

## T6 - Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität

### Aufgaben:

1. Messung der molaren Wärmekapazität von Aluminium bzw. Kupfer als Funktion der Temperatur im Bereich von  $-196^{\circ}\text{C}$  bis Zimmertemperatur.
2. Berechnung der charakteristischen Temperatur  $\theta$  und der dazugehörigen Frequenz  $\nu$  der Atomschwingungen von Aluminium bzw. Kupfer aus der Formel nach *Planck* und *Einstein*.

### Stichworte zur Vorbereitung:

- 1. Hauptsatz der Thermodynamik
- Definitionen von Arbeit, Innerer Energie, Wärme, Volumenarbeit, Enthalpie und Wärmekapazität
- Wärmekapazität von idealen Gasen und von Festkörpern bei konstantem Volumen bzw. Druck
- genaue Werte der molaren Wärmekapazitäten von Cu und Al bei Raumtemperatur
- Freiheitsgrade der Translation, Rotation und Oszillation
- Gleichverteilungssatz
- *Dulong-Petitsche* Regel
- Quantelung der Oszillationsenergie
- Harmonischer Oszillator
- Eigenfrequenz
- *Plancksche* Konstante
- *Planck-Einstein-Formel*
- *Debyesches* Gesetz zur molaren Wärmekapazität fester Körper
- Anharmonischer Oszillator
- Auswertung von T- vs. t-Kurven lt. Försterling, Kuhn, Kap. 3 Messung der Temperatur, Abschnitt: Auswertung kalorischer Messungen

### Literaturhinweise:

- Reich: Kap. 5.4 ; 7 ; Anhang 6
- Wedler: Kap. 1.2.3 ; 3.1.2 ; 4.2.5
- Atkins: Kap. 11.1b/c ; 12.4 ; 12.5; Further Information 4
- Försterling, Kuhn: Arbeitsgrundlagen Kap. 3; Versuche zur physikalischen Chemie Kap. 2.3

### Kontrollfragen:

1. Warum ist der mittlere Energiegehalt eines Oszillationsfreiheitsgrades bei hoher Temperatur größer als der eines Translationsfreiheitsgrades? Um wieviel?
2. Warum ist er bei tiefer Temperatur dagegen kleiner?
3. Warum ist die molare Wärmekapazität von Diamant kleiner als die von Blei?

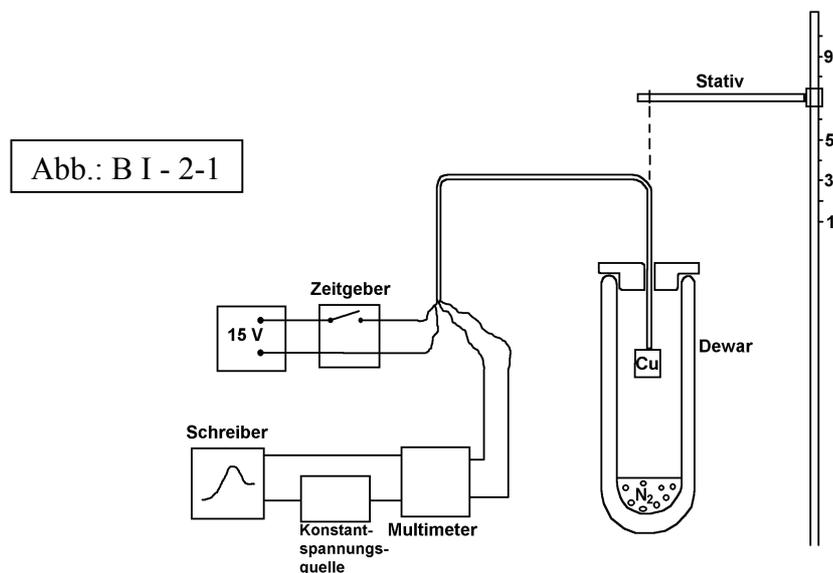
## Versuchsaufbau:

Abbildung B I - 2 -1 zeigt den Versuchsaufbau. Einem Metallblock aus Kupfer bzw. Aluminium kann durch elektrische Heizung Energie zugeführt werden. Die Heizung erfolgt mit einem Netzteil über einen einstellbaren Zeitgeber (Schaltuhr), durch den die Heizzeit festgelegt wird.

