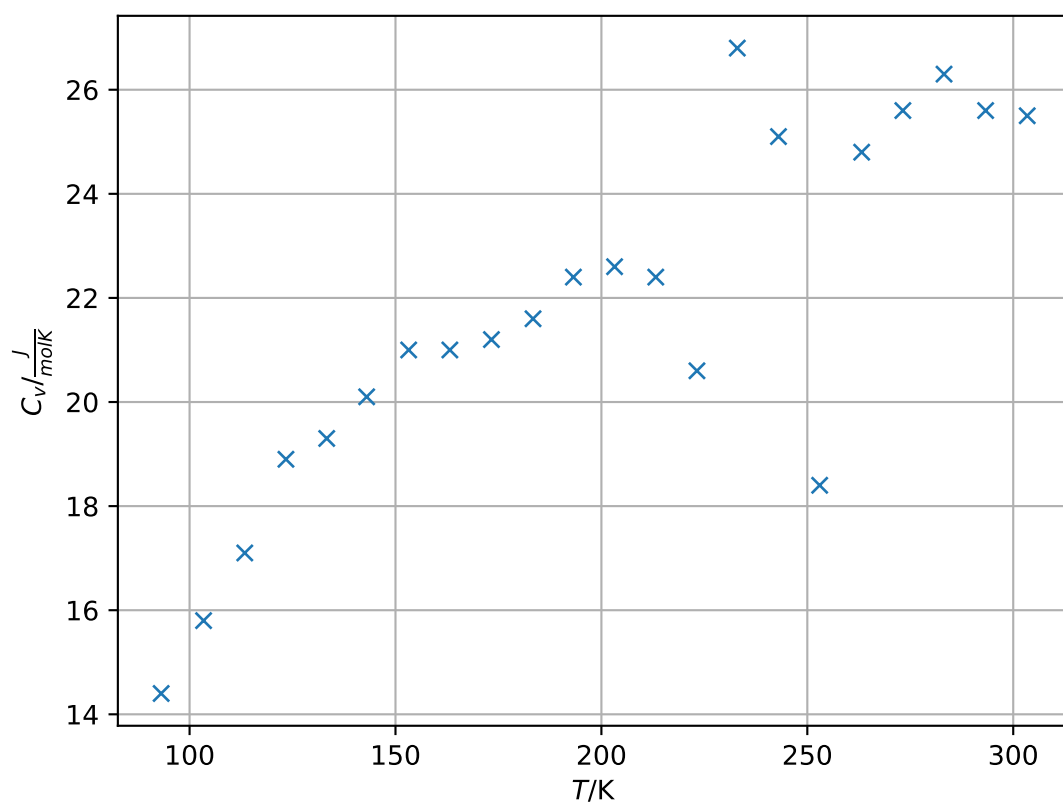


Abbildung 5: Die Molwärme bei konstantem Volumen in Abhängigkeit von der Temperatur.

5 Diskussion

6 Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung V47, Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern*
- [2] Gross, Rudolf und Marx, Achim. *Festkörperphysik*, Kapitel 6