

Fortgeschrittenenpraktikum der Fakultät Physik

## **Versuch 47: Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern**

Lydia von der Weiden (lydia.weiden@tu-dortmund.de)  
Cihad Gözsüz (cihad.goezsuez@tu-dortmund.de)

Durchführung: 20.04.2022

Abgabe: 03.05.2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
1.1	Klassische Betrachtung . . . . .	3
1.2	Quantenmechanische Betrachtung . . . . .	4
1.2.1	Einstein-Näherung . . . . .	5
1.2.2	Debye-Näherung . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Aufbau</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Durchführung</b>	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>9</b>
4.1	Bestimmung von $C_p$ und $C_V$ . . . . .	9
4.2	Experimentelle Bestimmung der Debye-Temperatur . . . . .	15
4.3	Theoretische Bestimmung der Debye-Temperatur . . . . .	17
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>18</b>
	<b>Literatur</b>	<b>20</b>

# 1 Theorie

Die Wärmekapazität ist definiert als die Wärmemenge  $\Delta Q$ , die benötigt wird, um einen Festkörper um einen Betrag  $\Delta T$  zu erwärmen.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (1)$$

Da dies anhängig von der betrachteten Stoffmenge ist, wird  $C$  meistens auf die Stoffmenge 1 mol bezogen. So lassen sich unterschiedliche Materialien miteinander vergleichen. Diese materialbezogenen Werte werden als spezifische Wärmekapazität bezeichnet und werden zur Unterscheidung mit einem kleinen  $c$  geschrieben.

$$c^m = \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot N} \quad (2)$$

Der Zusammenhang zwischen Wärmekapazität und innerer Energie  $U$  folgt aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$dQ = dU - dW = dU - pdV. \quad (3)$$

Dabei ist  $dQ$  die dem System zugeführte Wärmemenge,  $dU$  die Änderung der inneren Energie und  $dW = -pdV$  die am System geleistete Arbeit. Die erzielte Änderung der inneren Energie hängt somit davon ab, ob beim Erwärmungsvorgang der Druck  $p$ , oder das Volumen  $V$  konstant gehalten wird.

Bei konstantem Volumen ist die Wärmekapazität somit

$$C_V = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V. \quad (4)$$

Daraus ergibt sich eine direkte Verbindung zwischen der inneren Energie des Festkörpers und der Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Da allerdings dieser Vorgang experimentell schwer umzusetzen ist, wird häufig die Wärmekapazität bei konstantem Druck gemessen:

$$C_p = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p. \quad (5)$$

Die beiden Werte hängen über folgende Beziehung zusammen:

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 \kappa V_0 T, \quad (6)$$

mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ , dem Kompressionsmodul  $\kappa$  und dem Molvolumen  $V_0$ .

## 1.1 Klassische Betrachtung

Im klassischen Modell für kristalline Festkörper sind die Atome durch Gitterkräfte an ihren Standort gebunden, führen um diesen aber Schwingungen in allen drei Raumrichtungen

aus. Nach den Gleichverteilungssatz haben diese jeweils eine mittlere potentielle und kinetische Energie von

$$\langle u_i \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (7)$$

Mit  $N_A$  Atomen, wobei  $N_A$  die Avogadro-Konstante ist, ergibt sich so für den gesamten Festkörper eine mittlere innere Energie von

$$\langle U \rangle = +3N_A \cdot 2 \frac{1}{2} k_B T = 3N_A k_B T. \quad (8)$$

Damit berechnet sich die molare spezifische Wärmekapazität von

$$C_V = 3N_A k_B = 3R. \quad (9)$$

$R$  ist hierbei die allgemeine Gaskonstante. Dieses Ergebnis wird als das Gesetz von Dulong-Petit bezeichnet. Es besteht weder eine Material- noch eine Temperaturabhängigkeit. Experimentelle Daten zeigen aber, dass die Wärmekapazität von Festkörpern sehr wohl eine Abhängigkeit von Temperatur und Material aufweisen. Dieser nähert sich aber bei hohen Temperaturen an den Dulong-Petit Wert an.