Die dabei auftretende Temperaturänderung wird durch ein im Metallblock befindliches Pt-Widerstandsthermometer gemessen. Aus dem gemessenen Widerstand erhält man mit Hilfe einer Eich-tabelle (s.u.) die Temperatur des Metallblocks. Das Pt-Widerstandsthermometer ist an ein Digitalmultimeter (Keithley) angeschlossen, das den temperaturabhängigen Widerstand des Thermometers mißt und in eine dazu proportionale Spannung (0 ... 1 V im eingestellten Meßbereich) umsetzt. Die so vom Widerstand abhängige Spannung wird mit einem Kompensationsschreiber registriert. Zur Steigerung der Meßempfindlichkeit wird diese Spannung mit Hilfe einer Konstantspannungsquelle weitgehend kompensiert (Schaltung vgl. Abbildung B I - 2 -1), so daß kleine Änderungen der Spannung und damit der Temperatur in einem sehr empfindlichen Meßbereich des Schreibers registriert werden können.

Damit die Messungen unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt werden können, muß der Wärmeaustausch zwischen Metallblock und Umgebung vernachlässigbar sein. Das ist der Fall, wenn das Metall annähernd die Temperatur der Umgebung hat. Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität muß daher eine Umgebung mit Temperaturen in dem angegebenen Temperaturintervall von rund 200° vorhanden sein. Dazu wird das Temperaturgefälle ausgenutzt, das sich in einem mit wenig flüssigem Stickstoff gefüllten *Dewar*-Gefäß ausbildet. Im unteren Teil des Gefäßes herrscht die Temperatur des unter Atmosphärendruck siedenden Stickstoffs (-196°C), im oberen Teil liegt sie etwas unter Zimmertemperatur.

Mit Hilfe eines Stativs kann der Block in unterschiedlicher Höhe aufgehängt werden.



## Versuchsdurchführung:

1. Die Geräte werden eingeschaltet.  
Schreibereinstellungen:  
Papiervorschub:  $50 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$   
Meßbereich:  $20 \text{ mV}$  (bezieht sich auf die volle Papierbreite)  
Kompensationsspannungsmaximum (Konstantspannungsquelle):  $200 \text{ mV}$   
Bei jeder Messung ist die Kompensationsspannung so zu wählen, daß sich die Schreiberfeder auf der linken Seite des Papiers befindet.
2. Aus den Einstellungen am Digitalmultimeter (Keithley) und am Schreiber wird der Proportionalitätsfaktor zwischen Schreiberausschlag  $\Delta I$  und Widerstandsänderung  $\Delta R$  des Pt-Widerstandsthermometers errechnet.
3. Der bei Umgebungstemperatur freihängende Metallblock wird für  $40 \text{ s}$  geheizt. Dabei sind die Anfangstemperatur (bzw. der Anfangswiderstand) sowie die Heizstromstärke und –spannung zu messen und die Änderung der Temperatur des Blocks auf dem Schreiber zu registrieren.
4. Die aufgezeichnete Kurve wird ausgewertet (siehe Abschnitt "Hinweise zur Auswertung") und daraus unter Verwendung des aus der Literatur entnommenen Wertes für die Wärmekapazität die Stoffmenge des untersuchten Metalles berechnet.
5. Das *Dewar*-Gefäß wird mit  $3 \text{ l}$  flüssigem Stickstoff gefüllt.
6. Nach  $5 \text{ min}$  wird der Stickstoff wieder in die Kanne zurückgegeben,  $500 \text{ ml}$  werden erneut in das *Dewar*-Gefäß eingefüllt. (Diese Vorbereitung führt zu einem für die Durchführung des Versuchs brauchbaren Temperaturgradienten im *Dewar*-Gefäß und sollte deshalb genau beachtet werden!)
7. Der Aluminium- bzw. Kupferblock wird in den flüssigen Stickstoff eingetaucht.
8. Es wird gewartet, bis der Block die Temperatur des flüssigen Stickstoffs etwa erreicht hat und sich die Anzeige am Digitalmultimeter nicht mehr ändert. Welchen Wert sollte das Multimeter jetzt anzeigen?
9. Der Block wird bis zur Marke 1 angehoben. (Die Markennummer erscheint unter der Kabelhalterung an der Stativstange.)
10. Es wird gewartet, bis der Schreiber nur noch eine geringe Temperaturänderung mit der Zeit anzeigt. Währenddessen kann die Heizzeit für die Messung eingestellt werden. Dies muß nach dem in der Tabelle angegebenen Programm erfolgen, damit der Block stets die Temperatur seiner Umgebung hat.
11. Vor jeder Messung wird eine Vorperiode (etwa  $1 \text{ cm}$  Länge bei möglichst kleiner Temperatur-Zeitabhängigkeit) aufgenommen. Dann wird der Widerstand, den das Digitalmultimeter anzeigt, auf dem Schreiberpapier notiert (Bestimmung der Meßtemperatur).
12. Die Messung wird durch einmaliges Drücken des Tasters am Zeitgeber gestartet. Es muß abgewartet werden, bis der Schreiber erkennbar wieder eine Gerade zeichnet! Sollte bei den ersten Messungen keine Temperaturänderung durch das Heizen auftreten, liegt der Block noch im flüssigen Stickstoff und die Messung wird unbrauchbar. In diesem Fall ist das Befüllen des *Dewar*-Gefäßes zu wiederholen, allerdings mit weniger als  $500 \text{ ml}$  Stickstoff.

