

Fortgeschrittenenpraktikum der Fakultät Physik

Versuch 47: Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern

Luca Dietrich (luca.dietrich@tu-dortmund.de)
Cihad Gözsüz (cihad.goezsuez@tu-dortmund.de)

Durchführung: 21.04.2021

Abgabe: 28.05.2021

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Dulong-Petit-Gesetz	3
2.2	Einstein-Gesetz	4
2.3	Debye-Gesetz	4
2.4	Weitere Anmerkungen	6
3	Aufbau und Durchführung	6
3.1	Aufbau	6
3.2	Durchführung	8
4	Auswertung	8
4.1	Bestimmung von C_p und C_V	8
4.2	Experimentelle Bestimmung der Debye-Temperatur	15
4.3	Theoretische Bestimmung der Debye-Temperatur	17
5	Diskussion	18
	Literatur	20

1 Zielsetzung

Ziel des Versuches ist es die Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Kupfer zu messen. Diese wird mit den Vorhersagen vom klassischen Dulong-Petit-Gesetz sowie mit dem Einstein- und dem Debye-Gesetz zur Molwärme verglichen. Zusätzlich wird ein Wert für die Debye-Temperatur θ_D bestimmt und mit dem Theoriewert verglichen.

2 Theorie

Die Molwärme ist bei Festkörpern ein Maß für die Fähigkeit Wärme aufzunehmen und abzugeben. Sie wird definiert als die Energie, die in Form von Wärme zugeführt werden muss, um den Festkörper um 1°C zu erwärmen:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T}.$$

Die spezifische Wärmekapazität ist die Molwärme pro Masse.

Um die Molwärme zu bestimmen werden verschiedene Modelle zur Näherung verwendet. Diese sind zum einen das klassische Dulong-Petit-Gesetz und die quantenmechanischen Modelle von Einstein und Debye.

2.1 Dulong-Petit-Gesetz

Atome in einem Festkörper sind durch Gitterkräfte an festen Stellen gebunden. Sie besitzen jedoch drei Freiheitsgrade, in die sie schwingen können. Im Mittel ist deren kinetische Energie gleich der potentiellen Energie. Die Energie pro Freiheitsgrad im klassischen Modell ist gegeben durch $E = \frac{1}{2}k_B T$. Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die mittlere Energie eines Atoms in drei Dimensionen beträgt also

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{3}{2}k_B T + \frac{3}{2}k_B T = 3k_B T. \quad (1)$$

Bei einem Mol in einem Festkörper ist die innere Energie

$$U = 3 \cdot N_L \cdot k_B \cdot T. \quad (2)$$

Hierbei steht N_L für die Loschmidt-Zahl. Somit ist die klassische spezifische Molwärme gegeben durch eine Konstante:

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

In der klassischen Betrachtung ist die Molwärme also sowohl Material als auch Temperaturunabhängig. Diese Eigenschaft nennt man das Dulong-Petit-Gesetz.

2.2 Einstein-Gesetz

Das Modell von Albert Einstein befasst sich mit einer quantenmechanischen Näherung zur Bestimmung der Molwärme. In dem Einstein-Modell ist die Annahme, dass alle Gitterschwingungen mit der gleichen Frequenz ω schwingen. Diese Gitterschwingungen werden des Weiteren auch gequantelt betrachtet und besitzen demnach ein Vielfaches von $\hbar\omega$ als Energie. Diese gequantelten Gitterschwingungen werden auch Phononen genannt.

Die Energien sind im Festkörper boltzmann-verteilt. Dadurch kann die Wahrscheinlichkeit, dass ein Phonon bei thermischem Gleichgewicht bei der Temperatur T die Energie $n\hbar\omega$ besitzt, einfach mit der Formel

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

berechnet werden.

Der Erwartungswert X der Energie wird berechnet, indem die über alle n zwischen 0 und ∞ mit den entsprechenden $W(n)$ Koeffizienten summiert wird. Diese Rechnung ergibt

$$X_{\text{Einstein}} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (5)$$

Die mittlere Energie im Einstein-Modell beträgt also

$$\langle u \rangle_{\text{Einstein}} = \frac{X}{Z} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}. \quad (6)$$

Die Zustandssumme Z gibt dabei die Summe der gesamten Zustände an. Abschließend ergibt sich die Molwärme zu

$$(C_V)_{\text{Einstein}} = 3R \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)^2}. \quad (7)$$

Es ist festzustellen, dass die Molwärme im Einstein-Modell gegen den klassischen Wert $3R$ bei hohen Temperaturen konvergiert. Bei niedrigen Temperaturen also $T \rightarrow 0$ läuft die Molwärme jedoch gegen 0.

2.3 Debye-Gesetz

Im Vergleich zum Einstein-Modell, wird im debyeschem Modell angenommen, dass Phononen bis zu einer Grenzfrequenz ω_D eine Verteilung von Frequenzen besitzen können. Eine Grenzfrequenz existiert, weil ein Festkörper eine endlich große Dimension und somit auch nur endlich viele Eigenschwingungen hat. Diese Grenzfrequenz wird Debye-Frequenz genannt. Es wird auch angenommen, dass bis zu der Grenzfrequenz eine lineare Dispersionsrelation, also $\omega = \nu_s k$, gegeben ist. Die Anzahl der Eigenschwingungen beträgt

$3N_L$ wobei N_L die Loschmidt-Konstante darstellt. Die Loschmidt-Konstante gibt die Anzahl N der Moleküle pro Volumen V eines idealen Gases bei einer Temperatur von $T = 273,15 \text{ K}$ und einem Druck von $p = 101,325 \text{ kPa}$ an also:

$$N_L = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T}. \quad (8)$$

Wird die Frequenzverteilung $Z(\omega)$ bis zu der Grenzfrequenz ω_D integriert, so sollte also $3N_L$ rauskommen

