

Fortgeschrittenenpraktikum

## **V47 Molwärme von Kupfer**

Felix Gläsemann

felix.glaesemann@tu-dortmund.de

Tobias Brützel

tobias.bruetzel@tu-dortmund.de

Durchführung: 30.05.2022

Abgabe: 15.06.2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
2.1	Wärmekapazität . . . . .	3
2.2	Klassische Theorie . . . . .	3
2.3	Einstein-Theorie . . . . .	4
2.4	Debye-Modell . . . . .	4
2.5	Vergleich der Modelle . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Durchführung und Aufbau</b>	<b>7</b>
3.1	Aufbau . . . . .	7
3.2	Durchführung . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>8</b>
4.1	Bestimmung der verschiedenen Molwärme . . . . .	8
4.2	Bestimmung der Debye-Temperatur . . . . .	12
4.2.1	Experimentelle Bestimmung . . . . .	12
4.2.2	Theoretische Bestimmung . . . . .	13
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>14</b>
	<b>Literatur</b>	<b>14</b>

# 1 Zielsetzung

In diesem Versuch die Molwärme von Kupfer bestimmt werden. Außerdem werden drei verschiedene Modelle zur Molwärme untersucht.

## 2 Theorie

### 2.1 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität  $C$  beschreibt die Energie, die benötigt wird, 1 Mol eines Stoffes um 1 Kelvin zu erhitzen und ist definiert als:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1)$$

Dabei müssen die Randbedingungen betrachtet werden. Dabei wird unterschieden zwischen der Temperaturänderung bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen. Das folgende Experiment wird bei konstantem Druck durchgeführt, da für das Gewährleisten eines konstanten Volumens bei der thermischen Ausdehnung ein sehr hoher Druck benötigt würde. Die Berechnung der Wärmekapazität bei konstantem Druck  $C_p$  erfolgt mit einem Korrekturfaktor:

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

Dabei ist  $\alpha$  ein Korrekturfaktor der aus der Anleitung entnommen werden kann [1, S. 3],  $\kappa$  das Kompressionsmodul und  $V_0$  das molare Volumen. Auch kann die Debye-Temperatur  $\Theta_D$  bestimmt werden. Die Debye-Temperatur ist eine materialspezifische Größe, die den Übergang von Quanteneffekten unterhalb und die Besetzung aller Eigenschwingungszustände beschreibt. Im Folgenden werden drei Theorien beschrieben:

### 2.2 Klassische Theorie

Die klassische Betrachtung der Wärmekapazität besagt, dass die thermische Energie eines Körpers auf alle drei Freiheitsgrade der Atome gleichmäßig verteilt wird. Die Atome führen um ihre Ruhelage harmonische Schwingungen aus. Die kinetische Energie dieser Schwingungen ist gleich der thermischen Energie und beträgt pro Freiheitsgrad  $\frac{1}{2}k_B T$ . Die gesamte Energie ist die Summe der drei Freiheitsgrade und beträgt deshalb:

$$E = \frac{3}{2}k_B T \quad (3)$$

Dabei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Mit der Loschmidt-Konstante  $N_L$ , die die Teilchendichte eines idealen Gases beschreibt, ergibt sich in einem Kristall die Energie zu:

$$E = \frac{3}{2}k_B N_L T \quad (4)$$

Bei konstantem Volumen folgt für die spezifische Wärmekapazität:

$$C_V = 3R \quad (5)$$

Die spezifische Wärmekapazität ist somit in der klassischen Theorie nicht materialabhängig. In Experimenten zeigen sich Abweichungen: Zum einen ist die spezifische Wärmekapazität materialabhängig und zweitens zeigt sich die Annahme nur bei hohen Temperaturen. Darum muss die klassische Theorie als unzureichend angenommen werden.

