

# **Versuch 47**

## **Molwärme von Kupfer**

Jonah Nitschke  
lejonah@web.de

Sebastian Pape  
sepa@gmx.de

Durchführung: 29.10.2018  
Abgabe: 13. November 2018

# 1 Theorie

In dem folgenden Versuch soll die Molwärme von Kupfer bestimmt werden. Dabei wird am Anfang auf verschiedene Modelle zur Erklärung der Molwärme bzw. derer verschiedenen Abhängigkeiten eingegangen. Es werden nacheinander das klassische Modell, das Einstein-Modell sowie das Debye-Modell besprochen. Die mit der Messung bestimmte Debye-Temperatur  $\theta_D$  wird dann abschließend mit dem errechneten Wert aus dem Debye-Ansatz verglichen.

## 1.1 Das klassische Modell

Nach dem Äquipartitionsprinzip wird die einem Körper zugeführte Wärmemenge gleichmäßig auf alle Bewegungsfreiheitsgrade der Atome verteilt. Die mittlere Energie eines einzelnen Atoms beträgt dabei  $\frac{1}{2}k_B T$ . Die Atome in einem Festkörper sind an festen Gitterplätzen lokalisiert, um die sie eine Schwingung in drei senkrecht aufeinander stehende Richtungen ausführen können. Da bei harmonischen Schwingungen die potentielle Energie gleich der kinetischen Energie ist, ergibt sich für ein Atom die mittlere Energie

$$\langle u \rangle = 3k_B T. \quad (1)$$

Für einen Mol eines Stoffes ergibt sich somit die Energie

$$U = 3k_B N_L T = 3RT, \quad (2)$$

wobei es sich bei  $R$  um die allgemeine Gaskonstante und bei  $N_L$  um die Loschmidtsche Zahl handelt. Um die Molwärme bei konstantem Volumen zu erhalten, muss die Energie nach der Temperatur abgeleitet werden. Für die spezifische Molwärme erhält man somit den konstanten Wert

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T_V} = 3R. \quad (3)$$

In der klassischen Theorie ergibt sich also keine Temperatur- oder Materialspezifische Abhängigkeit. Dies steht im Widerspruch zu der beobachteten Abnahme der Molwärme mit Abnahme der Temperatur, beschreibt die Molwärme aber zutreffend bei hohen Temperaturen ( $T \gg \theta_D$ , Dulong-Petitsches Gesetz).

## 1.2 Einstein-Modell

Im Gegensatz zum klassischen Modell wird im Einstein-Modell die Quantelung der Energien beachtet. Es wird angenommen, dass jedes Atom eine Schwingung mit der selben Frequenz  $\omega$  ausführt, wobei nur Energien als ganzzahlige Vielfache von  $\hbar\omega$  aufgenommen oder abgegeben werden können. Die relative Wahrscheinlichkeit, dass ein Oszillator im

Gleichgewicht bei der Temperatur  $T$  die Energie  $n\hbar\omega$  besitzt ist durch die Boltzmann-Verteilung gegeben:

$$W(n) = \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right). \quad (4)$$

Summiert man über alle möglichen Energien von  $n = 0$  bis  $n = \infty$  multipliziert mit der zugehörigen Wahrscheinlichkeit  $W(n)$  und teilt dies durch die Summe aller  $W(n)$ , erhält man die mittlere Energie eines Atoms:

$$\langle u \rangle_{\text{Einstein}} = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (5)$$

Für die Molwärme erhält man dann analog zu (3) die Molwärme:

$$C_{V,\text{Einstein}} = 3R \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2} \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{\{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1\}^2} \quad (6)$$

Für hohe Temperaturen ( $k_B T \gg \hbar\omega$ ) erhält man hier ebenfalls ein asymptotisches Verhalten mit

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_{V,\text{Einstein}} = 3R. \quad (7)$$

Im Gegensatz zum klassischen Modell wird hier somit die Abnahme der Molwärme mit abnehmender Temperatur beschrieben. Jedoch zeigen sich insbesondere bei tiefen Temperaturen Abweichungen zur experimentellen Kurve.

