

V47

Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern

Nicole Schulte
nicole.schulte@udo.edu

Hendrik Bökenkamp
hendrik.boekenkamp@udo.edu

Durchführung: 29.11.2017

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Das klassische Modell	3
2.2	Das Einstein-Modell	3
2.3	Das Debye-Modell	4
3	Durchführung	5
4	Auswertung	6
4.1	Molwärme bei konstantem Druck	6
4.2	Molwärme bei konstantem Volumen	7
5	Diskussion	8

1 Zielsetzung

Ziel dieses Versuches ist es, die Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Kupfer zu messen und die Debye-Temperatur zu bestimmen.

2 Theorie

Die Molwärme beschreibt die Wärmemenge, die benötigt wird um ein Mol eines Stoffes um einen Kelvin zu erwärmen. Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Molwärme für kristalline Festkörper werden drei Modelle herangezogen.

2.1 Das klassische Modell

Das Äquipartitionsprinzip aus der klassischen Mechanik besagt, dass sich die Wärmeenergie, die einem Körper zugeführt wird, gleichmäßig auf alle Bewegungsfreiheitsgrade der Atome verteilt. Für die mittlere Energie gilt dann

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{f}{2} kT. \quad (1)$$

Die verwendeten Parameter beschreiben dabei die Boltzmannsche Konstante k , die Anzahl der Freiheitsgrade f und die Temperatur T . Bei harmonisch schwingenden Atomen gilt, dass die mittlere potentielle Energie der mittleren kinetischen Energie entspricht. Ein Atom kann sich in einem Atom in drei senkrecht aufeinander stehende Bewegungsrichtungen bewegen. Es besitzt somit drei Freiheitsgrade. Dadurch folgt für die mittlere Energie

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= 2 \cdot \frac{3}{2} kT \\ &= 3kT. \end{aligned}$$

Nach der Umrechnung für ein Mol in einem Kristall gilt dann für die Energie

$$E = 3RT. \quad (2)$$

Für die spezifische Molwärme bei konstantem Volumen gilt dann

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3R. \quad (3)$$

Dem klassischen Modell nach gibt es bei der Molwärme somit keine materialabhängigen Eigenschaften. Auch die Temperatur wird vernachlässigt. Es zeigt sich jedoch, dass der Wert $3R$ nur asymptotisch bei ausreichend hohen Temperaturen erreicht werden kann.

2.2 Das Einstein-Modell

Das klassische Modell vernachlässigt, dass die Atome auf den Gitterplätzen mit verschiedenen Kreisfrequenzen oszillieren. Das Einstein-Modell nähert, dass alle Atome mit der gleichen Kreisfrequenz ω schwingen. Die Atome können nur diskrete Energien mit den Werten $n\hbar\omega$ aufnehmen und abgeben. Zur Berechnung der mittleren Energie pro Oszillator, wird die

Boltzmann-Verteilung der Energieniveaus n benötigt. Dadurch ergibt sich für die mittlere Energie

$$\frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

Erneut wird der Term nach der Temperatur abgeleitet, wodurch sich eine Molwärme von

$$C_V = \frac{3R\hbar^2\omega^2}{k^2T^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right)^2} \quad (4)$$

Bei hohen Temperaturen nähert sich die Einstein-Funktion dem Wert $3R$. Zwar beschreibt das Einstein-Modell eine Abnahme der Molwärme bei niedrigeren Temperaturen, jedoch gibt es durch die grobe Näherung der Kreisfrequenz eine Abweichung zu den experimentell ermittelten Werten in Tieftemperaturbereich.