### 2.3 Einstein-Theorie

Die Annahmen des Einstein'schen-Modells besagen, dass alle Atome mit derselben Frequenz schwingen, aber deren Schwingungen gequantelt sind. Die Boltzmann'sche Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$W(V) = \exp\left(\frac{-n\hbar\omega_E}{k_B T}\right) \quad (6)$$

beschreibt die Wahrscheinlichkeit des Antreffens eines Atoms im Zustand  $n\hbar\omega_E$  bei der Temperatur  $T$ . Durch das Aufsummieren der Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt sich die Einstein-Energie:

$$E_{\text{Einstein}} = \frac{\hbar\omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1} \quad (7)$$

Daraus folgt für die Wärmekapazität:

$$C_V = 3R \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{1}{T^2} \frac{\exp(\hbar\omega_E)}{(\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1)^2} \quad (8)$$

Dabei ist  $\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}$  die Einstein-Temperatur. Bei dem Einstein-Modell zeigt sich das Verhältnis von  $C_V \approx 3R$  bei sehr hohen Temperaturen. Für tiefe Temperaturen nimmt  $C_V$  exponentiell zu. Aber auch hier zeigen sich Abweichungen von experimentellen Werten.

### 2.4 Debye-Modell

Das Debye-Modell basiert auf einer unterschiedlicher Frequenzverteilung  $Z(\omega)$  mit einer Grenzfrequenz  $\omega_D$ . Durch die nur drei Dimensionen besitzt ein Kristall nur  $3 N_L$  Eigenschwingungen. Die Debye-Frequenz kann deshalb über

$$\int_0^{\omega_D} Z(\omega) d\omega = 3N_L \quad (9)$$

berechnet werden. Verknüpft man klassisches und quantenmechanisches Modell ergibt sich für die Dichte der Eigenschwingungen:

$$Z(\omega)d\omega = \frac{L^3}{2\pi^2}\omega^2 \left( \frac{1}{v_{\text{long}}^3} + \frac{2}{v_{\text{trans}}^3} \right) d\omega \quad (10)$$

Weiter wird angenommen, dass Frequenz und Ausbreitungsrichtung keine Auswirkungen auf die Phasengeschwindigkeit haben. Die Debye-Frequenz kann wie folgt angegeben werden:

$$\omega_D^3 = \frac{18\pi^2 N_L}{L^3} \frac{v_{\text{long}}^3 v_{\text{trans}}^3}{v_{\text{trans}}^3 + 2v_{\text{long}}^3} \quad (11)$$

Mit der Debye-Grenzfrequenz ergibt sich:

$$Z(\omega)d\omega = \frac{9N_L}{\omega_D^3} \omega^2 d\omega \quad (12)$$

Zur Ermittlung der Energie wird das Integral über alle Schwingungsmodi gebildet und durch die mittlere Energie einer Gitterschwingung geteilt, wodurch die Energie sich zu

$$U = \int_0^{\omega_D} \frac{Z(\omega)d\omega}{\frac{\hbar\omega}{e^{\kappa_B T^{-1}}}} \quad (13)$$

und die Wärmekapazität  $C_{V,\text{Debye}}$  nach der Berechnung des Integrals zu

$$C_{V,\text{Debye}} = \frac{d}{dT} \frac{9N_L}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (14)$$

Für niedrige Temperaturen nähert sich das Debye-Modell einem  $T^3$  Verlauf an, für hohe Temperaturen ebenfalls annähernd  $3R$ .

## 2.5 Vergleich der Modelle

Bei einem Vergleich der drei Modelle zeigt sich, dass alle drei sich bei hohen Temperaturen ( $T > 300\text{ K}$ ) dem Wert  $3R$  annähern. In tiefen Temperaturen steigt die Wärmekapazität beim Einstein-Modell exponentiell und beim Debye-Modell mit  $T^3$ . Das freie Elektrogenas hat eine lineare Abhängigkeit, dessen Auswirkungen nur bei tiefen Temperaturen ( $T \rightarrow 0$ ) relevant sind. Am nächsten beschreibt dabei das Debye-Modell den experimentellen Verlauf. In Abbildung (1) sind die drei Modelle schematisch dargestellt.