### 1.3 Debye-Modell

Im Debye-Modell wird im Gegensatz zum Einstein-Modell beachtet, dass die verschiedenen Atome mit unterschiedlichen Frequenzen  $\omega$  schwingen. Statt der singulären Einstein-Frequenz wird hier die spektrale Verteilung der Eigenschwingungen  $Z(\omega)$  in die Rechnung mit einbezogen. Die Funktion kann jedoch sehr kompliziert sein, weshalb auch im Debye-Modell eine Näherung eingeführt wird. Es wird angenommen, dass die Phasengeschwindigkeit einer elastischen Welle weder von der Ausbreitungsrichtung noch von der Frequenz  $\omega$  abhängt. Um  $Z(\omega)$  zu bestimmen müssen somit lediglich die Eigenschwingungen im Frequenzintervall  $\omega$  bis  $\omega + d\omega$  eines Würfels der Kantenlänge  $L$  aufsummiert werden:

$$Z(\omega)d\omega = \frac{3L^3}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega \quad \text{oder} \quad Z(\omega)d\omega = \frac{L^3}{2\pi^2} \omega^2 \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_{tr}^3} \right) d\omega. \quad (8)$$

Die zweite Formel ergibt sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten für Longitudinal- und Transversalwellen. Ein Kristall endlicher Dimension mit  $N_L$  Atomen kann lediglich  $3N_L$  Eigenschwingungen besitzen, wodurch die Existenz einer oberen Grenzfrequenz  $\omega_D$  sowie die folgende Forderung an  $Z(\omega)$  bedingt werden:

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

Für  $\omega_D$  ergibt sich somit

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2 v^3 N_L}{L^3} \quad \text{oder} \quad \omega_D^3 = \frac{18\pi^2 N_L}{L^3} \frac{1}{\left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_{tr}^3}\right)}. \quad (10)$$

Durch

$$C_V = \frac{d}{dT} \int_0^{\omega_D} Z(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (11)$$

und

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

lässt sich die Molwärme im Debye-Modell bestimmen:

$$C_{V,\text{Debye}} = \frac{d}{dT} \frac{9N_L \hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega. \quad (13)$$

Mit Hilfe der Abkürzungen

$$x := \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad \text{und} \quad \frac{\theta_D}{T} := \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \quad (14)$$

lässt sich  $C_{V,\text{Debye}}$  als universelle Funktion unabhängig vom betrachteten Festkörper darstellen:

$$C_{V,\text{Debye}} = 9R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (15)$$

Lediglich der Quotient  $\theta_D/T$  ist materialspezifisch, wobei  $\theta_D$  auch als Debye-Temperatur bezeichnet wird. Für hohe Temperaturen zeigt sich auch hier das selbe asymptotische Verhalten wie im Einstein-Modell. Für  $T \ll \theta_D$  ergibt sich im Debye-Modell eine  $T^3$ -Abhängigkeit, welche die Molwärme deutlich besser beschreibt als der exponentielle Verlauf im Einstein-Modell. Bei ganz tiefen Temperaturen muss zudem zusätzlich der Beitrag der Leitungselektronen betrachtet werden, welcher proportional zu  $T$  ist.

## 1.4 Hinweise zum Experiment

Da die Molwärme bei konstantem Volumen  $C_V$  schwer direkt zu bestimmen ist, wird bei diesem Experiment zuerst die Molwärme bei konstantem Druck  $C_p$  bestimmt. Sie kann mithilfe des Molekulargewichtes  $M$ , der Probenmasse  $m$ , der Temperaturerhöhung  $\Delta T$  und der zugeführten Energie  $Q$  bestimmt werden. Die zugeführte Energie kann zudem mithilfe der an die Heizwicklung angelegten Spannung  $U_{Pr}$ , des angelegten Stromes  $I_{Pr}$  und der Dauer des Heizvorganges  $\Delta t$  bestimmt werden:

$$C_p = \frac{M}{m} \cdot \frac{E_{el} \Delta t}{\Delta T} = \frac{M}{m} \cdot \frac{U \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta T}. \quad (16)$$