## Meßprogramm

Messung Nr.	Aluminium		Kupfer	
	Marke	Heizzeit / s	Marke	Heizzeit / s
1	frei hängend	40	frei hängend	40
2	1	20	1	60
3	1	40	1	60
4	1	40	2	40
5	2	40	2	40
6	3	40	3	40
7	4	40	4	40
nur heizen	5	40	5	80
8	5	40	5	40
nur heizen	6	60	6	80
9	6	40	6	40
nur heizen	7	100	7	160
10	7	40	7	40
nur heizen	8	180	8	240
11	8	40	8	40
nur heizen	9	340	9	480
12	9	40	9	40
nur heizen	10	480	10	640
13	10	40	10	40

### Hinweise zur Auswertung:

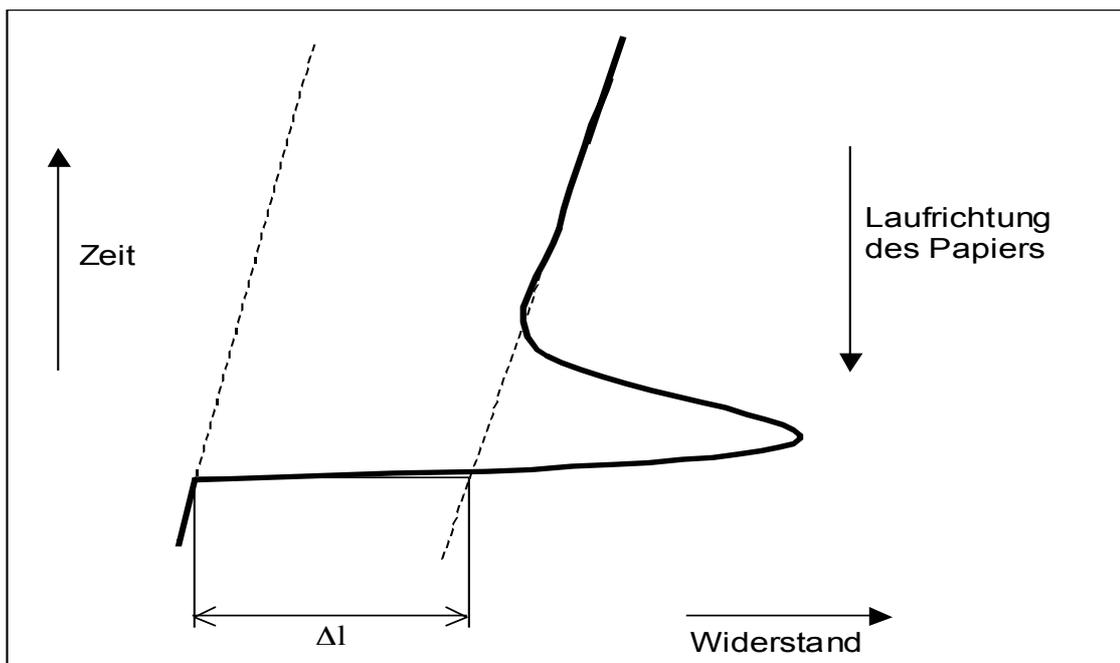


Abbildung B I - 2 -2 : Zur Ermittlung der Widerstandsdifferenz aus dem Schreiberdiagramm.

