

## Molare Wärmekapazität von Festkörpern

### Theoretische Grundlagen

In Festkörpern sitzen die Atome bzw. Moleküle an festen Plätzen im Gitter, um die sie jedoch Schwingungen ausführen können. Wird einem Mol eines Stoffes bei konstant gehaltenem Volumen  $V$  eine Wärmemenge  $dQ$  zugeführt, erhöht sich die Energie des Festkörpers nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik um den Betrag

$$dU = dQ = c_V \cdot dT \quad (\text{bei } V=\text{const.}) \quad (1)$$

Damit wird:

$$c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2)$$

Die molare Wärmekapazität  $C_V$  (bei konstantem Volumen) kann berechnet werden, wenn die Temperaturabhängigkeit der inneren Energie bekannt ist. Diese Abhängigkeit kann mit Mitteln der statistischen Thermodynamik berechnet werden. In der klassischen Statistik wird jedem Freiheitsgrad  $f$  eines Systems die gleiche mittlere Energie

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot T \quad (k = 1.380 \cdot 10^{-23} \text{ J/K, Boltzmannkonstante}) \quad (3)$$

zugewiesen. Die molare innere Energie eines Systems von  $N_A$  Molekülen/mol ist dann

$$U = N_A \cdot f \cdot k \cdot T / 2 \quad (4)$$

Im Festkörper kann jedes Atom/Molekül in drei zueinander senkrechten Richtungen schwingen, wobei bei jeder Schwingung potentielle Energie und kinetische Energie berücksichtigt werden müssen. Die Zahl der Freiheitsgrade ist  $f = 6$ , damit wird die innere Energie

$$U = 3 \cdot N_A \cdot k \cdot T = 3 \cdot R \cdot T \quad (5)$$

und die molare Wärmekapazität (nach Gl. 2)

$$c_V = 3 \cdot R. \quad (\text{Regel von Dulong und Petit}) \quad (6)$$

Diesen Wert findet man bei Metallen tatsächlich bei hohen Temperaturen, bei tiefen Temperaturen nimmt  $C_V$  dagegen ab und erreicht bei  $T = 0 \text{ K}$  den Wert Null (in Übereinstimmung mit dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik. Warum?).

Eine erste Erklärung dieses klassisch unverständlichen Verhaltens gelang Einstein, der die Quantentheorie des harmonischen Oszillators auf das System der schwingenden Gitterbausteine im Festkörper anwandte.

Ausgangspunkt ist die Tatsache, dass ein schwingungsfähiges System nur bestimmte diskrete Energieniveaus besetzen kann. Beim harmonischen Oszillator sind das die Energieniveaus:

$$E_n = h \cdot \nu_0 \cdot (1/2 + n) \quad (7)$$

Nach Boltzmann ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein System sich gerade in dem Zustand der Energie  $E_n$  befindet, durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$p_n = \frac{\exp(-E_n / kT)}{\sum_n (\exp(-E_n / kT))} \quad (8)$$

wobei im Nenner über alle Energiezustände  $E_n$  zu summieren ist.

Die mittlere Energie eines einzelnen Oszillators ist dann

$$\bar{\varepsilon} = \sum_n p_n \cdot E_n \quad (9)$$

Die mittlere Energie aller  $3 \cdot N_A$  Oszillatoren in einem Mol des Festkörpers (= molare innere Energie  $U$ ) ist

$$U = 3 \cdot N_A \cdot \sum_n p_n \cdot E_n \quad (10)$$

wenn angenommen werden kann, dass die Gitterbausteine unabhängig voneinander schwingen. Aus Gln. (7 bis 9) folgt für die molare innere Energie:

$$U = 3 \cdot N_A \cdot h \cdot \nu_0 \cdot \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(h \cdot \nu_0 / kt) - 1} \right] \quad (11)$$

Entsprechend Gl.2 wird  $C_V$  durch Differentiation von Gl.(11) ermittelt. Es ergibt sich folgender Ausdruck für die molare Wärmekapazität eines Festkörpers (Abkürzungen  $h \cdot \nu_0 / k = T_E$ , "Einstein-Temperatur" und  $k \cdot N_A = R$ ):

$$C_v = 3R (T_E / T)^2 \cdot \frac{\exp(T_E / T)}{[\exp(T_E / T) - 1]^2} \quad (12)$$

Diese Gleichung liefert in Übereinstimmung mit dem Experiment für  $T \rightarrow 0$  den Wert  $C_V = 0$  und für  $T \rightarrow \infty$  den klassischen Grenzwert  $C_V = 3 \cdot R$ .

Die Ursache für die Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität ist also in der quantenhaften Energieaufnahme begründet. Solange die thermische Energie  $k \cdot T$  klein gegen den Abstand ( $\Delta E = h \cdot \nu_0$ ) benachbarter Schwingungsniveaus ist, können Schwingungen

thermisch nicht angeregt werden, der Körper nimmt keine Energie auf (d.h.  $C_v \rightarrow 0$ ).