2.3 Das Debye-Modell

Das Debye-Modell geht nicht wie im Einstein-Modell von einer einheitlichen Kreisfrequenz ω aus, sondern ordnet der oszillatorischen Bewegungen der Atome auf den Gitterplätzen eine spektrale Frequenzverteilung $Z(\omega)$ zu. Da die Funktion $Z(\omega)$ auf Grund des stark elastischen Verhaltens von Kristallen sehr kompliziert werden kann, wird genähert, dass die Frequenz und die Ausbreitungsrichtung einer Welle im Kristall keinen Einfluss auf ihre Phasengeschwindigkeit hat. Dadurch ergibt sich für die Funktion $Z(\omega)$ unter der Voraussetzung, dass Longitudinal- und Transversalwellen verschiedene Phasengeschwindigkeiten haben:

$$Z(\omega)d\omega = \frac{L^3\omega^2}{2\pi} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_{tr}^3} \right) d\omega \quad (5)$$

Die Debye-Frequenz ω_D , also die obere Grenzfrequenz, existiert, da ein Kristall mit endlichen Dimensionen, endlich viele Eigenschwingungen besitzt. Die Debye-Frequenz berechnet sich durch

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

Die Grenzfrequenz berechnet sich somit mit der Formel

$$\omega_D^3 = \frac{18\pi^2 N_L}{L^3 \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_{tr}^3} \right)}.$$

Die Molwärme im Debye-Modell berechnet sich dann durch

$$C_V = \frac{9RT^3}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (6)$$

Die Abkürzungen stehen dabei für

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

$$\frac{\theta_D}{T} = \frac{\hbar\omega_D}{kT}.$$

Die Debye-Temperatur θ_D ist eine materialspezifische Eigenschaft und durch die Kristalleigenschaften gegeben. Auch die Debye-Funktion nähert sich bei hohen Temperaturen dem Wert $3R$ an. Im Tieftemperaturbereich weist die Funktion jedoch eine T^3 abhängig auf, wohingegen die Einstein-Funktion einen exponentiellen Zusammenhang beinhaltet. Die Debye-Funktion ist dort eher Zutreffend, als die Einstein-Funktion. Eine bessere Lösung ist gegeben, wenn die Dispersionsrelation und der Beitrag der Leitungselektronen berücksichtigt wird.

3 Durchführung

In dem Experiment wird der in Abbildung 1 dargestellte Aufbau verwendet.