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

Um Einblicke aus diesem Integral zu erhalten, ist es nützlich die Zustandsdichte $Z(\omega)$ im k -Raum zu schreiben. Das geht über die Umformung

$$Z(\omega) d\omega = Z(k) dk \quad (10)$$

$$\Leftrightarrow Z(\omega) = Z(k) \frac{dk}{d\omega} \quad (11)$$

Die Zustandsdichte im k -Raum ist im dreidimensionalen Fall immer

$$Z(k) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^3}{3} = \frac{V}{8\pi^3} \frac{4\pi k^3}{3} \quad (12)$$

also ist die Zustandsdichte im Frequenzraum

$$Z(\omega) d\omega = \frac{L^3}{2\pi^2} \omega^2 \left(\frac{1}{\nu_{ges}^3} \right) d\omega = \frac{L^3}{2\pi^2} \omega^2 \left(\frac{1}{\nu_l^3} + \frac{2}{\nu_{tr}^3} \right) d\omega \quad (13)$$

$$Z(\omega) d\omega = \frac{9N_L}{\omega_D^3} \omega^2 d\omega. \quad (14)$$

Die Gesamtenergie U ergibt sich dann durch das Integrieren über alle Frequenzen

$$U = \int_0^{\omega_D} \frac{Z(\omega) \hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} - 1\right)} d\omega. \quad (15)$$

Abschließend ergibt sich die Molwärme zu

$$C_{V,\text{Debye}} = \frac{d}{dT} \frac{9N_L}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} - 1\right)} d\omega. \quad (16)$$

Damit lässt sich die innere Energie wie folgt berechnen:

$$U = \int_0^{\omega_D} Z(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar \omega d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{Z(\omega) \hbar \omega d\omega}{\left(\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} - 1\right) \right)}. \quad (17)$$

wobei $\langle n(\omega) \rangle$ die Bose-Einstein-Statistik angibt. Die Ableitung nach T der inneren Energie ergibt die Lösung für die Molwärme. Die Molwärme im Debye-Modell hat die Form

$$C_{V,\text{Debye}} = \frac{d}{dT} \frac{9N_L}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)} \quad (18)$$

Durch Einsetzen der Substitution

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (19)$$

$$\frac{\theta_D}{T} = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \quad (20)$$

wird die Molwärme zu

$$C_{V,\text{Debye}} = 9R \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx. \quad (21)$$

Das θ_D wird die Debye-Temperatur genannt. Die Debye-Temperatur θ_D ist ein materialabhängiger Parameter. Sie gibt im Debye Modell die Temperatur an, bei der alle Zustände, die möglich sind, besetzt werden. Die Molwärme im Debye-Modell bei großen Temperaturen also $x \ll 1$ konvergiert gegen $3R$, die klassische Näherung. Bei kleinen Temperaturen ist die Molwärme jedoch proportional zu T^3 .

2.4 Weitere Anmerkungen

Es ist wichtig zu erwähnen, dass die Leitungselektronen im Festkörper ebenfalls einen Beitrag zur Molwärme leisten. Vor allem bei niedrigen Temperaturen spielt der Einfluss der Leitungselektronen eine größere Rolle. Die Elektronen sind nach der Fermi-Dirac-Statistik verteilt. Daraus folgt, dass der Einfluss auf die Molwärme der Leitungselektronen proportional zu T sein muss.

3 Aufbau und Durchführung

3.1 Aufbau

Der Aufbau des Experiments ist in Abbildung 1 dargestellt. Für den Versuch wird ein Dewar-Gefäß verwendet, in dem im Laufe des Experiments flüssiger Stickstoff gefüllt wird, damit der Rezipient gekühlt werden kann. Im Rezipienten befindet sich die zu untersuchende Kupferprobe. In der Kupferprobe befindet sich eine Heizwicklung, womit die Probe erhitzt werden kann. Um die Kupferprobe befindet sich noch ein Kupfer-Zylinder, der ebenfalls über eine Heizwicklung verfügt. Beide Heizwicklungen können jeweils getrennt voneinander über eine Stromversorgung bzw. ein Konstantstromgerät mit elektrischer Energie versorgt werden. Zusätzlich befindet sich im Zylinder und an

der Probe jeweils ein PT-100 Messwiderstand über den mit Hilfe eines Ohmmeters der Widerstand gemessen werden kann. Der Widerstand variiert mit der Temperatur, dadurch kann aus dem Widerstand auf die Temperatur geschlossen werden. Außerdem ist der Rezipient noch mit einer Vakuumpumpe und einer Heliumflasche inklusive Absperrhahn und Reduzierventil verbunden.