1. Die Auswertung der Kurven erfolgt wie in (Försterling, Kuhn) beschrieben. Während der Vor- und Nachperiode wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung registriert. Die Berechnung der Temperaturänderung erfolgt über die Bestimmung der Strecke  $\Delta l$  im Widerstands-Zeit-Diagramm (Abb. B I – 2 -2). Dafür werden die linearen Kurvenäste verlängert. Die Strecke, welche zwischen den Verlängerungen und parallel zur Widerstandsachse gleich große Flächen über- und unterhalb der Kurve begrenzt, hat die gesuchte Länge  $\Delta l$ .
2. Aus der dem Schreiberdiagramm entnommenen Streckenlänge  $\Delta l$  wird nun die Widerstandsänderung  $\Delta R$  ermittelt, um anschließend die Temperaturänderung  $\Delta T$  bestimmen zu können. Dabei ist zu beachten, daß zwischen der Temperaturänderung  $\Delta T$  und der Widerstandsänderung  $\Delta R$  keine Proportionalität besteht, wohl aber zwischen der Strecke  $\Delta l$  und  $\Delta R$ . Aus dem Anfangswiderstand  $R_1$  und  $\Delta R$  folgt der Endwiderstand  $R_2$ . Mit Hilfe der unten angegebenen Tabelle  $R = R(T)$  werden dann  $T_1$ ,  $T_2$  und  $\Delta T$  berechnet. Liegt der gemessene Widerstand zwischen zwei Tabellenwerten, muß linear interpoliert werden.
3.  $c_{p,m}$  wird aus  $U$ ,  $I$ ,  $n$ ,  $\Delta t$  und  $\Delta T$  ermittelt und graphisch als Funktion der Temperatur dargestellt. Vergessen Sie nicht die Fehlerbalken! Zeichnen Sie zum Vergleich die nach *Planck* und *Einstein* zu erwartende Kurve ein.
4. Aus jedem der Wertepaare von Temperatur und molarer Wärmekapazität sollen die charakteristische Temperatur  $\theta$  und die Schwingungsfrequenz  $\nu$  nach *Einstein* berechnet werden, indem man näherungsweise (Warum?) ansetzt:

(B I – 2 -2): 
$$c_{p,m} \approx c_{v,m}$$

5. Die *Planck-Einstein*-Formel beschreibt den mittleren Energiegehalt eines harmonischen Oszillators der Eigenfrequenz  $\nu$  in Abhängigkeit von der Temperatur:

(B I – 2 -3): 
$$\bar{\epsilon}_{Os} = \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} + \frac{h\nu}{2}.$$

Durch Anwendung dieser Formel auf die drei Schwingungsfreiheitsgrade eines Atoms im Festkörper erhält man für die molare Wärmekapazität durch Multiplikation mit  $3N_L$  und Differenzieren nach  $T$  mit  $\frac{h\nu}{k} \equiv \theta$  nach *Einstein*:

(B I – 2 -4): 
$$c_{v,m} = 3R \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left( e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^2}.$$

Zahlenwerte für  $\frac{c_{v,m}}{3R}$  nach Gleichung (B I – 2 -4) sind für eine Reihe von  $\frac{\theta}{T}$ -Werten tabelliert (s.u.). Aus dieser Tabelle ermittelt man für einen gemessenen Wert der Wärmekapazität durch Dividieren durch  $3R$  und Interpolieren den Quotienten  $\frac{\theta}{T}$  und daraus die charakteristische Temperatur  $\theta$ .