## 1.2 Quantenmechanische Betrachtung

Der beobachtete Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität kann klassisch nicht beschrieben werden. Bei der quantenmechanischen Betrachtung können die Gitterschwingungen nur noch diskrete Werte von ganzzahligen Vielfachen von  $\hbar\omega$ , mit  $\omega$  die Dispersion der Phononenschwingungen, annehmen.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (10)$$

Bei genügend kleinen Temperaturen gilt  $\hbar\omega \gg k_B T$ . Damit können die Oszillatoren keine weitere Energie aus dem Wärmebad aufnehmen und verbleiben in ihrer Grundschwingung. Die Schwingungsmoden werden so bei abnehmender Temperatur zunehmend eingefroren.

Mit diesen Überlegungen errechnet sich der quantenmechanische Erwartungswert der inneren Energie mit:

$$\langle U \rangle = 3N \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \quad (11)$$

$$= 3N \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left\{\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right\} - 1} \right). \quad (12)$$

Letzteres ist dabei eine Form der Bose-Einstein-Verteilung.

### 1.2.1 Einstein-Näherung

In der Einstein-Näherung wird die Annahme getroffen, dass alle  $3N$  Eigenschwingungen des Gitters die einheitliche Frequenz  $\omega_E$  haben. Damit ist die mittlere innere Energie

$$\langle U \rangle = 3N\hbar\omega_E \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left\{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right\} - 1} \right). \quad (13)$$

Mit Einführung der Einstein-Temperatur

$$\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B} \quad (14)$$

ist die Wärmekapazität nach Einstein somit:

$$C_V^E = 3Nk_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T) - 1]^2}. \quad (15)$$

Für diese ergibt sich in der Näherung von hohen und tiefen Temperaturen:

$$C_V^E = \begin{cases} 3N_A k_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} & T \ll \Theta_E \\ 3N_A k_B & T \gg \Theta_E \end{cases} \quad (16)$$

Für hohe Temperaturen erhält man wieder das Dulong-Petit-Gesetz. Bei tiefen Temperaturen tritt zwar eine Abnahme der Wärmekapazität ein, allerdings unterscheidet diese sich immer noch von den experimentell erhaltenden Daten, da diese häufig mit  $T^3$  abfallen. Diese Abweichung lässt sich damit erklären, dass die gewählte konstante Dispersion eher den Verlauf der optischen Phononen entspricht, bei niedrigen Temperaturen allerdings die akustischen Phononen dominieren.

### 1.2.2 Debye-Näherung

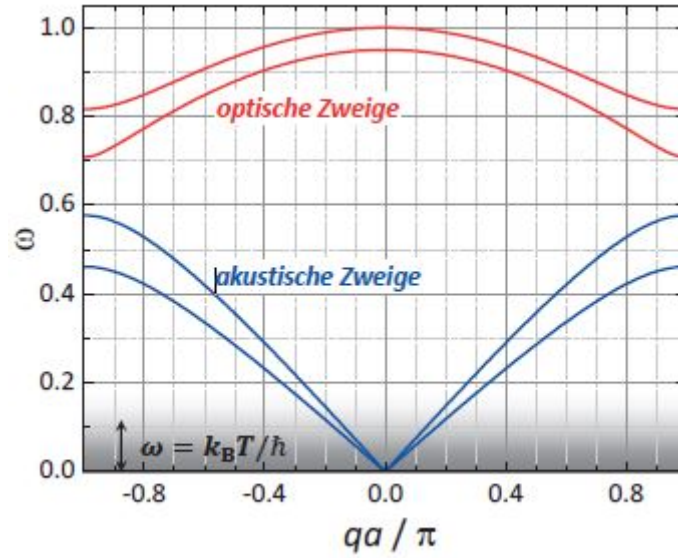
Bei der Debye-Näherung werden alle Phononenzweige durch drei Zweige mit linearer Dispersion von  $\omega_i = v_i q$  genähert. Diese Annahme passt gut zu den bei tiefen Temperaturen überwiegenden drei Zweigen der akustischen Phononen.