$C_V$  kann nun über folgenden Zusammenhang aus  $C_p$  bestimmt werden:

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 \kappa V_0 T \quad (17)$$

## 2 Aufbau und Durchführung

In Abbildung 1 ist der verwendete Aufbau dargestellt. Um die Probe kühlen zu können, wird ein isolierendes Dewar-Gefäß verwendet, welches mit flüssigem Stickstoff aufgefüllt wird. Der Rezipient kann mithilfe einer Vakuumpumpe evakuiert werden und über eine angeschlossene Heliumflasche mit Helium aufgefüllt werden. Um den Druck innerhalb des Probenraumes zu überprüfen, ist an die Probenkammer zusätzlich ein Barometer angeschlossen. Innerhalb des Rezipienten befinden sich die Kupferprobe sowie ein weiterer Kupferzylinder, welcher die Probe umgibt. An beiden Materialien ist ein Pt-100-Widerstand zur Bestimmung der Temperatur angeschlossen. Beide Widerstände sind jeweils mit einem Multimeter verbunden, um den Widerstand der Probe und des Zylinders ablesen zu können. Da der Kupferzylinder zur Minimierung der Energieverluste aufgrund von Wärmestrahlung der Probe dient, muss er während des Versuches auf der gleichen Temperatur wie die Probe gehalten werden. Die Temperaturen können über zwei Heizwicklungen gesteuert werden, die jeweils mit einem Konstantstromgerät verbunden sind. An dem Konstantstromgerät der Proben-Heizwicklung ist zudem ein Voltmeter angeschlossen, um die Spannung genauer ablesen zu können.

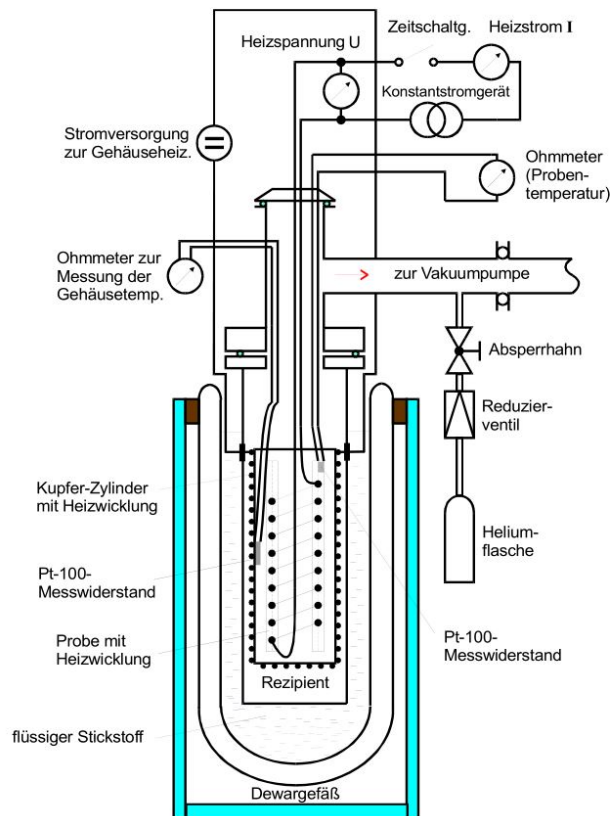


Abbildung 1: Schematische Darstellung der verwendeten Messapparatur[1].