6. Den Fehler von  $\theta$  ermittelt man mit dem Fehlerintervall von  $c_{p,m}$  aus der Tabelle. Die hier verwendete Auswertung bedingt zwei systematische Fehler: Der eine macht sich besonders bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 0.25\theta$ ) bemerkbar und beruht darauf, daß

infolge der Kopplung der Oszillatoren nach *Debye* nicht nur eine scharfe Eigenfrequenz auftritt, sondern ein ganzes Schwingungsspektrum. Der andere Fehler macht sich bei höheren Temperaturen ( $T \geq 0.5\theta$ ) bemerkbar und beruht auf der Anharmonizität der Schwingungen, derzufolge  $c_p > c_v$  wird.

Bearbeiten Sie im Protokoll zusätzlich die folgenden Aufgaben:

1. Welche Bedeutung besitzt die von Ihnen bestimmte charakteristische Temperatur  $\theta$ ? Wie groß ist die Innere Energie eines Oszillators nach Gleichung B I – 2 -3 bei dieser Temperatur? Wie groß ist die molare Wärmekapazität  $c_v$  bei dieser Temperatur? Welchen Wert nimmt letztere bei  $\frac{\theta}{3}$  an? Machen Sie alle Angaben in Vielfachen von  $\frac{RT}{2}$  bzw.  $\frac{R}{2}$ .
2. Zeigen Sie, daß die *Planck-Einstein-Formel* für  $T \rightarrow \infty$  und  $T \rightarrow 0$  mit den Erwartungen auf der Grundlage der Modellvorstellungen übereinstimmt!

Widerstand des Pt-Thermometers als Funktion der Temperatur.

$T_A / ^\circ\text{C}$	$R_A / \Omega$								
-199	18.95	-149	40.07	-99	60.61	-49	80.65	+1	100.39
-198	19.38	-148	40.48	-98	61.01	-48	81.04	+2	100.78
-197	19.80	-147	40.90	-97	61.42	-47	81.44	+3	101.17
-196	20.23	-146	41.31	-96	61.82	-46	81.83	+4	101.56
-195	20.65	-145	41.73	-95	62.23	-45	82.23	+5	101.95
-194	21.08	-144	42.14	-94	62.63	-44	82.63	+6	102.34
-193	21.50	-143	42.56	-93	63.04	-43	83.02	+7	102.73
-192	21.93	-142	42.97	-92	63.44	-42	83.42	+8	103.12
-191	22.35	-141	43.39	-91	63.85	-41	83.81	+9	103.51
-190	22.78	-140	43.80	-90	64.25	-40	84.21	+10	103.90
-189	23.21	-139	44.21	-89	64.65	-39	84.61	+11	104.29
-188	23.64	-138	44.63	-88	65.06	-38	85.00	+12	104.68
-187	24.06	-137	45.04	-87	65.46	-37	85.40	+13	105.07
-186	24.49	-136	45.46	-86	65.87	-36	85.79	+14	105.46
-185	24.92	-135	45.87	-85	66.27	-35	86.19	+15	105.85
-184	25.35	-134	46.28	-84	66.67	-34	86.59	+16	106.24
-183	25.77	-133	46.69	-83	67.07	-33	86.98	+17	106.63
-182	26.20	-132	47.11	-82	67.48	-32	87.38	+18	107.01
-181	26.62	-131	47.52	-81	67.88	-31	87.77	+19	107.40
-180	27.05	-130	47.93	-80	68.28	-30	88.17	+20	107.79
-179	27.47	-129	48.34	-79	68.68	-29	88.57	+21	108.18
-178	27.90	-128	48.75	-78	69.08	-28	88.96	+22	108.57
-177	28.32	-127	49.17	-77	69.49	-27	89.36	+23	108.95
-176	28.75	-126	49.58	-76	69.89	-26	89.75	+24	109.34
-175	29.17	-125	49.99	-75	70.29	-25	90.15	+25	109.73
-174	29.59	-124	50.40	-74	70.69	-24	90.55	+26	110.12
-173	30.01	-123	50.81	-73	71.09	-23	90.94	+27	110.51
-172	30.44	-122	51.22	-72	71.49	-22	91.34	+28	110.89