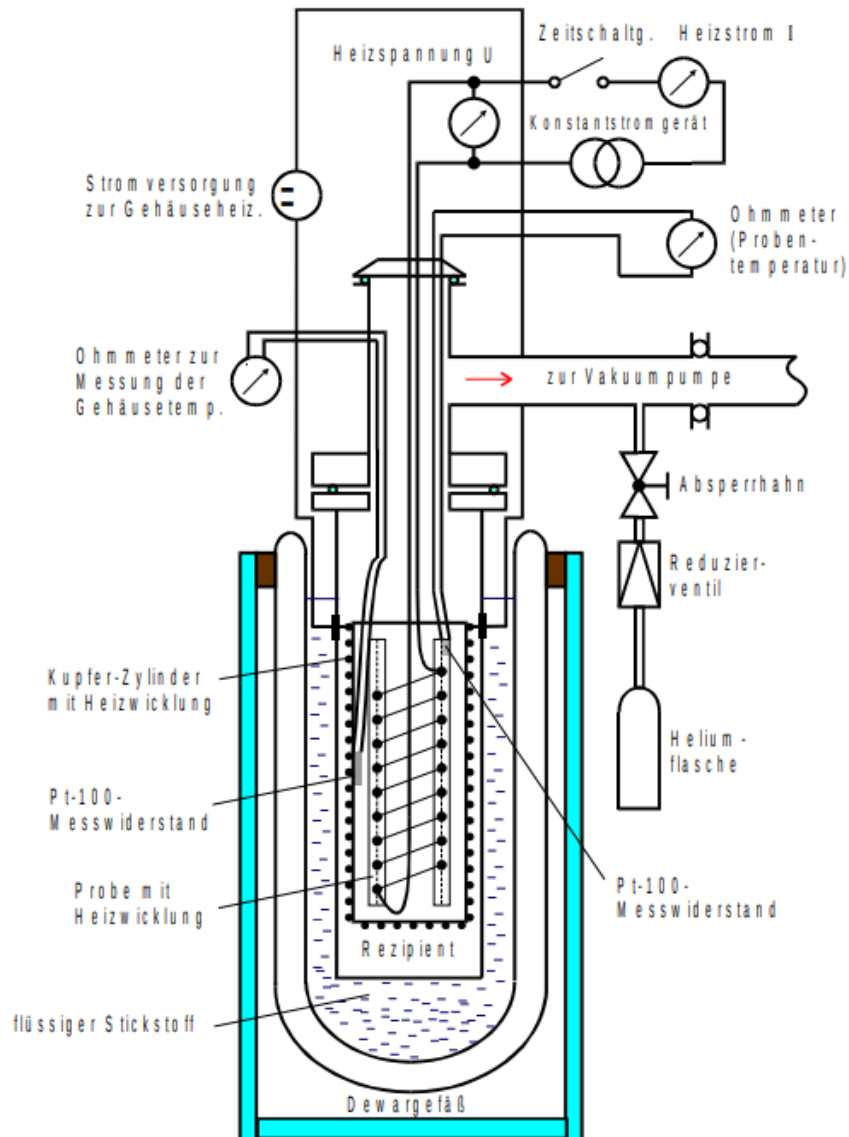


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Versuchs. [2]

3.2 Durchführung

Zu Beginn wird der Rezipient mit Hilfe der Vakuumpumpe evakuiert. Nach der Evakuierung wird der Rezipient mit Helium gefüllt, damit beim Abkühlen ein möglichst großer Wärmefluss stattfinden kann, denn Helium hat eine hohe thermische Leitfähigkeit. Anschließend wird das Dewar-Gefäß mit flüssigen Stickstoff gefüllt und der Rezipient wird bis zu einer Temperatur von 80 K abgekühlt. Wenn sowohl die Probe als auch der Zylinder die gewünschte Temperatur erreicht haben, wird der Rezipient wieder evakuiert, damit möglichst keine Konvektion mehr stattfinden kann und die Messung kann beginnen. Dazu wird die Probe über ein Konstantstromgerät beheizt und die Zeitmessung wird gestartet. Damit keine Wärmeverluste durch Konduktion von der Probe zum Zylinder stattfinden, sollte die Temperatur zwischen Zylinder und Probe immer identisch gehalten werden. Dafür muss die Leistung für die Heizwicklung vom Zylinder so variiert werden, dass die beiden Temperaturen sich nicht unterscheiden. Also sollte die Stromversorgung zur Gehäuseheizung stetig angepasst werden. Im Kontext der Durchführung bedeutet dies, dass der Widerstand der beiden Messwiderstände identisch gehalten werden sollte. Während der Messung sollte in regelmäßigen Abständen die Werte der beiden Widerstände, die aktuelle Messzeit, die Heizspannung und der Heizstrom für die Heizwicklung der Probe notiert werden. Wichtig ist zudem, dass die Spannung und der Strom der Heizwicklung für die Probe nur direkt nach der Aufnahme eines Messwertes verändert werden darf. Die Starttemperatur für die Messung beträgt 80 K und die Endtemperatur 300 K.

4 Auswertung

4.1 Bestimmung von C_p und C_V

Zunächst wird die Molwärme bei konstantem Druck C_p bestimmt. C_p kann wie folgt bestimmt werden:

$$C_p = \frac{U \cdot I \cdot M \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta T} \quad (22)$$

U und I sind hierbei die angelegte Heizspannung und Heizstrom der Probe für den jeweiligen Zeitraum zwischen 2 Messwerten, M ist die Molmasse des Materials der Probe, m ist die Masse der Probe, ΔT ist die Temperaturdifferenz, die zwischen 2 Messwerten auftritt und Δt ist die Zeitdifferenz zwischen 2 Messwerten. Die Molmasse M und die Masse m der Probe beträgt:

$$M = 0,06355 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$
$$m = 0,342 \text{ kg}$$

Um die gemessenen Pt-100-Widerstände in die entsprechenden Temperaturen umzurechnen kann folgende Formel genutzt werden:

$$T = 0,00134 R^2 + 2,296 R - 243,02 \quad (23)$$

Für R wird der Widerstand in Ohm eingesetzt und die sich daraus ergebende Temperatur T besitzt die Einheit °C. Anschließend wird die Temperatur von der Probe T_P und dem Zylinder T_Z gemittelt und mit der gemittelten Temperatur T wird im Folgenden gerechnet.