Zu Beginn des Experimentes wird der Rezipient mithilfe der Vakuumpumpe evakuiert. Anschließend wird über die Heliumflasche Helium in den Rezipienten geleitet und das umliegende Dewar-Gefäß mit Stickstoff gefüllt, um die Probe sowie den Kupferzylinder auf eine Temperatur von 80 K abzukühlen. Durch das Helium kann verhindert werden, dass sich innerhalb des Rezipienten verschiedene Bestandteile der Luft verflüssigen oder kristallisieren. Sobald die Probe und der Zylinder auf 80 K abgekühlt sind, wird das Ventil zur Vakuumpumpe wieder geöffnet und der Rezipient erneut evakuiert. Anschließend werden langsam die Temperatur der Probe und des Zylinders erhöht. Dafür wird bei dem Konstantstromgerät der Heizwicklung für die Probe ein Strom von 150 mA eingestellt. Bei der Heizwicklung des Zylinders wird der Strom so variiert, dass sich Probe und Zylinder möglichst auf der gleichen Temperatur befinden. Die Temperatur wird anschließend bis zu einer Endtemperatur von 300 K erhöht. Dabei werden im Abstand von 5 K die beiden Widerstände, die Spannung und der Strom der Probenheizwicklung sowie die vergangene Zeit notiert.

### 3 Auswertung

In dem Versuch wird die Molwärme  $C_p$  nach Formel (16) bestimmt. Die in Kapitel enthaltene Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Wärmekapazität  $C_p$  für verschiedene Temperaturen. Damit für die Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  und Zeitdifferenzen  $\Delta t$  in Formel (16) Werte für die Spannung  $U$  und des Stroms  $I$  über das betrachtete Intervall verwendet werden, werden die über das jeweilige Intervall gemittelte Werte  $\bar{U}$  und  $\bar{I}$  verwendet.

#### 3.1 Verlauf der Temperaturen

Der Zylinder und die Probe werden durch zwei separate Heizungen erwärmt. Im Idealfall sind die beiden Temperaturen gleich, sodass die Wärmestrahlung der Probe durch die Wärmestrahlung des Zylinders kompensiert wird. Experimentell ergeben sich jedoch Abweichungen der Temperaturen. Der Verlauf der beiden Temperaturen ist in Abb. 2 dargestellt.

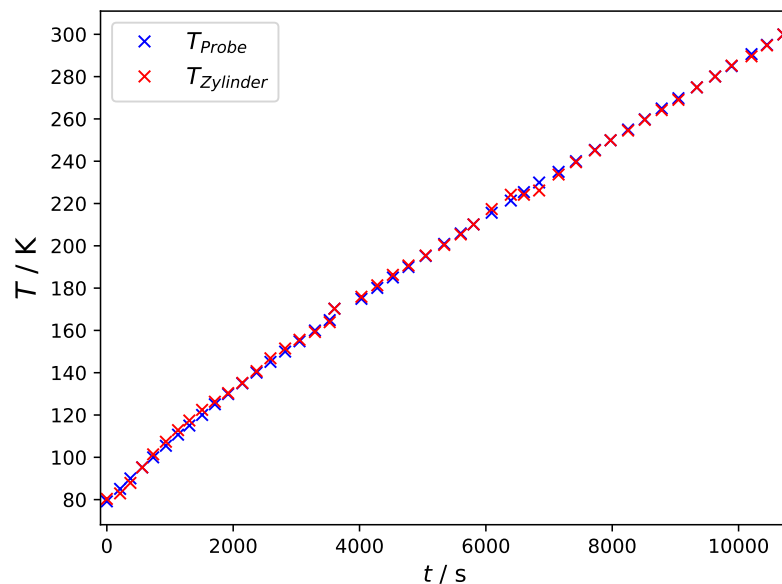


Abbildung 2: Temperaturverläufe des Zylinders und der Probe gegenüber der Zeit. Häufig Überlappen die Probentemperatur  $T_{Probe}$  und die Zylindertemperatur  $T_{Zylinder}$ , sodass nur  $T_{Zylinder}$  abgebildet wird.

### 3.2 Wärmekapazität $C_V$

Aus der Wärmekapazität bei konstantem Druck  $C_p$  kann durch den Zusammenhang (17) die Wärmekapazität bei konstantem Volumen  $C_V$  berechnet werden.