Zudem wird statt einer Summation über alle Wellenvektoren  $q$  eine Integration über eine Kugel mit Radius  $q_D$  durchgeführt. Dabei wird der Debey-Wellenvektor  $q_D$  so gewählt, dass genau  $N$  Wellenvektoren im Integral enthalten sind. Mit dem Wissen, dass im  $q$ -Raum ein Zustand das Volumen  $(2\pi/L)^2$  einnimmt kann somit  $q_D$  bestimmt werden auf

$$q_D = \left( 6\pi \frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (17)$$

Analog erhält man so eine Debey-Frequenz von

$$\omega_{D,i} = q_D v_i \quad (18)$$



**Abbildung 1:** Darstellung der Dispersionsrelation von Phononen in der ersten Brillouin-Zone. [GrossMarx+2018]

mit  $v_i$  als Schallgeschwindigkeit des  $i$ -ten Dispersionszweiges. Die Zustandsdichte eines Dispersionszweiges ist gegeben mit

$$D_i(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q^2}{v_i} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_i^3}. \quad (19)$$

Die Größe von  $\omega_D$  ist zudem auch dadurch gegeben, dass

$$\int D(\omega) d\omega = 3N \quad (20)$$

ergeben muss. Mit der Einführung der Debey-Temperatur

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}, \quad (21)$$

sowie der Substitution

$$x = \frac{\hbar v_s q}{k_B T}, \quad (22)$$

ergibt sich somit

$$C_V^D = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (23)$$

Die so erhaltene Wärmekapazität wird in der Näherung für hohe Temperaturen wieder das erwartete Dulong-Petit-Gesetz, zudem zeigt sie das gewünschte  $T^3$  Verhalten bei tiefen Temperaturen.

Die eingeführte Debye-Temperatur  $\Theta_D$  stellt ein Maß für die Größe der im Material vorkommenden Phononenfrequenzen da. Zudem gibt sie auch einen Grenzbereich zwischen klassischer und quantenmechanischer Betrachtung eines Festkörpers an. Für Temperaturen kleiner der Debye-Temperatur ist eine quantenmechanische Betrachtung notwendig, da einige Moden eingefroren sind. Für Temperaturen darüber kann klassisch gerechnet werden.

## 2 Aufbau

Die schematische Darstellung des Versuchsaufbau ist in Abbildung 2 zu sehen. An der Probe, ein Kupferblock mit einer Masse von 342 g, ist eine Heizwicklung sowie ein Pt-100 Messwiderstand zur Bestimmung der Temperatur angebracht. Mit der Funktion

$$T = 0,00134R^2 + 2,296R - 243,02 \quad (24)$$

lässt sich aus dessen Widerstands die Temperatur in °C bestimmen. Sie befindet sich in einem Rezipienten, welcher ebenfalls geheizt werden, sowie evakuiert und mit Helium gefüllt werden kann. Der Rezipient befindet sich in einem Dewar-Gefäß, das zu Beginn des Versuches mit flüssigen Stickstoff befüllt wird. Für den Messvorgang sind die Messwiderstände mit einem Ohmmetern verbunden. Zur Bestimmung der zugeführten Wärmemenge sind die Heizwickeln an Volt- bzw. Amperemeter angeschlossen.