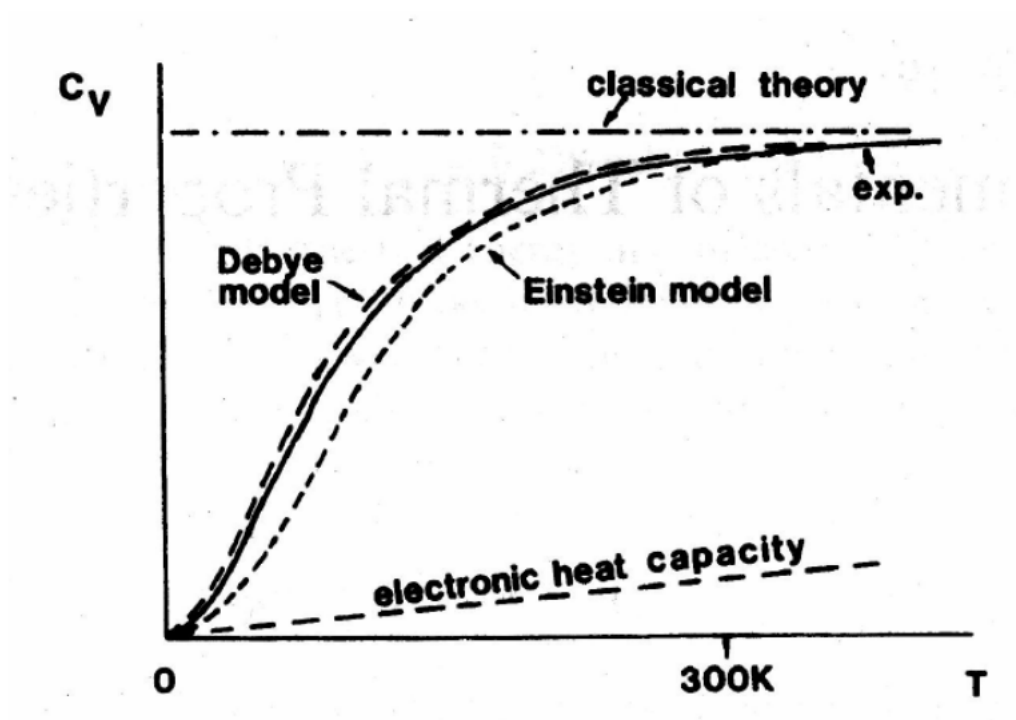
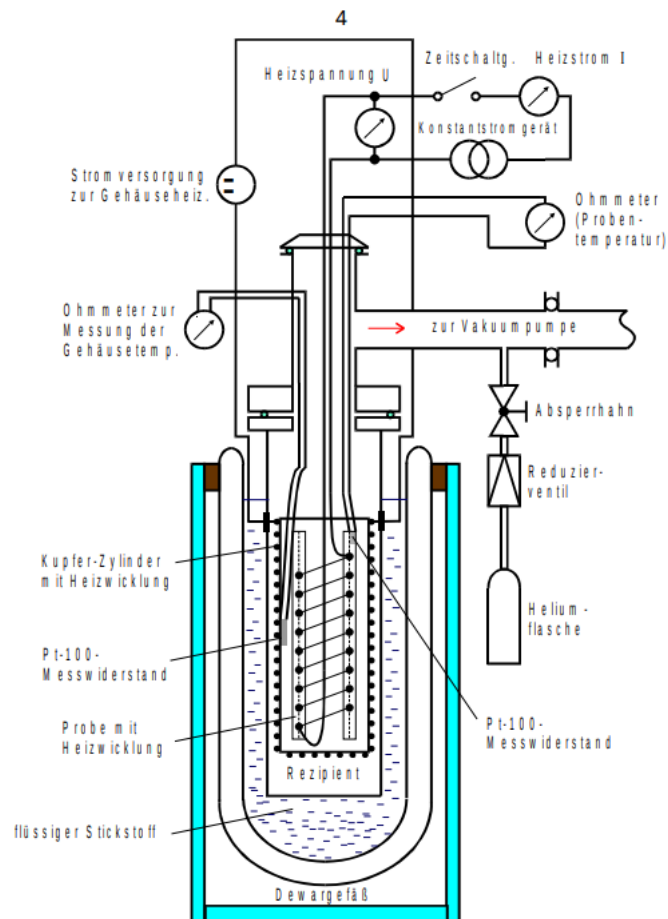