Für das Kompressionsmodul  $\kappa$  wird der Wert  $\kappa = 140 \text{ GPa}$  angenommen [2]. Für den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  sind Werte in Quelle [1] gegeben. Diese werden durch eine Ausgleichsrechnung an ein Polynom dritten Grades angenähert. Der Verlauf der Ausgleichsfunktion mit den Daten aus Quelle [1] ist in Abb. 3 dargestellt. Der Verlauf der aus den Messdaten errechneten Wärmekapazität  $C_V$  für verschiedene Temperaturen  $T$  ist in Abb. 4 erkenntlich. Es wird ersichtlich, dass in Abb. 4 Werte auftauchen, die sehr stark erwarteten Trend abweichen. Diese Abweichung wird auf zwei vermutlich fehlerhafte Messdaten in der Zeitmessung zurückgeführt. Diese sind in Abb. 4 rot markiert.

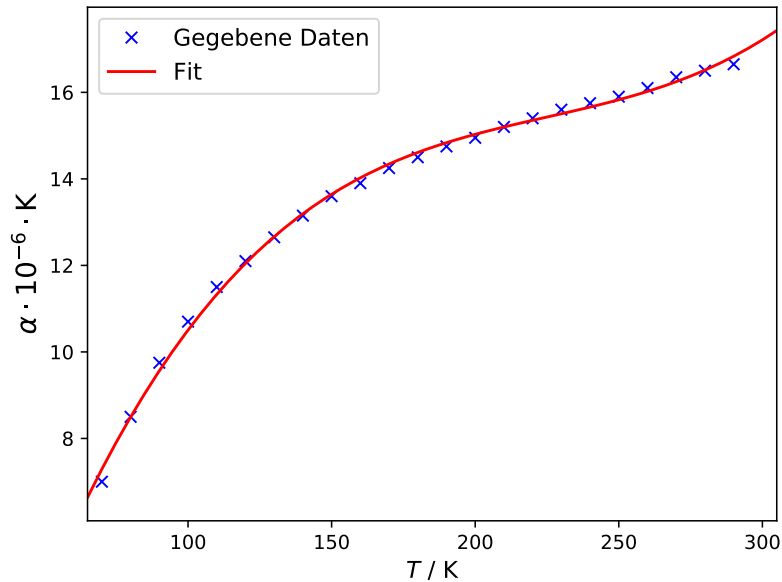


Abbildung 3: Ausgleichsfunktion des Ausdehnungskoeffizienten für steigende Temperaturen.



Tabelle 1: Gemittelte Messdaten zu der Wärmekapazität  $C_p$ .

$C_p/\text{J}/(\text{K mol})$	$\bar{U}/\text{V}$	$\bar{I}/\text{mA}$	$\Delta t/\text{s}$	$\Delta T/\text{K}$
15,79	15,79	150,90	210	5,89
14,68	15,87	151,55	163	4,96
15,99	15,85	151,25	187	5,21
16,12	15,80	150,65	173	4,75
16,36	15,82	150,70	202	5,47
16,27	15,86	150,90	192	5,25
18,54	15,88	151,10	179	4,30
17,93	15,89	151,25	202	5,03
17,85	15,88	151,00	202	5,04
19,39	15,87	150,75	210	4,81
19,78	15,89	150,85	225	5,07
19,77	15,91	150,95	225	5,08
19,30	15,91	151,00	220	5,09
21,34	15,93	151,05	232	4,86
20,83	15,89	150,70	228	4,87
21,10	15,86	150,35	244	5,12
21,23	15,88	150,45	234	4,89
6,18	15,88	150,50	75	5,39
40,64	15,89	150,50	427	4,67
21,59	15,89	150,55	251	5,17
22,28	15,91	150,60	247	4,94
22,24	15,91	150,65	247	4,95
23,28	15,91	150,70	272	5,20
22,85	15,91	150,70	293	5,71
23,45	15,92	150,70	262	4,98
21,34	15,92	150,70	203	4,24
23,27	15,92	150,75	287	5,50
23,45	15,92	150,80	303	5,76
22,99	15,93	150,80	207	4,02
23,74	15,93	150,80	241	4,53
27,25	15,92	150,80	308	5,04
24,28	15,92	150,85	275	5,05
25,18	15,92	150,90	300	5,32
24,24	15,92	150,90	248	4,57
24,32	15,92	150,90	277	5,08
24,35	15,92	150,90	264	4,84
23,43	15,92	150,90	268	5,11
24,34	15,92	150,90	265	4,86
25,42	15,91	150,90	292	5,13
25,10	15,91	150,95	289	5,14
23,82	15,91	151,00	261	4,89
24,78	15,91	151,00	315	5,67
24,79	15,91	151,00	244	4,39
23,68	15,91	151,00	261	4,92