Aus C_p lässt sich mit Formel (24) C_V bestimmen:

$$C_p - C_V = 9 \cdot \alpha^2 \cdot \kappa \cdot V_0 \cdot T \Leftrightarrow C_V = C_p - 9 \cdot \alpha^2 \cdot \kappa \cdot V_0 \cdot T \quad (24)$$

Hierbei bezeichnet C_p die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck und C_V bei konstantem Volumen. Der Unterschied zwischen den Wärmekapazitäten ist, dass bei konstantem Druck ein Teil der Energie für die Volumenausdehnungsarbeit $p dV$ benötigt wird. Deshalb ist C_p größer als C_V . Aus der Thermodynamik lässt sich dann Formel (24) herleiten.

Dabei ist α der lineare Ausdehnungskoeffizient, κ [1] ist das Kompressionsmodul und V_0 [4] ist das Molvolumen. Für Kupfer können folgende Werte für κ und V_0 verwendet werden:

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

$$V_0 = 7,11 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Die Werte von α sind nicht konstant sondern abhängig von der Temperatur der Probe, deswegen wird eine Ausgleichsrechnung mit einem Polynom 4. Grades

$$\alpha(T) = a \cdot T^4 + b \cdot T^3 + c \cdot T^2 + d \cdot T + e \quad (25)$$

durch die Werte aus Abbildung 2 durchgeführt.

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: α für verschiedene Temperaturen T . [2]

Diese Ausgleichsrechnung wird mit Python und *scipy.optimize.curve_fit* erstellt und die Unsicherheiten mit *uncertainties.ufloat* berechnet. Dies ergab folgende Werte für die Parameter

$$\begin{aligned}
a &= (-8,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-5} \\
b &= (7,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-4} \\
c &= (2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-3} \\
d &= (0,41 \pm 0,02) \text{ K}^{-2} \\
e &= (11,3 \pm 0,6) \text{ K}^{-1}
\end{aligned}$$

und folgenden Plot:

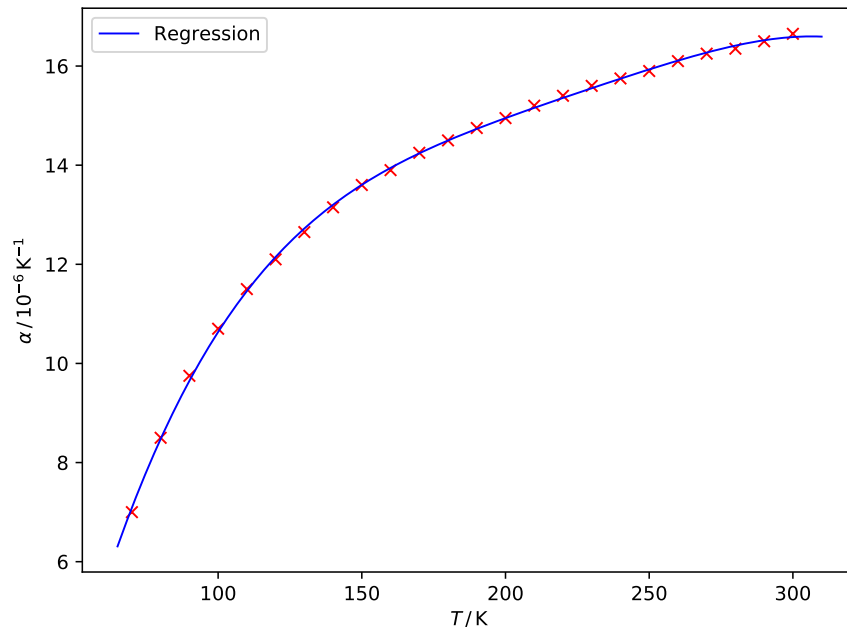


Abbildung 3: α in Abhängigkeit von T mit Ausgleichsrechnung.

Mit Hilfe von dieser Ausgleichsfunktion in Abbildung 3 kann C_V in Abhängigkeit von der Temperatur T mit Formel (24) berechnet werden. Die Werte für C_p und C_V sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zu sehen.

Diese Werte in einem Diagramm aufgetragen gegen die Temperatur T ergibt:

Tabelle 1: Teil 1/3 der Messdaten und Berechnungen für Bestimmung von C_p und C_V .