Abbildung 1: Vergleich der drei Modelle [3, S. 12].

### 3 Durchführung und Aufbau

#### 3.1 Aufbau

In Abbildung (2) ist die Messapparatur graphisch dargestellt.



**Abbildung 2:** Schematischer Aufbau der Messapparatur [1, S. 4].

Die Kupferprobe, die untersucht wird, befindet sich innerhalb eines Zylinders im Rezipienten und ist zur Wärmeisolation von einem Dewar-Gefäß umhüllt. Für die Messung der Temperatur von Zylinder und Probe sind zwei Pt-100-Widerstände vorhanden. Desweiteren werden noch Heizwicklungen zur Regulierung der Temperatur von Probe und Zylinder benötigt.

#### 3.2 Durchführung

Am Anfang des Versuches wird der Rezipient mithilfe der Vakuumpumpe evakuiert. Im Anschluss daran wird dieser dann mit Helium befüllt um einen guten Wärmeaustausch

zwischen Zylinder und Probe zu Gewährleisten. Durch Einfüllen von flüssigem Stickstoff in das Dewar-Gefäß soll die Probe nun auf  $T = 80\text{ K}$  abgekühlt werden. Ist die Temperatur erreicht wird nun erneut evakuiert und die eigentliche Messung kann beginnen. Dabei werden die Kupferprobe als auch der Zylinder um diese kontinuierlich erhitzt. In Abständen von etwa  $10\text{ K}$  werden nun Messdaten für Stromstärke  $I$ , Spannung  $U$ , die beiden Widerstandswerte  $R_i$  sowie die benötigte Zeit  $\Delta t$ , aufgenommen. Wenn die Probe Raumtemperatur erreicht, ist die Messung abgeschlossen.

## 4 Auswertung

Für die verschiedenen Messgeräte werden die folgenden Ungenauigkeiten angenommen.

$$\sigma_R = 0,1\ \Omega$$

$$\sigma_U = 0,01\text{ V}$$

$$\sigma_I = 0,1\text{ mA}$$

$$\sigma_{\Delta t} = 0,1\text{ s}.$$

Die Grafiken sowie Rechnungen werden mit Python erstellt bzw. durchgeführt [4].

### 4.1 Bestimmung der verschiedenen Molwärme

Die Molwärme bei konstantem  $C_p$  wird aus der zugeführten elektrischen Energie bestimmt. Diese kann aus den Werten in Tabelle 1 mit

$$E = U \cdot I \cdot \Delta t, \quad (15)$$

$$C_p = \frac{M}{m} \cdot \frac{E}{\Delta T} \quad (16)$$

berechnet werden. Dabei ist  $E$  die zugeführte Energie,  $U$  die Spannung,  $I$  die Stromstärke,  $\Delta t$  die Dauer zwischen den Messpunkten,  $\Delta T$  der Temperaturunterschied zwischen den Messpunkten,  $M$  die molare Masse von Kupfer und  $m$  die Probenmasse. Die material-spezifischen Konstanten werden den Quellen [2] für die Molmasse von Kupfer, [5] für Kompressionsmodul und Dichte und zuletzt [1, S. 4] für die Probenmasse, entnommen. Diese lauten:

$$M = 0,0635\text{ kgmol}^{-1}$$

$$\kappa = 140\text{ GPa}$$

$$m = 0,342\text{ kg}$$

$$\rho = 8920\text{ kgm}^{-3}$$

In Tabelle 1 finden sich zu diesen Größen zusätzlich die berechneten Molwärmen.