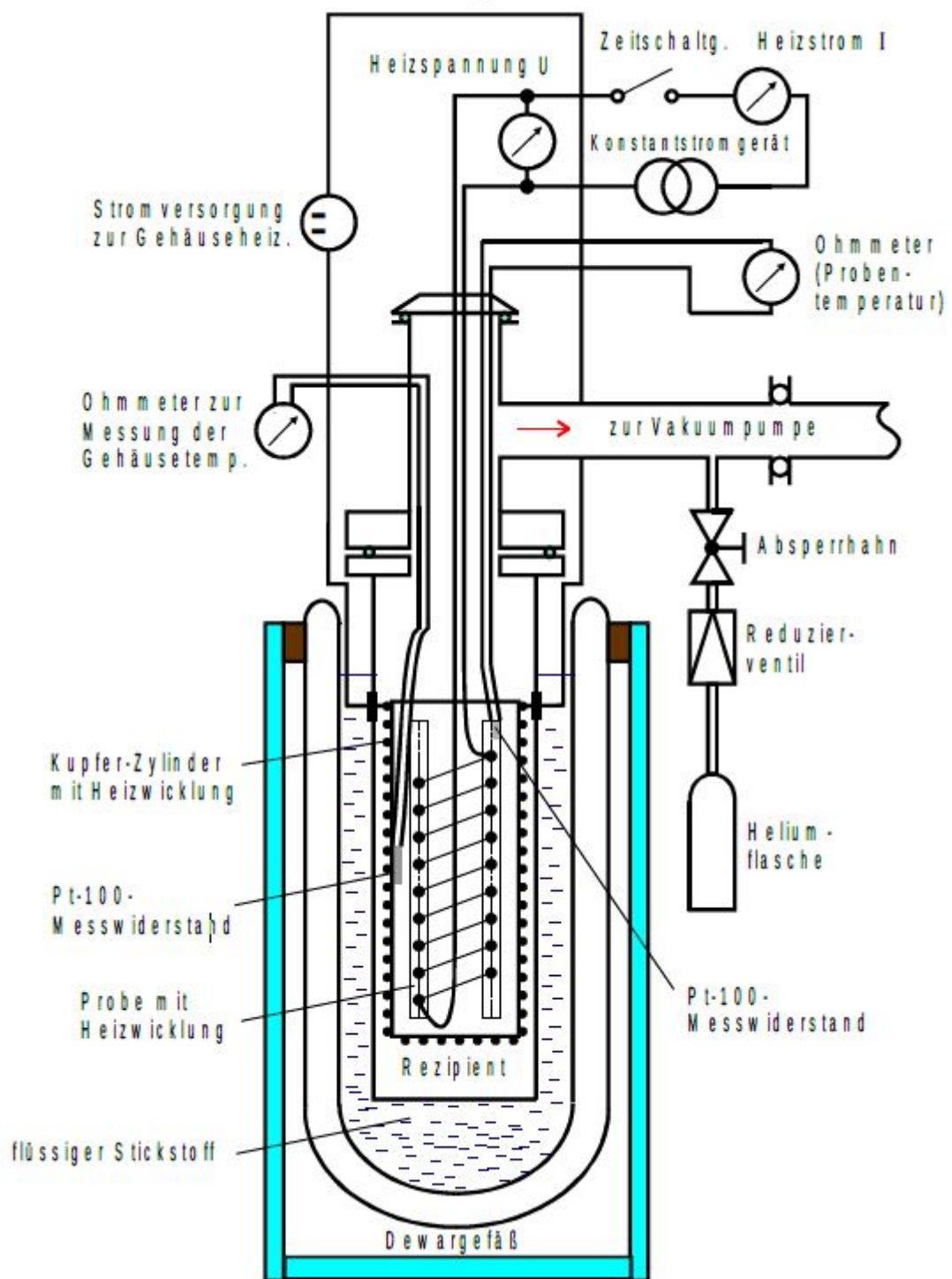


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbau.[manual]