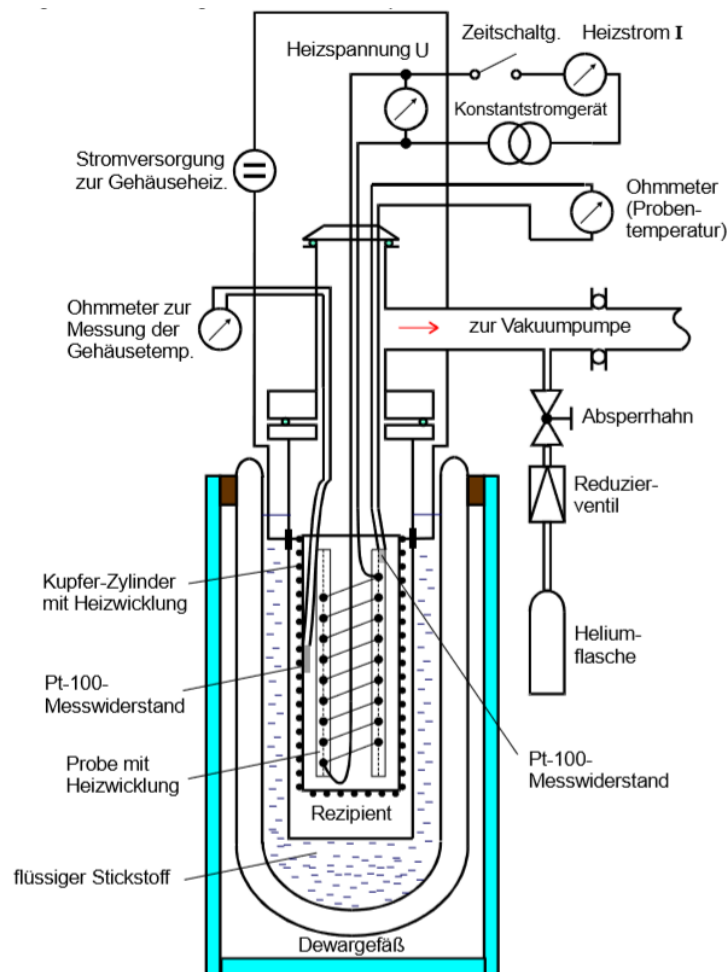


Abbildung 1: In dem experiment verwendeter Aufbau

Zu Beginn der Messung wird der Rezipient evakuiert und dann mit Helium gefüllt. Das Dewar-Gefäß, das den Rezipienten umgibt, wird dann mit flüssigem Stickstoff gefüllt, damit der Rezipient die Temperatur von dem Stickstoff, also ungefähr 80 K annimmt. Der Vorgang der Temperaturübertragung dauert ungefähr 1 h. Danach wird der Rezipient erneut evakuiert, um Wärmeverlust durch Konvektion zu vermeiden. Die kalte Probe im Rezipienten wird dann mit Hilfe einer Heizwicklung erwärmt, ihr wird also elektrische Energie zugeführt. Zur Messung der Temperatur wird ein Thermoelement verwendet, welches einen Widerstand misst. Energieverluste können in diesem Versuch nicht nur durch Konvektion, also den Wärmeverlust durch Teilchenströme, entstehen. Ein weiterer Energieverlust ist durch Wärmestrahlung gegeben. Wird die Probe erhitzt, so gibt sie Wärme ab. Um diese Verluste zu minimieren, wird um die Probe ein Gehäuse gestellt, welches auf die Temperatur der Probe geregelt wird. Dadurch strahlt auch dieses Gehäuse Wärme ab, welches von der Probe wieder aufgenommen wird. Dadurch sollte bei optimaler Abstimmung der Wärmeverlust durch Wärmestrahlung verringert werden. Zudem kann Energie durch Wärmeleitung an die Bauteile verloren gehen.

4 Auswertung

4.1 Molwärme bei konstantem Druck

Mit Hilfe der Formel

$$C_p = \frac{E \cdot M}{\Delta T \cdot m} \quad (7)$$

lässt sich die Molwärme unter konstantem Druck berechnen. Es ist E die zugeführte Energie, M die molare Masse, ΔT die Temperaturänderung und m die Masse der Probe. Da die Größen E und ΔT Messgrößen mit Messunsicherheiten sind, lässt sich der Fehler für die Molwärme bei konstantem Druck mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung durch

$$\Gamma_{C_p} = \sqrt{\left(\frac{M}{\Delta T \cdot m}\right)^2 \cdot (\Gamma_E)^2 + \left(\frac{E \cdot M}{(\Delta T)^2 \cdot m}\right)^2 \cdot (\Gamma_{\Delta T})^2} \quad (8)$$

berechnen.

Bei dem zu untersuchenden Material handelt es sich um Kupfer. Die entsprechenden Werte für die molare Masse M [cu] und die Masse m der Kupferprobe sind

$$M_{\text{Cu}} = 63,546 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m_{\text{Cu}} = 342 \text{g}.$$

Die Energie lässt sich durch

$$E = U \cdot I \cdot \Delta t \quad (9)$$

berechnen, wobei U die aufgenommene Spannung, I der gemessene Strom und Δt das Intervall ist. Da U , I und Δt Messunsicherheiten beinhalten, lässt sich mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung der Fehler von E mit der Formel

$$\Gamma_E = \sqrt{(I \cdot \Delta t)^2 \cdot (\Gamma_U)^2 + (U \cdot \Delta t)^2 \cdot (\Gamma_I)^2 + (U \cdot I)^2 \cdot (\Gamma_{\Delta t})^2} \quad (10)$$

berechnen.

Aus der Formel

$$T = 0,00134R^2 + 2,296R - 243,02 \quad (11)$$

folgt nach der pq-Formel für die Widerstände die Formel

$$R_+ = -\frac{2,296}{2 \cdot 0,00134} + \sqrt{\left(\frac{2,296}{2 \cdot 0,00134}\right)^2 + \frac{243,02 + T}{0,00134}}, \quad (12)$$

mit der sich die Widerstände des Thermoelements zur entsprechenden Temperatur berechnen lassen. Der Tabelle 1 können die gemessenen Widerstände, Temperaturänderungen, Zeiten, Ströme, Spannungen, Energien und Molwärmen entnommen werden.