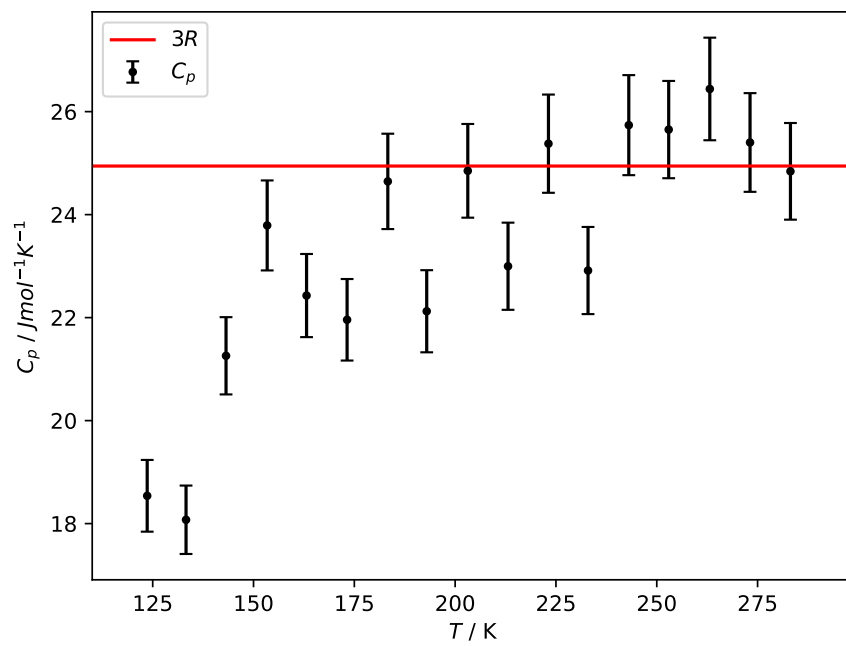
**Tabelle 1:** Daten für die Bestimmung der Molwärme bei konstantem Druck  $C_p$ .

$\Delta T/\text{K}$	$U/\text{V}$	$I/\text{A}$	$\Delta t/\text{s}$	$C_p$
$9.63 \pm 0.3$	$16.04 \pm 0.01$	$0.1518 \pm 0.0001$	$395 \pm 5$	$18.5 \pm 0.7$
$9.92 \pm 0.3$	$16.09 \pm 0.01$	$0.1519 \pm 0.0001$	$395 \pm 5$	$18.1 \pm 0.7$
$10.21 \pm 0.3$	$16.10 \pm 0.01$	$0.1528 \pm 0.0001$	$475 \pm 5$	$21.3 \pm 0.8$
$9.76 \pm 0.3$	$16.16 \pm 0.01$	$0.1533 \pm 0.0001$	$505 \pm 5$	$23.8 \pm 0.9$
$10.05 \pm 0.3$	$16.20 \pm 0.01$	$0.1536 \pm 0.0001$	$488 \pm 5$	$22.4 \pm 0.8$
$10.10 \pm 0.3$	$16.22 \pm 0.01$	$0.1537 \pm 0.0001$	$479 \pm 5$	$22.0 \pm 0.8$
$9.65 \pm 0.3$	$16.24 \pm 0.01$	$0.1543 \pm 0.0001$	$511 \pm 5$	$24.6 \pm 0.9$
$10.19 \pm 0.3$	$16.26 \pm 0.01$	$0.1555 \pm 0.0001$	$480 \pm 5$	$22.1 \pm 0.8$
$9.98 \pm 0.3$	$16.28 \pm 0.01$	$0.1554 \pm 0.0001$	$528 \pm 5$	$24.9 \pm 0.9$
$10.02 \pm 0.3$	$16.28 \pm 0.01$	$0.1550 \pm 0.0001$	$492 \pm 5$	$23.0 \pm 0.8$
$9.8 \pm 0.4$	$16.67 \pm 0.01$	$0.1584 \pm 0.0001$	$508 \pm 5$	$25.4 \pm 1.0$
$10.1 \pm 0.4$	$16.71 \pm 0.01$	$0.1585 \pm 0.0001$	$471 \pm 5$	$22.9 \pm 0.8$
$9.9 \pm 0.4$	$17.29 \pm 0.01$	$0.1653 \pm 0.0001$	$480 \pm 5$	$25.7 \pm 1.0$
$10.2 \pm 0.4$	$17.31 \pm 0.01$	$0.1667 \pm 0.0001$	$488 \pm 5$	$25.7 \pm 0.9$
$10.0 \pm 0.4$	$17.31 \pm 0.01$	$0.1672 \pm 0.0001$	$491 \pm 5$	$26.4 \pm 1.0$
$10.0 \pm 0.4$	$17.32 \pm 0.01$	$0.1642 \pm 0.0001$	$482 \pm 5$	$25.4 \pm 1.0$
$10.1 \pm 0.4$	$17.32 \pm 0.01$	$0.1643 \pm 0.0001$	$473 \pm 5$	$24.8 \pm 0.9$