### 3 Durchführung

Zu Beginn des Versuches wird etwaige Luft, die sich in Rezipienten befinden könnte, abgepumpt. Danach wird der Rezipient mit Helium befüllt. Damit wird sichergestellt das sich kein in der Luft enthaltendes Wasser in Rezipienten befindet und der Wärmeaustausch mit den Wärmebad möglichst gleichmäßig stattfinden kann. Das Dewar-Gefäß wird dann mit flüssigen Stickstoff befüllt. Nachdem die Probe auf ungefähr 40 K abgekühlt ist wird der Rezipient wieder evakuiert um den Wärmeaustausch der Probe mit seiner Umgebung möglichst gering zu halten. Zum eigentlichen Messvorgang wird die Probe durch die sie umgebende Heißwickel erhitzt. Die Temperatur wird in gleichmäßigen Abständen von 1:30 Minuten gemessen. Zur Bestimmung der zugefügten Energie wird zudem die Spannung und Stromstärke, die an der Heizwickel anliegt aufgenommen. Um einen Wärmeaustausch mit dem Rezipienten durch Wärmestrahlung zu vermeiden, wird dieser durch eine separate Heizwicklung gleichmäßig mit der Probe erhitzt.

### 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:

$$C_p = \frac{U \cdot I \cdot M \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta T} \quad (25)$$

$U$  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,  $\Delta T$  ist die Temperaturdifferenz, die zwischen 2 Messwerten auftritt und  $\Delta t$  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:

$$T = 0,00134 R^2 + 2,296R - 243,02 \quad (26)$$

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 (27)  $C_V$  bestimmen:

$$C_p - C_V = 9 \cdot \alpha^2 \cdot \kappa \cdot V_0 \cdot T \Leftrightarrow C_V = C_p - 9 \cdot \alpha^2 \cdot \kappa \cdot V_0 \cdot T \quad (27)$$

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 (27) herleiten.

Dabei ist  $\alpha$  der lineare Ausdehnungskoeffizient,  $\kappa$  [1] ist das Kompressionsmodul und  $V_0$  [4] ist das Molvolumen. Für Kupfer können folgende Werte für  $\kappa$  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  $\alpha$  sind nicht konstant sondern abhängig von der Temperatur der Probe, deswegen wird eine Ausgleichsrechnung mit einem Polynom 4. Grades

$$\alpha(T) = a \cdot T^4 + b \cdot T^3 + c \cdot T^2 + d \cdot T + e \quad (28)$$

durch die Werte aus Abbildung 3 durchgeführt.

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

**Abbildung 3:**  $\alpha$  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

$$a = (-8,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-5}$$

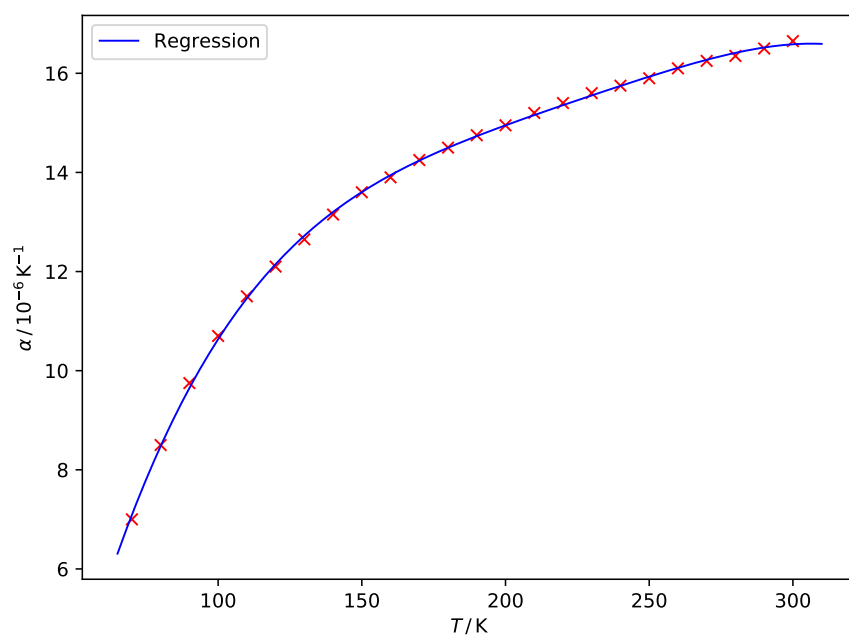
$$b = (7,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-4}$$