Erst bei  $k \cdot T \approx h \cdot \nu_0$  werden Schwingungen merklich angeregt ( $C_v$  steigt an).

Insbesondere bei tiefen Temperaturen machen sich jedoch deutliche Abweichungen zwischen Einstein-Funktion und dem Experiment bemerkbar. Ein verbessertes theoretisches Modell (Debye), das nicht nur eine feste Schwingungsfrequenz  $\nu_0$ , sondern ein breites Schwingungsspektrum berücksichtigt, beschreibt die Temperaturabhängigkeit von  $C_v$  bei sehr tiefen Temperaturen wesentlich besser. Im vorliegenden Versuch ( $T > 77$  K) kann das Einsteinmodell jedoch als gute Näherung verwendet werden.

### Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 1 schematisch dargestellt:

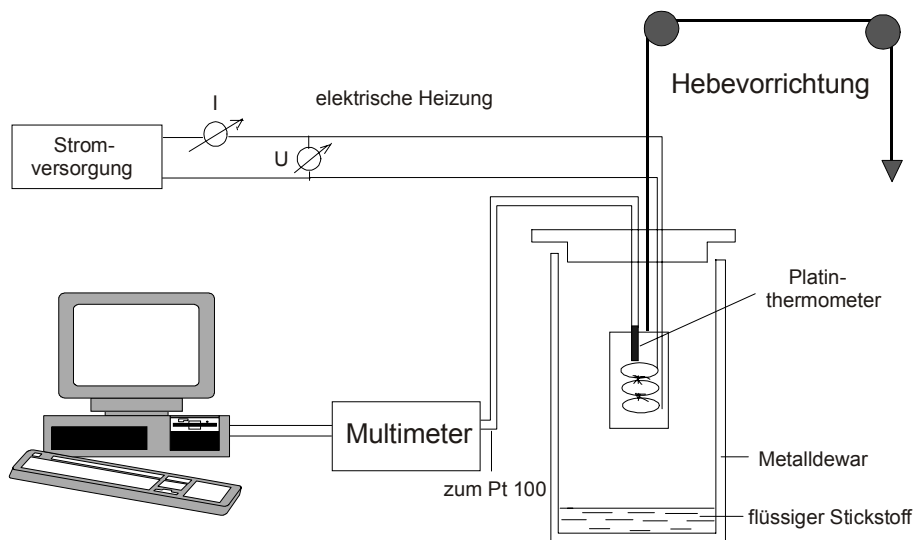


Abb. 1

Im Versuch wird ein Metallkörper (Cu- bzw. Al-Zylinder) elektrisch beheizt. Die zugeführte Wärmemenge ist gleich der elektrischen Arbeit

$$\Delta q = I \cdot U \cdot t_H \quad (t_H = \text{Heizdauer}) \quad (13)$$

Die durch die Wärmezufuhr verursachte Temperaturänderung des Probenkörpers wird mit einem Platinthermometer (Pt100) gemessen. Die Messwertepaare (Zeit, Temperatur) werden als ASCII-Datei abgespeichert (Programm "mess" Messpunktabstand: 2 s; Gesamtdauer: 3600 s). Die registrierten Temperatur-Zeit-Kurven werden nach den im Versuch „Verbrennungsenthalpie“ erläuterten Grundsätzen ausgewertet (Programm "tempdiff").

Unmittelbar gemessen wird die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck:

$$c_p = \frac{I \cdot U \cdot t_H}{\Delta T} \cdot \frac{M}{m}, \quad (M = \text{Molmasse}, m = \text{Masse}) \quad (14)$$

aus der  $C_v$  zu berechnen ist.

Allgemein gilt:

$$C_p - C_V = T \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}, \quad \text{woraus mit den Abkürzungen } \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{Ausdehnungskoeffizient}) \quad \text{und}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V_0} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (\text{Kompressibilität}) \quad \text{folgt:}$$

$$C_V = C_p - T \cdot \frac{V_0 \cdot \alpha^2}{\kappa}, \quad \text{wobei } V_0 \text{ das Molvolumen bei } T=298\text{K ist.} \quad (15)$$

### Versuchsdurchführung

#### 1. Messung bei Raumtemperatur:

- Registrierung der Vorperiode (mindestens 3 min)
- Einschalten der Heizung (U = 20V; I = 2A; t<sub>H</sub> = 30 - 60s, Daten notieren!)
- Messung der Nachperiode (mindestens 3 min)

#### 2. Messungen bei T < 273 K

- Dewargefäß mit 1 l flüssigem Stickstoff füllen, Al- bzw. Cu-Block an Hebevorrichtung hängen, in den Stickstoff eintauchen und Einstellung der Endtemperatur abwarten.
- Probe etwa 10 cm anheben und Temperatur registrieren. Wenn der Temperaturgang linear ist (Vorperiode), kann der Heizstrom eingeschaltet werden.