Die Messunsicherheiten werden über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung mit den folgenden Formeln berechnet:

$$\begin{aligned}\sigma_E &= \sqrt{I^2 U^2 \sigma_{\Delta T}^2 + I^2 \Delta T^2 \sigma_U^2 + U^2 \Delta T^2 \sigma_I^2} \\ \sigma_{C_p} &= \sqrt{\frac{E^2 M^2 \sigma_{\Delta T}^2}{\Delta T^4 m^2} + \frac{M^2 \sigma_E^2}{\Delta T^2 m^2}} \\ \sigma_{C_v} &= \sqrt{324 T^2 V_0^2 \alpha^2 \kappa^2 \sigma_\alpha^2 + 81 V_0^2 \alpha^4 \kappa^2 \sigma_T^2 + \sigma_{C_p}^2}.\end{aligned}$$

In Abbildung (3) ist die Abhängigkeit von Molwärme und Temperatur graphisch dargestellt.



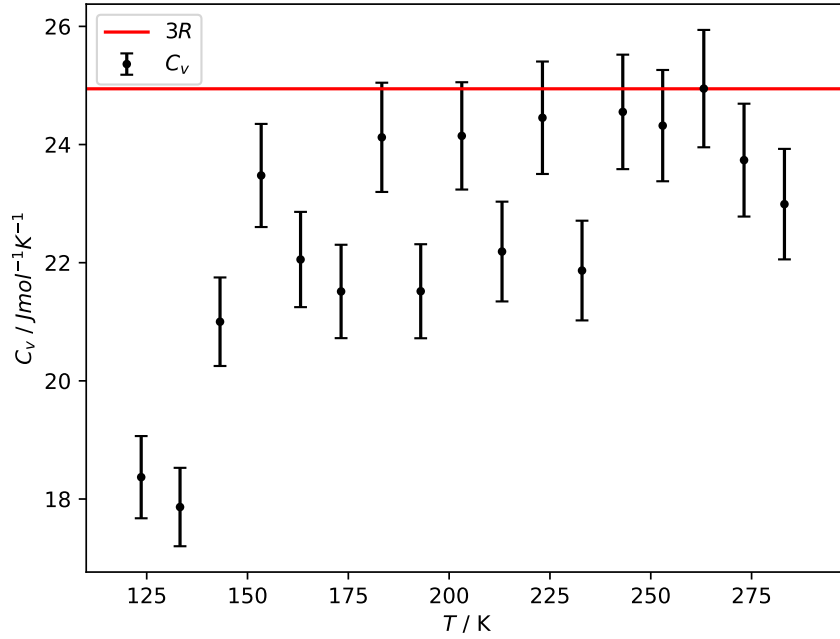
**Abbildung 3:** Die Molwren bei konstantem Druck in Abhängigkeit der Temperatur.