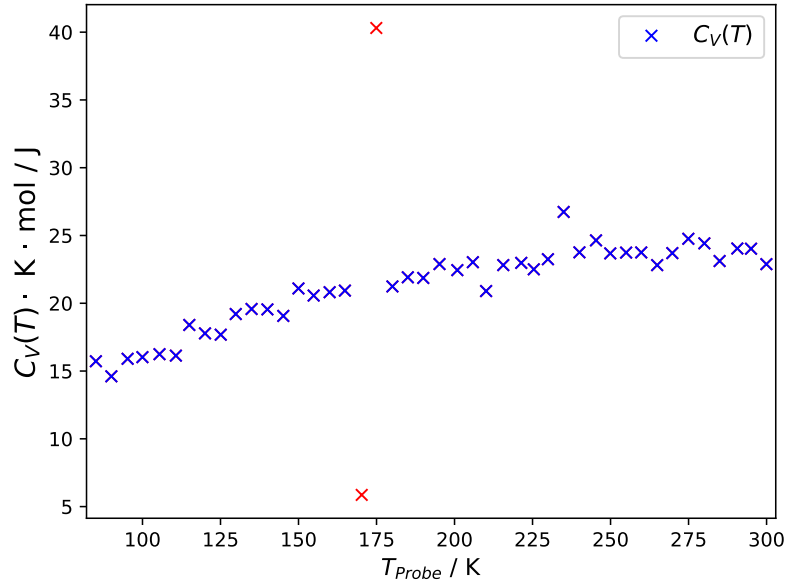


Abbildung 4: Daten der Wärmekapazität für steigende Temperaturen. Rot eingefärbte Punkte symbolisieren die vermuteten fehlerhaften Messdaten.

### 3.3 Debye-Funktion

In Quelle [1] sind die Werte der Funktion  $C_V = f\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$  angegeben. Die ermittelten Wärmekapazitäten  $C_V(T)$  können mit den Daten der Wertetabelle verglichen werden, sodass der zugehörige  $\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ -Wert nach Multiplikation mit der Temperatur  $T$  die Debye-Temperatur ergibt. Die gefundenen Debye-Temperaturen sind in Tab. 3 angegeben. Es werden nur Wärmekapazitäten bis zu  $T = 170$  K berücksichtigt.

Der experimentelle Wert der Debye-Temperatur  $\theta_{D,\text{exp}}$  ergibt sich aus dem Mittelwert der Daten aus Tabelle 3.

$$\theta_{D,\text{exp}} = (313 \pm 19) \text{ K} \quad (18)$$

### 3.4 Berechnung von $\omega_D$ und $\theta_D$

Die Debye-Frequenz  $\omega_D$  wird wie in dem Abschnitt 1.3 beschrieben mit Formel (10) errechnet. Für die einzelnen Größen ergeben sich die folgenden Werte.

$$\begin{aligned}
m_{\text{Probe}} &= 342 \text{ g [1]} \\
M_{\text{Cu}} &= 63,55 \text{ u} \cdot N_{\text{A}} \text{ [3]} \\
v_{\text{l}} &= 4,7 \frac{\text{m}}{\text{s}} \\
v_{\text{t}} &= 2,26 \frac{\text{m}}{\text{s}} \\
N_{\text{L}} &= 3,24 \cdot 10^{24} \\
V = L^3 = V_0 \cdot \frac{m}{M} &\approx 0,382 \text{ cm}^3 \\
\omega_{\text{D}} &\approx 43,5 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{s}} \\
\theta_{\text{D}} &\approx 322,21 \text{ K}
\end{aligned}$$