t / min	$R_P / \text{k}\Omega$	$R_Z / \text{k}\Omega$	T_P / mA	T_Z / mA	$\langle T \rangle / \text{mA}$	U / V	I / mA	C_P	C_V
0.0	0.024	0.023	86.714	84.59	85.652	12.68	121.0	43.456	43.383
1.5	0.025	0.023	87.895	84.59	86.243	12.74	121.6	27.412	27.336
3.0	0.026	0.024	89.549	84.826	87.188	12.77	121.9	22.029	21.95
4.5	0.026	0.024	91.205	85.534	88.369	12.78	122.0	22.057	21.974
6.0	0.027	0.024	92.625	86.478	89.552	12.78	122.0	13.771	13.683
7.5	0.028	0.025	95.231	87.659	91.445	12.82	122.3	20.155	20.063
9.0	0.028	0.026	95.943	89.549	92.746	12.84	122.4	14.792	14.694
10.5	0.029	0.026	97.841	91.205	94.523	12.85	122.6	13.895	13.792
12.0	0.03	0.027	99.266	93.573	96.419	12.87	122.6	14.83	14.721
13.5	0.03	0.028	100.691	95.706	98.199	12.88	122.7	14.84	14.726
15.0	0.031	0.029	102.118	97.841	99.979	12.88	122.7	14.827	14.708
16.5	0.031	0.03	103.546	99.978	101.762	12.89	122.8	13.909	13.784
18.0	0.032	0.031	105.212	102.118	103.665	12.9	122.8	12.363	12.23
19.5	0.033	0.032	106.642	104.974	105.808	12.91	122.9	13.915	13.776
21.0	0.033	0.033	108.073	107.357	107.715	12.92	122.9	10.598	10.451
22.5	0.034	0.034	109.504	110.937	110.221	12.92	123.0	12.36	12.205
24.0	0.035	0.036	111.176	113.566	112.371	12.93	123.0	12.357	12.194
25.5	0.035	0.037	112.849	116.198	114.523	12.94	123.0	14.825	14.657
27.0	0.036	0.038	114.283	118.354	116.319	12.94	123.1	17.111	16.937
28.5	0.037	0.038	115.959	119.793	117.876	12.95	123.1	24.731	24.554
30.0	0.037	0.038	117.875	120.032	118.954	12.95	123.1	37.071	36.891
31.5	0.038	0.038	119.073	120.272	119.673	12.96	123.2	31.809	31.626
33.0	0.039	0.039	120.512	120.512	120.512	12.96	123.2	24.725	24.538
34.5	0.039	0.039	122.192	120.992	121.592	12.97	123.2	27.823	27.633
36.0	0.04	0.039	123.393	121.712	122.553	12.97	123.2	24.718	24.524
37.5	0.04	0.039	124.835	122.432	123.634	12.97	123.2	27.795	27.597
39.0	0.041	0.04	126.037	123.153	124.595	12.98	123.2	22.242	22.04
40.5	0.041	0.04	127.481	124.114	125.798	12.98	123.2	18.526	18.319
42.0	0.042	0.041	128.926	125.556	127.241	12.98	123.3	18.531	18.319
43.5	0.042	0.041	130.13	127.24	128.685	12.99	123.3	15.885	15.666
45.0	0.043	0.042	131.336	129.408	130.372	12.99	123.3	14.813	14.588

Tabelle 2: Teil 2/3 der Messdaten und Berechnungen für Bestimmung von C_p und C_V .

t / min	$R_P / \text{k}\Omega$	$R_Z / \text{k}\Omega$	T_P / mA	T_Z / mA	$\langle T \rangle / \text{mA}$	U / V	I / mA	C_P	C_V
46.5	0.044	0.043	132.783	131.577	132.18	12.99	123.3	14.8	14.568
48.0	0.044	0.044	134.231	133.748	133.99	12.99	123.3	13.047	12.807
49.5	0.045	0.045	136.163	135.922	136.043	16.54	157.0	17.106	16.856
51.0	0.046	0.046	138.581	138.581	138.581	16.56	157.1	16.339	16.079
52.5	0.047	0.047	140.76	141.729	141.244	16.57	157.2	17.117	16.848
54.0	0.048	0.048	142.94	144.638	143.789	16.58	157.2	16.328	16.048
55.5	0.049	0.05	144.881	148.037	146.459	16.58	157.2	14.352	14.06
57.0	0.05	0.051	147.794	151.198	149.496	19.02	180.3	18.131	17.827
58.5	0.051	0.053	150.711	154.607	152.659	19.05	180.5	18.153	17.837
60.0	0.052	0.054	153.632	158.021	155.827	19.06	180.6	20.516	20.189
61.5	0.053	0.055	156.314	160.952	158.633	19.07	180.7	22.469	22.132
63.0	0.054	0.056	158.998	163.398	161.198	19.08	180.8	22.469	22.121
64.5	0.056	0.057	161.93	165.601	163.765	19.09	180.8	24.82	24.463
66.0	0.057	0.058	164.621	167.561	166.091	19.1	180.9	26.201	25.834
67.5	0.058	0.059	167.316	169.277	168.296	19.1	180.9	26.174	25.799
69.0	0.059	0.059	170.259	170.749	170.504	21.0	187.3	29.763	29.379
70.5	0.06	0.06	173.205	172.223	172.714	21.0	198.2	28.312	27.917
72.0	0.062	0.06	176.648	173.697	175.173	21.0	198.3	31.438	31.034
73.5	0.063	0.061	179.604	175.172	177.388	21.0	198.4	31.42	31.006
75.0	0.064	0.062	182.563	176.648	179.605	21.0	198.5	28.266	27.841
76.5	0.065	0.062	185.526	178.618	182.072	21.0	198.5	24.555	24.119
78.0	0.066	0.064	188.492	181.329	184.911	21.0	198.5	23.507	23.057
79.5	0.068	0.065	191.215	184.538	187.876	21.0	198.6	19.439	18.974
81.0	0.069	0.067	193.942	188.987	191.464	21.0	198.6	17.586	17.103
82.5	0.07	0.069	196.919	193.942	195.43	21.0	198.6	18.725	18.224
84.0	0.071	0.07	199.901	198.41	199.155	21.0	198.6	18.694	18.176
85.5	0.072	0.072	202.886	202.886	202.886	21.0	198.6	18.06	17.523
87.0	0.074	0.074	206.125	207.372	206.748	21.0	198.7	20.713	20.16
88.5	0.075	0.076	209.119	211.116	210.117	21.0	198.7	22.339	21.77
90.0	0.076	0.077	211.866	214.617	213.241	21.0	198.8	22.322	21.738
91.5	0.077	0.078	215.117	217.621	216.369	21.0	198.8	23.222	22.622

Tabelle 3: Teil 3/3 der Messdaten und Berechnungen für Bestimmung von C_p und C_V .