Als nächstes wird mithilfe von Gleichung (2) die Molwärme bei konstantem Druck  $C_p$  zu der Molwärme bei konstantem Volumen  $C_V$  umgerechnet. Die Werte für  $C_V$  sind in Tabelle (2) angegeben.

**Tabelle 2:** Daten für die Bestimmung der Molwärme bei konstantem Volumen  $C_V$ .

$T/K$	$C_p$	$\alpha/K$	$C_V$
$123.63 \pm 0.24$	$18.5 \pm 0.7$	$(1,2500 \pm 0,0022) \cdot 10^{-5}$	$18.4 \pm 0.7$
$133.27 \pm 0.24$	$18.1 \pm 0.7$	$(1.3391 \pm 0.0022)e - 05$	$17.9 \pm 0.7$
$143.18 \pm 0.24$	$21.3 \pm 0.8$	$(1.4309 \pm 0.0022)e - 05$	$21.0 \pm 0.7$
$153.39 \pm 0.24$	$23.8 \pm 0.9$	$(1.5253 \pm 0.0023)e - 05$	$23.5 \pm 0.9$
$163.15 \pm 0.24$	$22.4 \pm 0.8$	$(1.6156 \pm 0.0023)e - 05$	$22.1 \pm 0.8$
$173.21 \pm 0.25$	$22.0 \pm 0.8$	$(1.7086 \pm 0.0023)e - 05$	$21.5 \pm 0.8$
$183.30 \pm 0.25$	$24.6 \pm 0.9$	$(1.8020 \pm 0.0023)e - 05$	$24.1 \pm 0.9$
$192.95 \pm 0.25$	$22.1 \pm 0.8$	$(1.8912 \pm 0.0023)e - 05$	$21.5 \pm 0.8$
$203.14 \pm 0.25$	$24.9 \pm 0.9$	$(1.9854 \pm 0.0023)e - 05$	$24.1 \pm 0.9$
$213.12 \pm 0.25$	$23.0 \pm 0.8$	$(2.0778 \pm 0.0023)e - 05$	$22.2 \pm 0.8$
$223.14 \pm 0.25$	$25.4 \pm 1.0$	$(2.1705 \pm 0.0023)e - 05$	$24.5 \pm 1.0$
$232.95 \pm 0.25$	$22.9 \pm 0.8$	$(2.2612 \pm 0.0023)e - 05$	$21.9 \pm 0.8$
$243.06 \pm 0.25$	$25.7 \pm 1.0$	$(2.3547 \pm 0.0023)e - 05$	$24.6 \pm 1.0$
$252.96 \pm 0.25$	$25.7 \pm 0.9$	$(2.4463 \pm 0.0024)e - 05$	$24.3 \pm 0.9$
$263.15 \pm 0.26$	$26.4 \pm 1.0$	$(2.5406 \pm 0.0024)e - 05$	$24.9 \pm 1.0$
$273.13 \pm 0.26$	$25.4 \pm 1.0$	$(2.6329 \pm 0.0024)e - 05$	$23.7 \pm 1.0$
$283.15 \pm 0.26$	$24.8 \pm 0.9$	$(2.7256 \pm 0.0024)e - 05$	$23.0 \pm 0.9$

In Abbildung (4) sind die Daten graphisch dargestellt.



**Abbildung 4:** Die Molwärmen bei konstantem Volumen in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Einheiten für  $C_V$  und  $C_p$  sind gegeben durch:

$$[C_V] = [C_p] = \frac{\text{J}}{\text{mol K}}.$$

## 4.2 Bestimmung der Debye-Temperatur

Im letzten Auswertungsabschnitt soll nun noch die Debyetemperatur  $\Theta_D$  bestimmt werden, dabei wird ein experimenteller als auch ein theoretischer Wert erhalten.