$R [\Omega]$	$\Delta T \pm \Gamma_{\Delta T} [^\circ]$	$t \pm \Gamma_t [s]$	$I \pm \Gamma_I [\text{mA}]$	$U \pm \Gamma_U [\text{V}]$	$E \pm \Gamma_E [\text{J}]$	$C_p \pm \Gamma_{C_p} [\text{J/mol K}]$
21,1	—	—	0	0	—	—
25,7	$10,82 \pm 0,1$	523 ± 5	$133,8 \pm 0,1$	$13,80 \pm 0,01$	966 ± 9	$16,59 \pm 0,22$
29,9	$10,00 \pm 0,1$	572 ± 5	$143,7 \pm 0,1$	$13,88 \pm 0,01$	1141 ± 10	$21,20 \pm 0,28$
34,1	$10,00 \pm 0,1$	610 ± 5	$145,8 \pm 0,1$	$13,88 \pm 0,01$	1234 ± 10	$22,93 \pm 0,30$
38,3	$10,00 \pm 0,1$	577 ± 5	$153,7 \pm 0,1$	$16,20 \pm 0,01$	1437 ± 13	$26,70 \pm 0,40$
42,4	$10,00 \pm 0,1$	378 ± 5	$178,0 \pm 0,1$	$18,75 \pm 0,01$	1262 ± 17	$23,40 \pm 0,40$
46,6	$10,00 \pm 0,1$	365 ± 5	$178,0 \pm 0,1$	$18,75 \pm 0,01$	1218 ± 17	$22,60 \pm 0,40$
50,7	$10,00 \pm 0,1$	327 ± 5	$180,3 \pm 0,1$	$19,03 \pm 0,01$	1122 ± 17	$20,80 \pm 0,40$
54,8	$10,00 \pm 0,1$	315 ± 5	$180,5 \pm 0,1$	$19,60 \pm 0,01$	1114 ± 18	$20,70 \pm 0,40$
58,9	$10,00 \pm 0,1$	375 ± 5	$180,7 \pm 0,1$	$19,08 \pm 0,01$	1293 ± 17	$24,00 \pm 0,40$
63,0	$10,00 \pm 0,1$	376 ± 5	$180,8 \pm 0,1$	$19,10 \pm 0,01$	1298 ± 17	$24,10 \pm 0,40$
67,0	$10,00 \pm 0,1$	384 ± 5	$180,9 \pm 0,1$	$19,12 \pm 0,01$	1328 ± 17	$24,70 \pm 0,40$
71,0	$10,00 \pm 0,1$	406 ± 5	$181,0 \pm 0,1$	$19,13 \pm 0,01$	1406 ± 17	$26,10 \pm 0,40$
75,1	$10,00 \pm 0,1$	397 ± 5	$181,1 \pm 0,1$	$19,10 \pm 0,01$	1373 ± 17	$25,50 \pm 0,40$
79,0	$10,00 \pm 0,1$	361 ± 5	$181,2 \pm 0,1$	$19,14 \pm 0,01$	1252 ± 17	$23,30 \pm 0,40$
83,0	$10,00 \pm 0,1$	346 ± 5	$181,2 \pm 0,1$	$19,14 \pm 0,01$	1200 ± 17	$22,30 \pm 0,40$
87,0	$10,00 \pm 0,1$	299 ± 5	$181,2 \pm 0,1$	$19,14 \pm 0,01$	1037 ± 17	$19,30 \pm 0,40$
90,9	$10,00 \pm 0,1$	275 ± 5	$181,3 \pm 0,1$	$19,15 \pm 0,01$	955 ± 17	$17,70 \pm 0,40$
94,9	$10,00 \pm 0,1$	328 ± 5	$181,3 \pm 0,1$	$19,14 \pm 0,01$	1138 ± 17	$21,10 \pm 0,40$
98,8	$10,00 \pm 0,1$	383 ± 5	$181,4 \pm 0,1$	$19,14 \pm 0,01$	1330 ± 17	$24,70 \pm 0,40$
102,7	$10,00 \pm 0,1$	411 ± 5	$181,4 \pm 0,1$	$19,13 \pm 0,01$	1426 ± 17	$26,50 \pm 0,40$
106,6	$10,00 \pm 0,1$	358 ± 5	$181,4 \pm 0,1$	$19,13 \pm 0,01$	1242 ± 17	$23,10 \pm 0,40$
110,4	$10,00 \pm 0,1$	361 ± 5	$181,5 \pm 0,1$	$19,12 \pm 0,01$	1253 ± 17	$23,30 \pm 0,40$