-171	30.86	-121	51.63	-71	71.89	-21	91.73	+29	111.28
-170	31.28	-120	52.04	-70	72.29	-20	92.13	+30	111.67
-169	31.70	-119	52.45	-69	72.69	-19	92.52	+31	112.06
-168	32.12	-118	52.86	-68	73.09	-18	92.92	+32	112.45
-167	32.54	-117	53.27	-67	73.49	-17	93.31	+33	112.83
-166	32.96	-116	53.68	-66	73.89	-16	93.71	+34	113.22
-165	33.38	-115	54.09	-65	74.29	-15	94.10	+35	113.61
-164	33.80	-114	54.50	-64	74.69	-14	94.49	+36	114.00
-163	34.22	-113	54.91	-63	75.09	-13	94.89	+37	114.38
-162	34.64	-112	55.31	-62	75.48	-12	95.28	+38	114.77
-161	35.06	-111	55.72	-61	75.88	-11	95.68	+39	115.15
-160	35.48	-110	56.13	-60	76.28	-10	96.07	+40	115.54
-159	35.90	-109	56.54	-59	76.68	-9	96.46	+41	115.93
-158	36.32	-108	56.95	-58	77.08	-8	96.86	+42	116.31
-157	36.73	-107	57.35	-57	77.47	-7	97.25	+43	116.70
-156	37.15	-106	57.76	-56	77.87	-6	97.65	+44	117.08
-155	37.57	-105	58.17	-55	78.27	-5	98.04	+45	117.47
-154	37.99	-104	58.58	-54	78.67	-4	98.43	+46	117.86
-153	38.40	-103	58.98	-53	79.06	-3	98.82	+47	118.24
-152	38.82	-102	59.39	-52	79.46	-2	99.22	+48	118.63
-151	39.23	-101	59.79	-51	79.85	-1	99.61	+49	119.01
-150	39.65	-100	60.20	-50	80.25	±0	100.00	+50	119.40

Werte der Funktion  $c_{v,m} = f\left(\frac{\theta}{T}\right)$

$\frac{c_{v,m}}{3R}$	$\frac{\theta}{T}$	$\frac{c_{v,m}}{3R}$	$\frac{\theta}{T}$	$\frac{c_{v,m}}{3R}$	$\frac{\theta}{T}$
0.08	6.1690	0.39	3.5172	0.70	2.1055
0.09	5.9947	0.40	3.4655	0.71	2.0618
0.10	5.8368	0.41	3.4146	0.72	2.0179
0.11	5.6922	0.42	3.3644	0.73	1.9738
0.12	5.5587	0.43	3.3148	0.74	1.9293
0.13	5.4345	0.44	3.2658	0.75	1.8846
0.14	5.3182	0.45	3.2174	0.76	1.8395
0.15	5.2088	0.46	3.1696	0.77	1.7940
0.16	5.1053	0.47	3.1222	0.78	1.7481
0.17	5.0071	0.48	3.0754	0.79	1.7016
0.18	4.9135	0.49	3.0289	0.80	1.6546
0.19	4.8241	0.50	2.9829	0.81	1.6069
0.20	4.7384	0.51	2.9372	0.82	1.5584
0.21	4.6561	0.52	2.8919	0.83	1.5092
0.22	4.5768	0.53	2.8469	0.84	1.4590
0.23	4.5003	0.54	2.8022	0.85	1.4078
0.24	4.4263	0.55	2.7577	0.86	1.3554
0.25	4.3546	0.56	2.7135	0.87	1.3017
0.26	4.2851	0.57	2.6695	0.88	1.2464
0.27	4.2175	0.58	2.6257	0.89	1.1894

0.28	4.1517	0.59	2.5821	0.90	1.1303
0.29	4.0877	0.60	2.5386	0.91	1.0688
0.30	4.0251	0.61	2.4952	0.92	1.0045
0.31	3.9641	0.62	2.4519	0.93	0.9366
0.32	3.9043	0.63	2.4087	0.94	0.8644
0.33	3.8459	0.64	2.3655	0.95	0.7866
0.34	3.7886	0.65	2.3223	0.96	0.7013
0.35	3.7324	0.66	2.2791	0.97	0.6055
0.36	3.6772	0.67	2.2358	0.98	0.4929
0.37	3.6230	0.68	2.1925	0.99	0.3475
0.38	3.5697	0.69	2.1491	1.00	0.0000

Literaturwerte:

- D'Ans, Lax, 1. Bd., 3. Aufl
- R.Brđicka, Grundlagen der PC, VdW Berlin,1971