## 4 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse diskutiert und Abweichungen zu den Theoriewerten untersucht. Der Mittelwert der experimentell gefundenen Debye-Temperaturen  $\theta_{\text{D,exp}}$  ist ca. 5,9 % kleiner als der Theoriewert  $\theta_{\text{D}}$ , doch liegt im Rahmen der Standardabweichung. Allgemein könnten Abweichung durch eine ungleiche Wärmeabstrahlung von Probe und Zylinder erklärt werden, welche darauf beruhen könnte, dass beispielsweise das Kupfer des Zylinders eine dickere Oxidschicht besitzt. Damit wäre die Emissivität ungleich der Probenemissivität, sodass die abgestrahlte Wärme der Probe ungleich der zurückgestrahlten Wärme des Zylinders wäre. Darüberhinaus ist nicht sichergestellt, dass Wärmeverluste durch Wärmeleitung über die Halterungen der Probe ausgeschlossen sind. Es fällt auf, dass zwei Messdaten von  $C_{\text{V}}$  den Dulong-Petit-Wert von  $3R \approx 24,942 \text{ J/(K mol)}$  überschreiten. Das asymptotische Verhalten der Wärmekapazität  $C_{\text{V}}$  gegen den Dulong-Petit-Wert in Abb. 4 ist dennoch zu erkennen.

Bessere Messwerte könnten beispielsweise durch langsames Aufheizen der Probe und des Zylinders und erhöhte Datennahme erreicht werden.



## 5 Tabellen

Tabelle 2: Ergebnisse der Wärmekapazität  $C_V$ .

$C_V/\text{J}/(\text{K mol})$	$\alpha/10^6\text{1/K}$
15,72	8,40
14,61	9,05
15,90	9,57
16,02	10,07
16,24	10,50
16,14	10,97
18,40	11,38
17,78	11,70
17,68	12,05
19,21	12,37
19,58	12,66
19,55	12,94
19,07	13,20
21,09	13,44
20,57	13,64
20,82	13,84
20,93	14,02
5,86	14,19
40,31	14,35
21,24	14,48
21,92	14,61
21,87	14,73
22,89	14,84
22,44	14,94
23,03	15,05
20,90	15,13
22,82	15,20
22,98	15,29
22,50	15,38
23,25	15,44
26,74	15,50
23,76	15,58
24,64	15,66
23,68	15,75
23,74	15,83
23,75	15,92
22,81	16,02
23,70	16,13
24,76	16,24
24,42	16,37
23,12	16,52
24,04	16,67
24,02	16,86
22,89	17,02

Tabelle 3: Gefundene Werte von  $\theta_D$

$\theta_D/\text{K}$	$C_V/\text{J}/(\text{K mol})$	$T/\text{K}$	$\frac{\theta_D}{T}$
272,20	15,72	85,06	3,20
310,58	14,61	90,02	3,45
299,98	15,90	95,23	3,15
309,93	16,02	99,98	3,10
326,90	16,24	105,45	3,10
343,16	16,14	110,70	3,10
293,25	18,40	115,00	2,55
324,09	17,78	120,03	2,70
337,70	17,68	125,08	2,70
305,24	19,21	129,89	2,35
310,40	19,58	134,96	2,30
322,08	19,55	140,03	2,30
348,30	19,07	145,12	2,40
284,97	21,09	149,98	1,90
309,70	20,57	154,85	2,00
303,95	20,82	159,97	1,90
313,25	20,93	164,87	1,90

## Literatur

- [1] TU-Dortmund. *V47: Molwärme von Kupfer*. 30. Okt. 2018. URL: <http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/MASTER/SKRIPT/V47.pdf>.
- [2] *Kompressionsmodul*. 30. Okt. 2018. URL: <http://www.periodensystem-online.de/index.php?show=list&id=modify&prop=Kompressionsmodul&sel=oz&el=68>.
- [3] *Kupfer (Cu)*. 30. Okt. 2018. URL: <https://www.lenntech.de/pse/elemente/cu.htm>.