t / min	$R_P / \text{k}\Omega$	$R_Z / \text{k}\Omega$	T_P / mA	T_Z / mA	$\langle T \rangle / \text{mA}$	U / V	I / mA	C_P	C_V
93.0	0.078	0.079	218.373	220.379	219.376	21.0	198.8	26.508	25.895
94.5	0.08	0.08	221.382	222.637	222.01	21.0	198.8	29.265	28.64
96.0	0.081	0.081	223.893	224.898	224.395	21.0	198.8	25.247	24.607
97.5	0.082	0.082	227.161	227.161	227.161	21.0	198.8	32.637	31.985
99.0	0.083	0.082	229.929	228.67	229.3	21.0	198.8	32.605	31.942
100.5	0.084	0.083	232.701	230.181	231.441	21.0	198.9	27.701	27.023
102.0	0.085	0.084	235.729	232.197	233.963	21.0	198.9	34.59	33.901
103.5	0.086	0.084	238.255	233.71	235.982	21.0	198.9	26.333	25.629
105.0	0.087	0.086	241.036	236.234	238.635	21.0	198.9	20.459	19.736
106.5	0.089	0.087	243.821	240.277	242.049	21.0	198.9	19.7	18.956
108.0	0.09	0.089	246.356	244.835	245.595	21.0	198.9	21.182	20.419
109.5	0.091	0.091	248.893	248.893	248.893	21.0	199.0	16.67	15.881
111.0	0.092	0.093	251.941	254.23	253.085	21.0	199.0	21.125	20.317
112.5	0.093	0.094	254.993	257.794	256.394	21.0	199.0	24.937	24.111
114.0	0.094	0.095	258.049	260.343	259.196	21.0	199.0	26.095	25.252
115.5	0.095	0.096	261.109	262.64	261.874	21.0	199.1	28.826	27.968
117.0	0.096	0.097	264.172	264.428	264.3	21.0	199.1	27.355	26.481
118.5	0.098	0.097	267.24	266.473	266.856	21.0	199.1	34.16	33.273
120.0	0.099	0.098	269.799	268.007	268.903	21.0	199.1	27.303	26.399
121.5	0.1	0.099	272.617	270.311	271.464	21.0	199.1	25.975	25.055
123.0	0.101	0.1	275.439	272.874	274.156	21.0	199.2	30.288	29.352
124.5	0.102	0.101	278.006	274.925	276.466	21.0	199.2	28.667	27.716
126.0	0.103	0.102	280.577	277.236	278.906	21.0	199.2	25.91	24.941
127.5	0.104	0.103	283.407	279.805	281.606	21.0	199.2	24.707	23.72
129.0	0.105	0.104	285.984	282.893	284.438	21.1	199.3	20.213	19.204
130.5	0.106	0.106	288.562	287.273	287.917	21.1	199.3	22.707	21.679
132.0	0.107	0.107	291.144	290.885	291.015	21.1	199.4	23.677	22.63
133.5	0.108	0.108	293.728	294.245	293.986	21.1	199.4	21.755	20.689
135.0	0.109	0.11	296.832	297.609	297.221	21.1	199.5	38.828	37.75
136.5	0.11	0.11	299.681	298.386	299.034	21.1	199.6	67.873	66.789
138.0	0.111	0.11	302.534	297.609	300.071	21.1	199.6	0.0	0.0

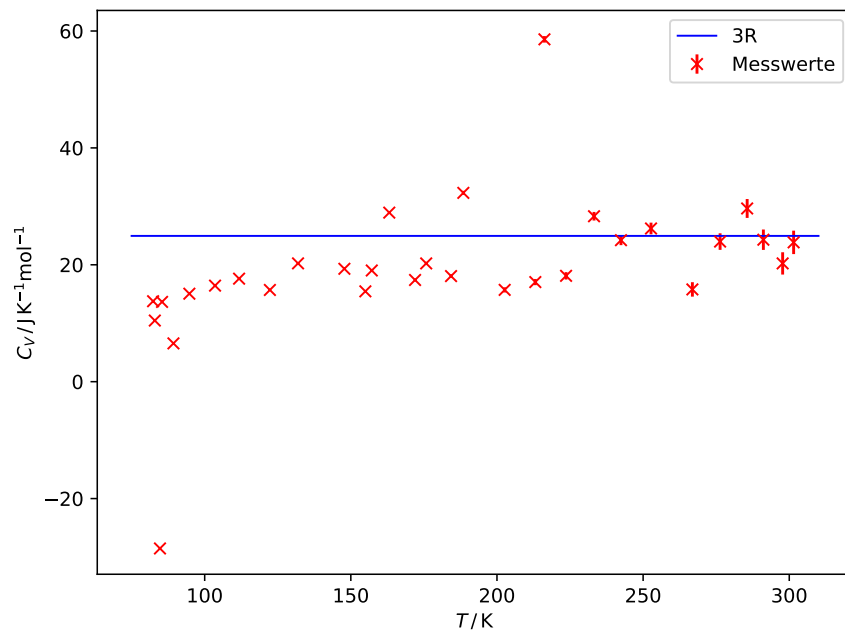


Abbildung 4: C_V in Abhängigkeit von T mit Fehlerbalken.

In Abbildung 4 ist zu erkennen, dass es bei der Messung einige Messfehler aufgetreten sind. Deswegen werden die Werte Nummer 4, 5 und 21 aus Tabelle 1 als Messfehler herausgenommen und erneut in einem Diagramm gegen die Temperatur T aufgetragen.