$$c = (2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-3}$$

$$d = (0,41 \pm 0,02) \text{ K}^{-2}$$

$$e = (11,3 \pm 0,6) \text{ K}^{-1}$$

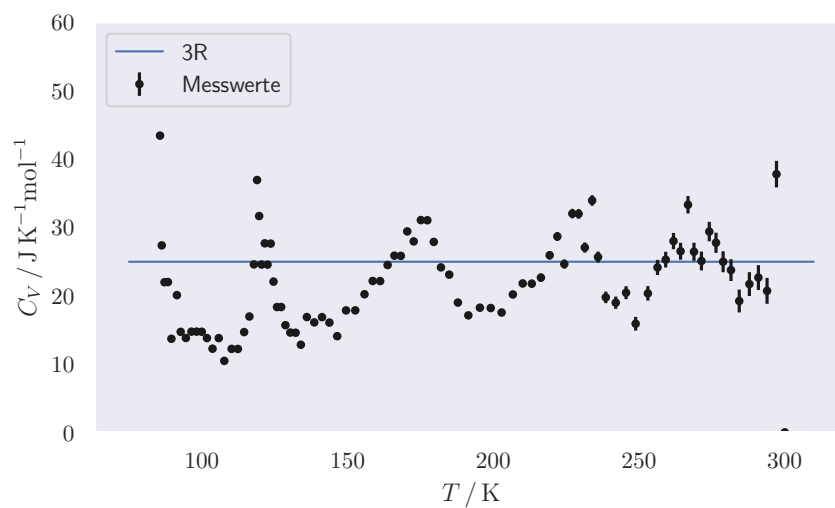
und folgenden Plot:



**Abbildung 4:**  $\alpha$  in Abhängigkeit von  $T$  mit Ausgleichsrechnung.

Mit Hilfe von dieser Ausgleichsfunktion in Abbildung 4 kann  $C_V$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  mit Formel (27) 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:



**Abbildung 5:**  $C_V$  in Abhängigkeit von  $T$  mit Fehlerbalken.

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

$t / \text{min}$	$R_P / \text{k}\Omega$	$R_Z / \text{k}\Omega$	$T_P / \text{mA}$	$T_Z / \text{mA}$	$\langle T \rangle / \text{mA}$	$U / \text{V}$	$I / \text{mA}$	$C_P$	$C_V$
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

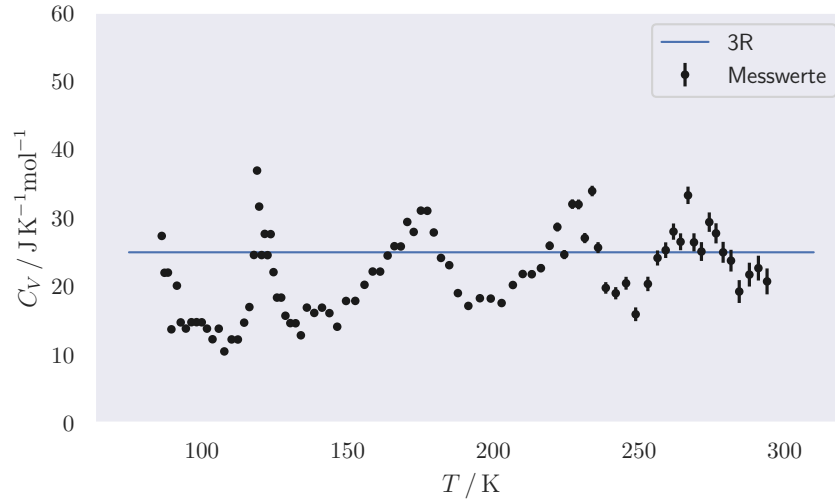
**Tabelle 2: Teil 2/3** der Messdaten und Berechnungen für Bestimmung von  $C_p$  und  $C_V$ .

