

VERSUCH 47

Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Kupfer

Katharina Brägelmann
katharina.braegelmann@tu-dortmund.de

Lars Kolk
lars.kolk@tu-dortmund.de

Durchführung: 13.01.2020

Abgabe: 17.01.2020

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
1.1	Theoretische Grundlagen	3
1.2	Allgemeines zur Wärmekapazität	3
1.3	Klassische Näherung	3
1.4	Einstein-Modell	4
1.5	Debye-Modell	5
2	Aufbau und Durchführung des Versuchs	6
2.1	Messaufbau	6
2.2	Vorgehen und Durchführung des Versuch	8
3	Auswertung	8
4	Diskussion	8
	Literatur	8

1 Zielsetzung

Das Ziel des Versuchs ist es, den Zusammenhang von der Wärmekapazität (C_V), im genaueren die Molwärme (c_{mol}), und der Temperatur (T) zu untersuchen. Dabei werden das Einstein-Modell und das Debye-Modell betrachtet. Die Messung wird bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, wo der Verlauf der Wärmekapazität vom Dulong-Petit'schen Gesetz abweicht.

1.1 Theoretische Grundlagen

1.2 Allgemeines zur Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität, oder auch Molwärme, c_{mol} ist nach der Thermodynamik wie folgt über die Wärmekapazität C_V definiert:

$$c_{\text{mol}} = \frac{C_V}{n} = \frac{1}{n} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V.$$

$n \hat{=}$ Stoffmenge des Materials, $V \hat{=}$ konstantes Volumen

Allgemein wird ein Teil der zugeführten Wärme in Volumenarbeit (Ausdehnung) umgesetzt und die Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen C_V und bei konstantem Druck C_p unterscheiden sich. Festkörper dehnen sich weniger stark aus als Gase und die Wärmekapazitäten C_V und C_p sind im Festkörper annähernd gleich. Die Wärmekapazität von Festkörpern wird hauptsächlich durch die Schwingung von Teilchen ausgemacht. Es gibt jedoch auch einen elektronischen Teil der Wärmekapazität, der linear in T verläuft. Gegen den Einfluss der schwingenden Teilchen ist die Wärmekapazität durch die freien Elektronen im Festkörper jedoch vernachlässigbar.

1.3 Klassische Näherung

Im Festkörper sind die Atome in gitterförmigen Kristallstrukturen angeordnet. Die Temperatur eines Materials bedeutet mikroskopisch, dass die Atome in der Gitterstruktur schwingen und so Energie speichern. Werden alle Teilchen im Festkörper als einzelne, unabhängige harmonische Oszillatoren genähert, wird von der klassischen Näherung gesprochen. Die Energie eines Teilchens beträgt dann

$$U = \sum_{i=x,y,z} \left(\underbrace{\frac{1}{2}mv_i^2}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{\frac{1}{2}Di^2}_{\text{pot. Energie}} \right).$$

$m \hat{=}$ Masse des Teilchens, $v \hat{=}$ Geschwindigkeit des Teilchens, $D \hat{=}$ Kopplungskonstante (Federkonstante)

Im klassischen Modell wird die Gesamtenergie der Atome durch das Äquipartitionstheorem statistisch zu gleichen Teilen zu kinetischer und potenzieller Energie aufgeteilt mit je $E_{\text{kin}} = E_{\text{pot}} = 1/2 k_B T$. Die Gesamtenergie beträgt bei je drei Freiheitsgraden pro Teilchen und einer Teilchenanzahl N entsprechend

$$U = 2 \cdot \frac{3}{2} N k_B T.$$

$N \hat{=}$ Teilchenzahl, $k_B \hat{=}$ Boltzmann-Konstante, $T \hat{=}$ Temperatur

Somit liegt die Wärmekapazität C_V bei

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = 3Nk_B = 3R. \quad (1)$$

$R \hat{=}$ Universelle Gaskonstante

Dieser Zusammenhang wird *Dulong-Petit-Gesetz* genannt. Es beschreibt eine klassische Näherung der Schwingungen der Atome mit vielen verschiedenen Moden, also Phononen verschiedener Energien. Bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen passt dieses Modell zu den experimentellen Daten, bei niedrigen Temperaturen weichen Modell und Messdaten voneinander ab.

1.4 Einstein-Modell

Die Quantisierungen der zuvor beschriebenen Gitterschwingungen werden *Phononen* genannt. Ein Phonon beschreibt also eine wellenförmige Anregung des Gitters mit einer zugeordneten Energie (eine Mode). Phononen verschiedener Energien (verschiedene Moden) können sich überlagern. Im Graph der Dispersionsrelation $\omega(k)$ (Abb. 1) lassen sich der *optische* Zweig und der *akustische* Zweig aus möglichen Phononen identifizieren. Die optischen Phononen gilt näherungsweise $\omega(k) \approx \text{const.}$, während für die akustischen Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone eher $\omega(k) \propto k$ gilt.