Tabelle 1: Überblick über die gemessenen und berechneten Daten.

4.2 Molwärme bei konstantem Volumen

Mit Hilfe der Formel

$$C_V = C_p - 9\alpha^2 \kappa V_0 T \quad (13)$$

lässt sich die Molwärme bei konstantem Volumen berechnen. Dabei ist α der lineare Ausdehnungskoeffizient, $\kappa = 140 \text{ GPa}$ der Kompressionsmodul **[kappa]**, $V_0 = 7,10 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ das Molvolumen **[cu]** und T die Temperatur. Der Fehler ist

$$\Gamma_{C_V} = \Gamma_{C_p}. \quad (14)$$

Der lineare Ausdehnungskoeffizient lässt sich der Tabelle in Abbildung 2 entnehmen.

T [K]	70	80	90	100	110	120	130	140
α [10^{-6} grd$^{-1}$]	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
α [10^{-6} grd$^{-1}$]	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
α [10^{-6} grd$^{-1}$]	15,60	15,75	15,90	16,10	16,25	16,35	16,50	16,65

Abbildung 2: Linearer Ausdehnungskoeffizient α von Kupfer in Abhängigkeit von der Temperatur. [skript]

T [K]	$C_p \pm \Gamma_{C_p}$ [J/mol K]	$C_V \pm \Gamma_{C_V}$ [J/mol K]	C_V^{Theorie} [J/mol K]
90	$16,59 \pm 0,22$	$16,51 \pm 0,22$	
100	$21,20 \pm 0,28$	$21,10 \pm 0,28$	
110	$22,93 \pm 0,30$	$22,80 \pm 0,30$	
120	$26,70 \pm 0,40$	$26,54 \pm 0,40$	
130	$23,40 \pm 0,40$	$23,21 \pm 0,40$	
140	$22,60 \pm 0,40$	$22,38 \pm 0,40$	
150	$20,80 \pm 0,40$	$20,55 \pm 0,40$	
160	$20,70 \pm 0,40$	$20,42 \pm 0,40$	
170	$24,00 \pm 0,40$	$23,69 \pm 0,40$	
180	$24,10 \pm 0,40$	$23,76 \pm 0,40$	
190	$24,70 \pm 0,40$	$24,33 \pm 0,40$	
200	$26,10 \pm 0,40$	$25,70 \pm 0,40$	
210	$25,50 \pm 0,40$	$25,07 \pm 0,40$	
220	$23,30 \pm 0,40$	$22,83 \pm 0,40$	
230	$22,30 \pm 0,40$	$21,80 \pm 0,40$	
240	$19,30 \pm 0,40$	$18,77 \pm 0,40$	
250	$17,70 \pm 0,40$	$17,13 \pm 0,40$	
260	$21,10 \pm 0,40$	$20,50 \pm 0,40$	
270	$24,70 \pm 0,40$	$24,06 \pm 0,40$	
280	$26,50 \pm 0,40$	$25,83 \pm 0,40$	
290	$23,10 \pm 0,40$	$22,39 \pm 0,40$	
300	$23,30 \pm 0,40$	$22,56 \pm 0,40$	

Tabelle 2: Empirische und theoretische Molwärmen im Vergleich

5 Diskussion