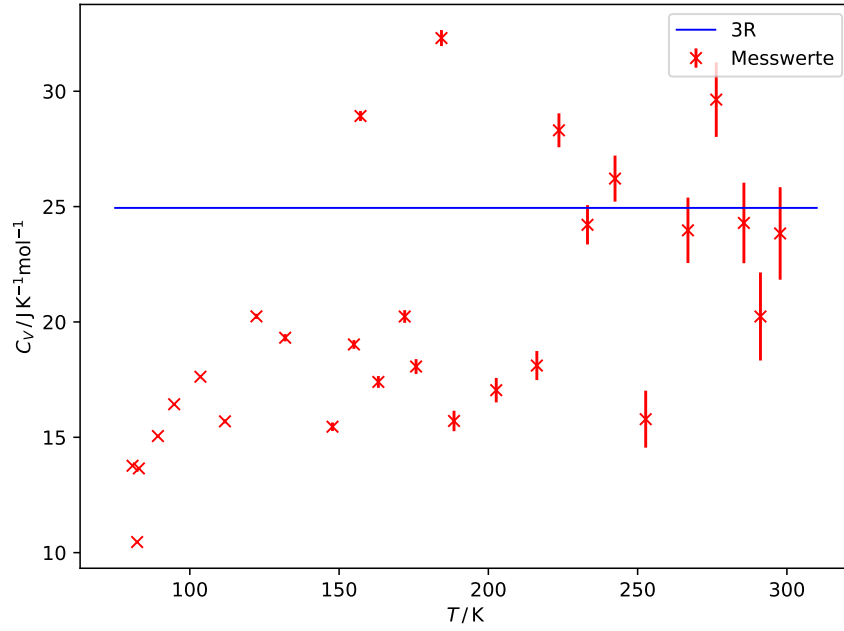


Abbildung 5: C_V in Abhängigkeit von T mit Fehlerbalken.

In den folgenden Abschnitten wird auch nur mit den Werten von C_V aus Abbildung 5 gerechnet.

4.2 Experimentelle Bestimmung der Debye-Temperatur θ_D

Zur Bestimmung der Debye Temperatur θ_D werden nur die Molwärmen C_V für eine Temperatur von unter 170 K betrachtet. Mit Hilfe der Debye-Funktion aus Quelle [2] können die Werte für $\frac{\theta_D}{T}$ für die entsprechenden C_V bestimmt werden. $\frac{\theta_D}{T}$ multipliziert mit der entsprechenden Temperatur T ergibt dann die Debye Temperatur θ_D . Die Werte für T , C_V , $\frac{\theta_D}{T}$ und θ_D sind in Tabelle 4 aufgetragen.

Die verschiedenen Werte für die Debye-Temperatur θ_D ergeben gemittelt:

$$\theta_D = (329 \pm 19) \text{ K}$$

Der Mittelwertsfehler wurde mit Formel (26) bestimmt.

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n^2 - n} \cdot \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (26)$$

Dabei ist $\sigma_{\bar{x}}$ der Mittelwertsfehler, n ist die Anzahl der Werte über die gemittelt wird und \bar{x} ist der Mittelwert.

Tabelle 4: Messdaten zur Berechnungen von θ_D .

$C_V / \text{J}/(\text{K mol})$	T / K	$\frac{\theta_D}{T}$	θ / K
13.7735	80.820	3.7	299.034
10.4680	82.351	4.6	378.8146
13.6584	82.940	3.7	306.878
15.0640	89.313	3.4	303.6642
16.4475	94.757	3.0	284.271
17.6341	103.546	2.7	279.5742
15.7165	111.773	3.2	357.6736
20.2737	122.313	2.1	256.8573
19.3584	131.939	2.3	303.4597
15.5082	147.794	3.2	472.9408
19.0766	154.973	2.4	371.9352

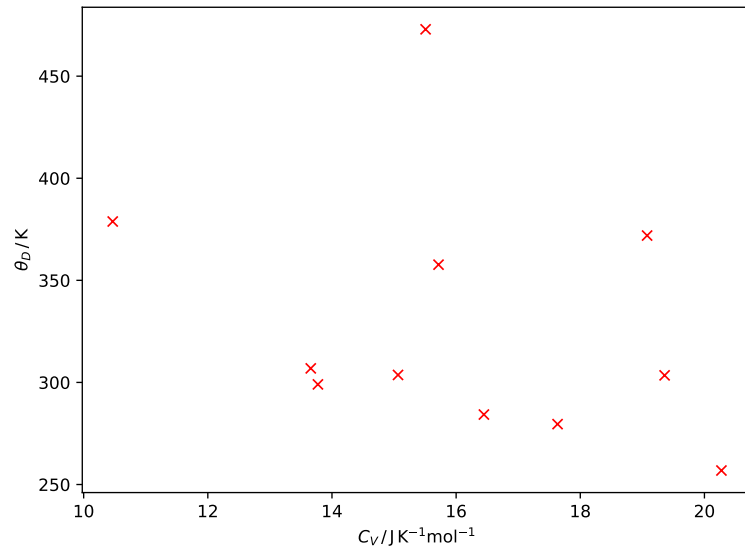


Abbildung 6: θ_D in Abhängigkeit von C_V .

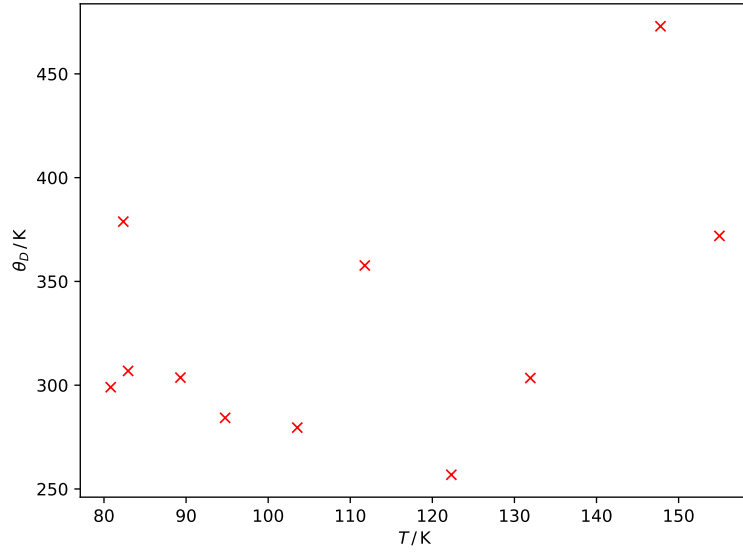


Abbildung 7: θ_D in Abhängigkeit von T .