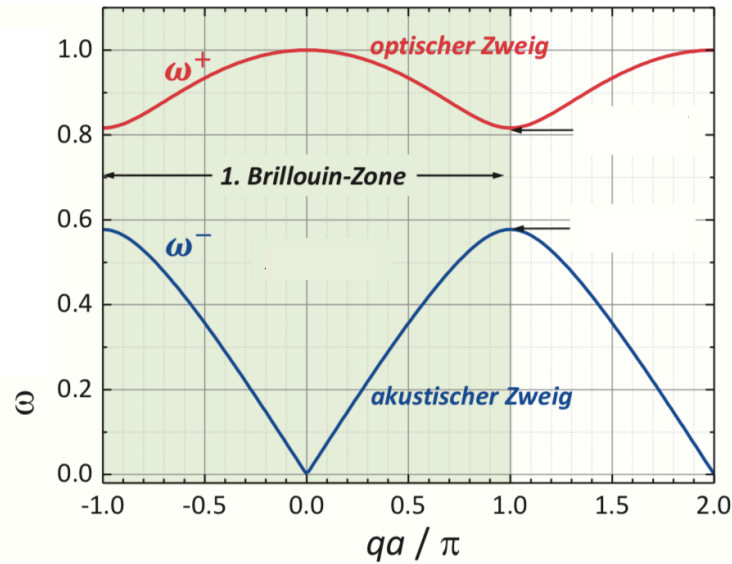


Abb. 1: Darstellungen der Dispersionsrelation einer zweiatomigen linearen Kette aus Atomen [1], modifiziert.

Im Einstein-Modell wird angenommen, dass alle Phononen eine Energie (eine Mode) haben, also alle mit einer Frequenz ω_E schwingen. Alle Teilchen liegen also im gleichen Zustand und die Zustandsdichte $D(\omega)$ ist entsprechend eine δ -Funktion. Die mittlere Besetzungszahl $\langle n \rangle$ einer Mode berechnet sich über die Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$\langle n \rangle = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}.$$

$\hbar \hat{=}$ reduziertes Plancksches Wirkungsquantum

Der Erwartungswert für die Energie beträgt entsprechend für N Teilchen mit 3 Freiheitsgraden:

$$\langle U \rangle = 3N\hbar\omega_E \langle n \rangle = \frac{3Nk_B\hbar\omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}.$$

Für die Wärmekapazität gilt dann

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1 \right]^2}$$

mit der sogenannten Einstein-Temperatur

$$\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}.$$

Für große Temperaturen ($T \gg \Theta_E$) ergibt sich über die Taylor-Entwicklung der Exponentialfunktion das Dulong-Petit-Gesetz (Gleichung (1)). Die Einstein-Temperatur ist somit durch die Schwingungsfrequenz ω eine materialabhängige Konstante. Durch die Annahme, dass nur eine Mode vorhanden ist, entspricht das Modell bei sehr tiefen Temperaturen und geringen Frequenzen nicht der Realität. Das Einstein-Modell passt jedoch sehr gut zu Anregungen mit optischen Phononen.

1.5 Debye-Modell

Das Debye-Modell geht von einer linearen Zustandsdichte $D(\omega) \propto \omega$ aus. Die Phononen haben also eine kontinuierliche Energieverteilung. Die Gesamtenergie lässt sich über Integration der Zustandsdichte $D(\omega)$ und der gemittelten Besetzungszahl über die erste Brillouin-Zone zu folgendem berechnen:

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1\right)} d\omega = \frac{3V k_B^4 T^4}{2\pi^2 v_s^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx. \quad (2)$$

$v_s \hat{=}$ Schallgeschwindigkeit in dem Festkörper

Hierbei wird die Debye-Temperatur Θ_D in folgender Substitution definiert:

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T} \Leftrightarrow \Theta_D = \frac{\hbar\omega}{k_B} = Tx.$$

Anschaulich beschreibt sie die Energie der Mode höchster Energie, die angeregt wird. Die Ableitung der Inneren Energie nach der Temperatur liefert die Wärmekapazität:

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2} dx.$$

Für große T resp. kleine x ergibt sich über die Näherung mit der Taylor-Entwicklung $\exp(x) \approx 1 + x$ wieder Gleichung (1):

$$C_V \approx 3Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 x_D^3 = 3Nk_B = 3R.$$

Für niedrige Temperaturen ($T \ll \Theta_D$) lässt sich das Integral in Gleichung (2) numerisch lösen und die Innere Energie beträgt dann:

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{\pi^4}{15} = \frac{3\pi^4}{5} Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3.$$

Daraus folgt das sogenannte T^3 -Gesetz der Wärmekapazität:

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \approx 234Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