### 4.2.1 Experimentelle Bestimmung

Zur experimentellen Bestimmung der Debye-Temperatur werden ausschließlich die Molwärmen  $C_V$  mit  $T < 170 \text{ K}$  betrachtet. Die Quotienten  $\Theta_D/T$  werden für ein gegebenes  $C_V$  aus der Debye-Funktion aus der Versuchsanleitung [1, S. 2, 3] ausgelesen. Durch einfache Multiplikation kann dann die Debye-Temperatur bestimmt werden. In Tabelle 3 sind die daraus resultierenden Werte dargestellt.

**Tabelle 3:** Daten zur Bestimmung der Debyetemperatur  $\Theta_D$ .

$C_V$	$\Theta_D/T$	$T/K$	$\Theta_D/$
$18.4 \pm 0.7$	2.6	$123.63 \pm 0.24$	$321.4 \pm 0.6$
$17.9 \pm 0.7$	2.6	$133.27 \pm 0.24$	$346.5 \pm 0.6$
$21.0 \pm 0.7$	1.9	$143.18 \pm 0.24$	$272.0 \pm 0.5$
$23.5 \pm 0.9$	1.2	$153.39 \pm 0.24$	$184.07 \pm 0.29$
$22.1 \pm 0.8$	1.6	$163.15 \pm 0.24$	$261.0 \pm 0.4$
$21.5 \pm 0.8$	1.7	$173.21 \pm 0.25$	$294.4 \pm 0.4$

Daraus ergibt sich für die Debyetemperatur:

$$\bar{\Theta}_D = (279,9 \pm 0,2) \text{ K}$$

#### 4.2.2 Theoretische Bestimmung

Aus Gleichung (11) lässt sich die Debye-Frequenz berechnen. Dafür werden zunächst die Größen  $L^3$  und  $N_L$  berechnet. Die Geschwindigkeiten  $v_{\text{long}}$  und  $v_{\text{trans}}$  die dafür benötigt werden finden sich in der Versuchsanleitung [1]. Diese sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} v_{\text{long}} &= 4700 \frac{\text{m}}{\text{s}} \\ v_{\text{trans}} &= 2260 \frac{\text{m}}{\text{s}} \end{aligned}$$

Die Teilchenzahl lässt sich durch den Zusammenhang

$$N_L = \frac{m}{M} \cdot N_A \quad (17)$$

berechnen. Das Volumen  $L^3$  wird bestimmt aus:

$$L^3 = V = V_0 \cdot \frac{m}{M} \quad (18)$$

Daraus folgt die Debye-Frequenz mit  $\omega_D = 43,54 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ . Mithilfe der folgenden Gleichung,

$$\Theta_D = \hbar \cdot \omega_D \quad (19)$$

wird die Debye-Temperatur zu  $\Theta_D = 332,57 \text{ K}$  bestimmt.

## 5 Diskussion

### Literatur

- [1] TU Dortmund. *Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern*. URL: [https://moodle.tu-dortmund.de/pluginfile.php/1929921/mod\\_resource/content/6/V47.pdf](https://moodle.tu-dortmund.de/pluginfile.php/1929921/mod_resource/content/6/V47.pdf) (besucht am 15.06.2022).
- [2] Lenntech. URL: <https://www.lenntech.de/pse/elemente/cu.htm> (besucht am 15.06.2022).
- [3] MU Leoben. *Thermische Eigenschaften*. URL: [https://www.oeaw.ac.at/fileadmin/Institute/ESI/PDF/student\\_corner/mp2\\_thermische-eigensch\\_dehm.pdf](https://www.oeaw.ac.at/fileadmin/Institute/ESI/PDF/student_corner/mp2_thermische-eigensch_dehm.pdf) (besucht am 15.06.2022).
- [4] Python. URL: <https://www.python.org> (besucht am 27.04.2022).
- [5] René Rausch. URL: <https://www.periodensystem-online.de/index.php?el=29&id=modify> (besucht am 15.06.2022).