4.3 Theoretische Bestimmung der Debye-Temperatur θ_D

Die Debye Temperatur kann auch theoretisch bestimmt werden. Dazu wird Formel (15) aus Abschnitt 2.3 verwendet. Für die Geschwindigkeiten v_l und v_{tr} werden die Werte aus Quelle [2] genutzt, diese lauten:

$$v_l = 4,7 \frac{\text{km}}{\text{s}}$$

$$v_{tr} = 2,26 \frac{\text{km}}{\text{s}}$$

Mit Hilfe von Formel (13) ergibt sich dann mit den Geschwindigkeiten v_l und v_{tr} für die Debye-Frequenz ω_D folgende Formel:

$$\omega_D = \sqrt[3]{\frac{18\pi^2 N_A}{V_0} \cdot \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_{tr}^3} \right)^{-1}} \quad (27)$$

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ist dabei die Avogadro-Konstante. Die Werte eingesetzt ergibt dann für die Debye-Frequenz folgenden Wert:

$$\omega_D = 4,349 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

Die Debye-Temperatur θ_D lässt sich nun mit Formel (28) bestimmen.

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \cdot \omega_D \quad (28)$$

Dabei ist $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ [5] das reduzierte planksche Wirkungsquantum und $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ [3] ist die Boltzmann-Konstante. Damit ergibt sich für die Debye-Temperatur θ_D ein theoretischer Wert von:

$$\theta_D = 332,102 \text{ K}$$

5 Diskussion

Zunächst wird durch die Abbildungen 4 sofort ersichtlich, dass dieses Experiment von großen Fehlern besetzt ist. Es gibt nur wenige Zusammenhang zwischen den Messwerten und der theoretischen Vorhersage. Des Weiteren sind auch große Diskrepanzen zwischen den Messwerten zu erkennen, was auf einen hohen statistischen Fehler hinweist. In den Abbildungen 6 und 7 wird ebenfalls deutlich, dass die hier bestimmte Debye-Temperatur keinen ersichtlichen Trend aufweist und somit auch von hohen Fehlern betroffen ist.

Die Messung zu der Molwärme zeigt trotzdem klar, wie im Schnitt bei hohen Temperaturen die klassisch erwartete Molwärme von $3R$ angenähert wird. Es ist auch ein Absinken der Molwärme bei kleinen Temperaturen zu erkennen. Aufgrund der hohen Fehler ist jedoch nicht zu erkennen, dass das Debye-Modell eine bessere Näherung bietet als das Einstein-Modell.

Trotz hohen statistischen Messfehlern, liegt die gemessene Debye-Temperatur nah an der Theorieerwartung:

$$\begin{aligned}\theta_{D,\text{gemessen}} &= (329 \pm 19) \text{ K} \\ \theta_{D,\text{theoretisch}} &= 332,102 \text{ K}\end{aligned}$$

Die maximale prozentuale Abweichung des gemessenen Wertes von der theoretischen Berechnung beträgt also

$$\Delta\theta_D = \frac{\theta_{D,\text{theoretisch}}}{\theta_{D,\text{gemessen, min}}} - 1 = 5.94 \%$$

und der Mittelwert hat die Abweichung

$$\Delta\theta_D = 0.94 \%.$$

Der Großteil der Fehler entstehen aufgrund der mangelhaften Messmethode in diesem Experiment. Da die Temperatur im Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff gering gehalten wird und dieses per Hand ständig nachgekippt werden musste, konnte keine kontinuierlich steigende Temperatur erzielt werden. Das hat dazu geführt, dass die Temperaturunterschiede zwischen dem Gefäß und der Probe zum Teil sehr unterschiedlich waren. Dieses Temperaturproblem trägt höchstwahrscheinlich den größten Beitrag zum Fehler. Außerdem

ist der Aufbau nicht gut abgeschirmt. Das Dewar-Gefäß war oben offen und somit anfällig gegen äußere Einflüsse auf die Temperatur. Es ist ebenfalls wichtig zu erwähnen, dass die Zeit nur ungenau gemessen werden konnte, da das auftragen der Messwerte ebenfalls bis zu ca. eine Minute gedauert hat.

Literatur

- [1] Janusz Chrzanowski und Bohdan Bieg. „Bulk Modulus of Copper Alloys in Context of Modern Metal Theory“. In: *New Trends in Production Engineering* 1 (Okt. 2018), S. 681–686. DOI: 10.2478/ntpe-2018-0086.
- [2] TU Dortmund. *Versuchsanleitung zu Versuch V47: Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern*.
- [3] B Fellmuth, Ch Gaiser und J Fischer. „Determination of the Boltzmann constant—status and prospects“. In: *Measurement Science and Technology* 17.10 (Aug. 2006), R145–R159. DOI: 10.1088/0957-0233/17/10/r01. URL: <https://doi.org/10.1088/0957-0233/17/10/r01>.
- [4] Philip M. Bethke Richard A. Robie. „Molar Volumes and Densities of Minerals“. In: *United States department of the interior geological survey* 1 (Okt. 1983), S. 4. URL: <https://pubs.usgs.gov/tei/822/report.pdf> (besucht am 26.06.2021).
- [5] Units The NIST Reference on Constants und Uncertainty. *2018 CODATA Value: reduced Planck constant*. URL: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?hbar> (besucht am 26.06.2021).