$t / \text{min}$	$R_P / \text{k}\Omega$	$R_Z / \text{k}\Omega$	$T_P / \text{mA}$	$T_Z / \text{mA}$	$\langle T \rangle / \text{mA}$	$U / \text{V}$	$I / \text{mA}$	$C_P$	$C_V$
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  $C_V$ .

$t / \text{min}$	$R_P / \text{k}\Omega$	$R_Z / \text{k}\Omega$	$T_P / \text{mA}$	$T_Z / \text{mA}$	$\langle T \rangle / \text{mA}$	$U / \text{V}$	$I / \text{mA}$	$C_P$	$C_V$
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

In Abbildung 5 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 6:**  $C_V$  in Abhängigkeit von  $T$  mit Fehlerbalken und ohne Ausreißer.

In den folgenden Abschnitten wird auch nur mit den Werten von  $C_V$  aus Abbildung 6 gerechnet.

## 4.2 Experimentelle Bestimmung der Debye-Temperatur $\theta_D$

Zur Bestimmung der Debye Temperatur  $\theta_D$  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  $\theta_D$ . Die Werte für  $T$ ,  $C_V$ ,  $\frac{\theta_D}{T}$  und  $\theta_D$  sind in Tabelle 4 aufgetragen.

Die verschiedenen Werte für die Debye-Temperatur  $\theta_D$  ergeben gemittelt:

$$\theta_D = (545.5 \pm 58.6) \text{ K}$$

Der Mittelwertsfehler wurde mit Formel (29) bestimmt.

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n^2 - n} \cdot \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (29)$$

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  $\theta_D$ .

$C_V / \text{J}/(\text{K mol})$	$T / \text{K}$	$\frac{\theta_D}{T}$	$\theta / \text{K}$
27.336	86.243	0.0	0.0
21.95	87.188	6.1	531.847
21.974	88.369	6.1	539.051
13.683	89.552	7.3	653.73
20.063	91.445	1.2	109.734
14.694	92.746	4.3	398.808
13.792	94.523	7.3	690.018
14.721	96.419	4.3	414.602
14.726	98.199	4.3	422.256
14.708	99.979	4.3	429.91
13.784	101.762	7.3	742.863
12.23	103.665	1.4	145.131
13.776	105.808	7.3	772.398
10.451	107.715	6.4	689.376
12.205	110.221	1.4	154.309
12.194	112.371	1.4	157.319
14.657	114.523	5.3	606.972
16.937	116.319	9.2	1070.135
24.554	117.876	6.0	707.256
36.891	118.954	0.0	0.0
31.626	119.673	0.0	0.0
24.538	120.512	6.0	723.072
27.633	121.592	0.0	0.0
24.524	122.553	6.0	735.318
27.597	123.634	0.0	0.0
22.04	124.595	6.1	760.03
18.319	125.798	6.2	779.948
18.319	127.241	6.2	788.894
15.666	128.685	2.3	295.975
14.588	130.372	5.3	690.972
14.568	132.18	5.3	700.554
12.807	133.99	9.3	1246.107
16.856	136.043	9.2	1251.596
16.079	138.581	1.3	180.155
16.848	141.244	9.2	1299.445
16.048	143.789	1.3	186.926
14.06	146.459	6.3	922.692
17.827	149.496	7.2	1076.371
17.837	152.659	7.2	1099.145
20.189	155.827	1.2	186.992
22.132	158.633	6.1	967.661
22.121	161.198	6.1	983.308
24.463	163.765	6.0	982.59
25.834	166.091	0.0	0.0
25.799	168.296	0.0	0.0