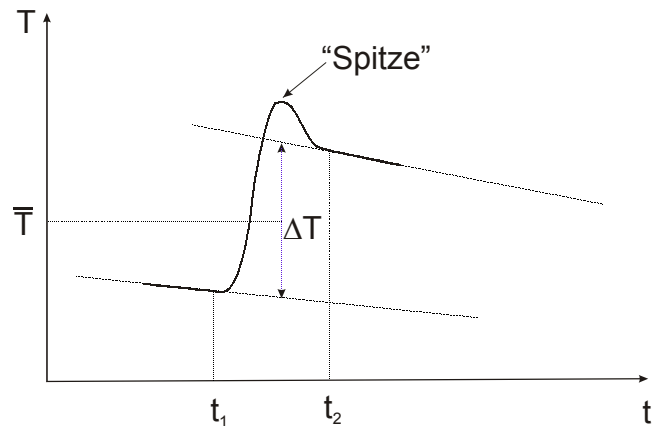
Wenn Vor- und Nachperiode stark vom waagerechten Verlauf abweichen, unterscheidet sich die Proben temperatur stark von der Temperatur des umgebenden Stickstoffdampfes. In diesem Fall muss die Probe einige cm angehoben (oder abgesenkt) werden.

Bei den ersten drei Messungen (d.h. bei den tiefsten Temperaturen) folgen die Messungen unmittelbar aufeinander (d.h. die Nachperiode der ersten Messung ist die Vorperiode der nächsten). Danach kann das Temperaturintervall zwischen den Messungen größer gewählt werden (durch Heizung ohne Registrierung des Temperaturverlaufs). Insgesamt sind etwa 10 Messungen zwischen 77 und 273 K durchzuführen.

Eine typische Messkurve hat folgendes Aussehen:

Die "Spitze" rührt von ungleichmäßiger Temperaturverteilung während der Heizphase her.

$\Delta T$  ist in der Mitte zwischen  $t_1$  und  $t_2$  den linear extrapolierten Vor- bzw. Nachperioden zu entnehmen (d.h. zur Zeit  $\bar{t} = (t_1 + t_2) \cdot 1/2$ )



### Aufgaben

1.) Die molaren Wärmekapazitäten  $C_p$  und  $C_v$  sind zu berechnen.

Die Massen der Probekörper sind:  $m_{Al} = 265 \text{ g}$  und  $m_{Cu} = 838 \text{ g}$ .

Die zur Berechnung von  $C_v$  benötigten Materialkonstanten - isobarer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  und isotherme Kompressibilität  $\kappa$  - sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

2.) Mit der Methode der nichtlinearen Regression (Mathcad-Programm "waermekap") ist die Einstein-Funktion durch Variation der Anpassungsparameter Einsteintemperatur  $T_E$  und  $c_{v,\infty}$  ( $=3 \cdot R$ ) an die experimentellen Wertepaare anzupassen. Das Programm führt gleichzeitig eine Anpassung mit der Debye-Funktion durch und gibt die Debye-Temperatur  $T_D$  sowie die Unterschiede zwischen Einstein- und Debye-Modell aus.

Diskutieren Sie die unterschiedlichen Einstein-Temperaturen  $T_E$  für Al und Cu.

Wie hängt  $T_E$  von der Molmasse ab?

**Anzugebende Werte**

- Molare Wärmekapazitäten  $C_p$  und  $C_v$  von Al und Cu als Funktion der Temperatur (graphische Darstellung)
- $T_E$  und  $C_{V,\infty}$  für Al und Cu (Einstein-Modell)
- $T_D$  und  $C_{V,\infty}$  (Debye-Modell)

	Aluminium	Kupfer
T [K]	$\alpha [10^{-6}K^{-1}]$	$\alpha [10^{-6}K^{-1}]$
10	0.15	0.12
30	2.70	3.0
50	11.4	11.4
70	22.2	21.0
90	32.1	28.5
100	36.6	31.5
120	43.8	36.0
140	49.5	39.6
160	53.7	42.3
200	60.0	45.6
240	64.5	47.7
300	69.9	50.4
80 - 300	$\bar{\rho} = 2.69 \cdot 10^3 \text{kg/m}^3$ $\bar{\kappa} = 1.37 \cdot 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$	$\bar{\rho} = 8.93 \cdot 10^3 \text{kg/m}^3$ $\bar{\kappa} = 0.7333 \cdot 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$

(Zahlenwerte aus: Landolt-Börnstein "Zahlenwerte und Funktionen" Vol. II/1, "Mechanisch-thermische Zustandsgrößen"

Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1971)