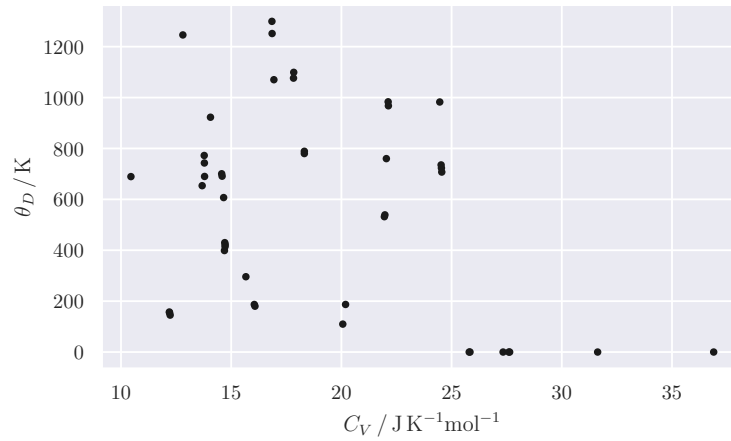


Abbildung 7:  $\theta_D$  in Abhängigkeit von  $C_V$ .

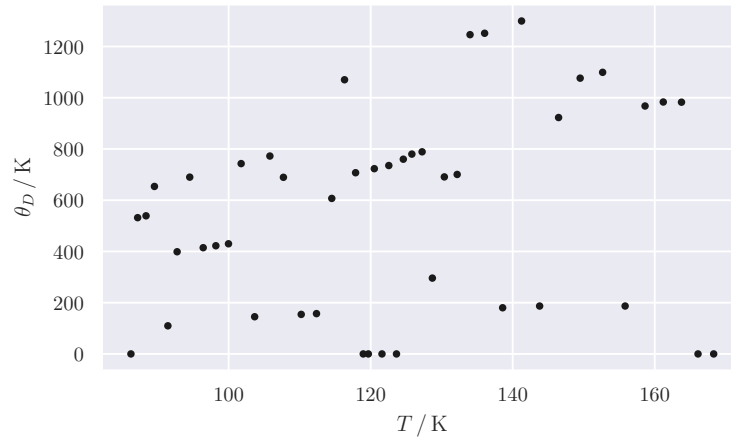


Abbildung 8:  $\theta_D$  in Abhängigkeit von  $T$ .

### 4.3 Theoretische Bestimmung der Debye-Temperatur $\theta_D$

Die Debye Temperatur kann auch theoretisch bestimmt werden. Dazu wird Formel (23) aus Abschnitt 1.2.2 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 (19) ergibt sich dann mit den Geschwindigkeiten  $v_l$  und  $v_{tr}$  für die Debye-Frequenz  $\omega_D$  folgende Formel:

$$\omega_D = \sqrt[3]{\frac{18\pi^2 N_A}{V_0} \cdot \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_{tr}^3} \right)^{-1}} \quad (30)$$

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  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  $\theta_D$  lässt sich nun mit Formel (31) bestimmen.

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \cdot \omega_D \quad (31)$$

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  $\theta_D$  ein theoretischer Wert von:

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

## 5 Diskussion

Zunächst wird durch die Abbildungen 5 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 7 und 8 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:

$$\begin{aligned} \theta_{D,\text{gemessen}} &= (545.5 \pm 58.6) \text{ K} \\ \theta_{D,\text{theoretisch}} &= 332,102 \text{ K} \end{aligned}$$

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

$$\Delta\theta_D = \frac{\theta_{D,\text{theoretisch}}}{\theta_{D,\text{gemessen, min}}} - 1 = 64 \%$$

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. Bei der Durchführung gab es auch Probleme mit der Stoppuhr, wodurch große Fehler in der Zeitmessung in den ersten Werten entstanden sind. Des Weiteren wurde spät bemerkt, dass der Generator eine sehr ungenaue Spannung angegeben hat. Die Messung der Spannung wurde an späteren Datenpunkten genauer, da ein weiteres Spannungsmessgerät angeschlossen wurde. Außerdem ist der Aufbau nicht gut abgeschirmt. Das Dewar-Gefäß war oben offen und somit anfällig gegen äußere Einflüsse auf die Temperatur.

## 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).