2 Aufbau und Durchführung des Versuchs

2.1 Messaufbau

Der Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung 2 dargestellt. Der Aufbau befindet sich zur thermischen Isolation in einem Dewargefäß. Das Dewargefäß wird mit flüssigem Stickstoff gefüllt, um den darin Rezipienten zu kühlen, der darin liegt. Ein Rezipient ist eine evakierbare Kammer. Dieser ist mit einer Vakuumpumpe und mit einer Helium-Flasche verbunden. Im Rezipienten befindet sich ein Kupferzylinder, in dem sich wiederum die stabförmige Kupferprobe befindet. Beide Teile (Zylinder und Probe) sind mit je einer Heizspule umwickelt und können separat mit einem jeweiligen Heizstrom beheizt werden. Außen am Zylinder und zwischen Zylinder und Probe sind Pt-100-Messwiderstände angebracht. Diese Bezeichnung spezifiziert einen temperaturabhängigen Widerstand, der bei 0 K einen Widerstand von $R = 100 \Omega$ hat. Diese werden über angeschlossene Ohmmeter ausgelesen. Später wird aus dem Widerstand die in der Probe deponierte Energie berechnet.

Der Rezipient wird mit Helium gefüllt, um einerseits bei den verwendeten Temperaturen eine beständige Gasphase im Rezipienten zu gewährleisten. Durch die Arbeit mit flüssigem

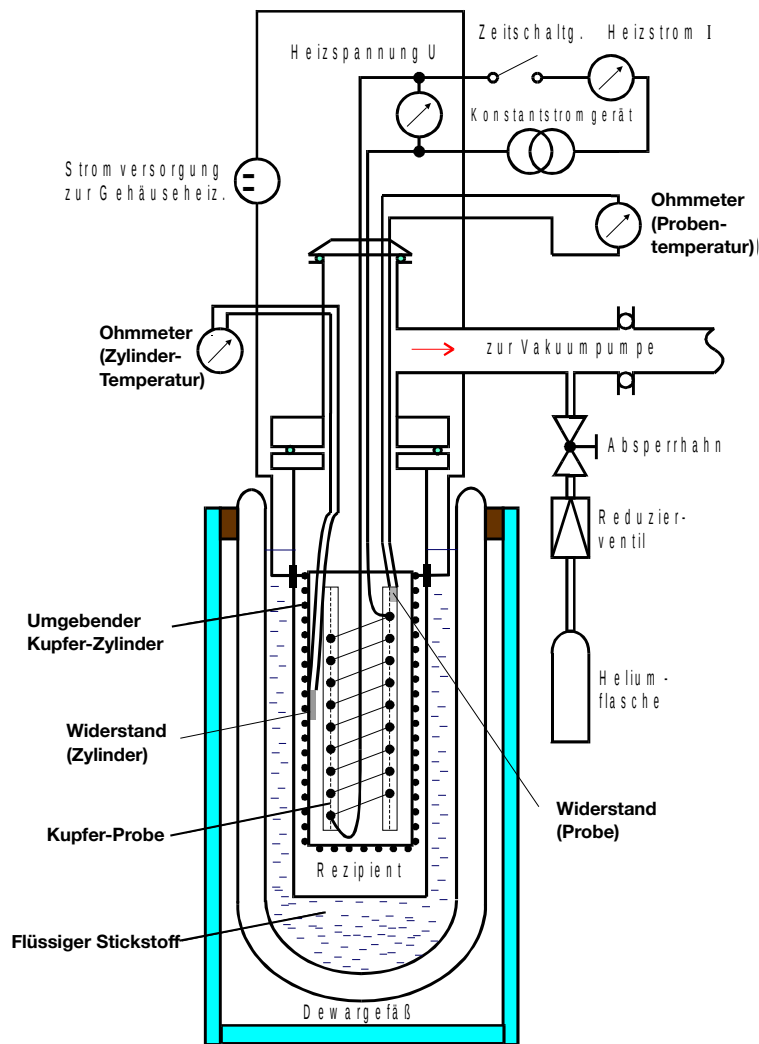


Abb. 2: Skizze des Versuchsaufbaus [2], modifiziert.

Stickstoff besteht bei einem Rezipienten voller Luft die Gefahr, dass der Luftsauerstoff hier kondensiert. Andererseits wird durch die Verwendung von Helium eine Vereisung des Kondensationswassers der Luft verhindert.

Die Energie, die der Kupferprobe zugeführt wird, soll vollständig zur Erwärmung dieser genutzt werden. Die Verluste durch Konvektion, Wärmestrahlung und Wärmeleitung werden durch verschiedene Komponenten des Aufbaus weitestgehend unterbunden. Konvektion wird durch das Evakuieren des Rezipienten verhindert. Der Energieverlust durch Wärmestrahlung wird durch den die Probe umgebenden Kupferzylinder minimiert. Da beide Teile aus dem gleichen Material bestehen, strahlen sie bei gleicher Temperatur im gleichen Maße Wärme ab. So wird ein möglicher Energieverlust der Probe durch Wärmestrahlung durch eine gleich große eingehende Wärmestrahlung vom Kupferzylinder

der ausgeglichen. Mit diesem Setting ist auch der Energieverlust durch Wärmeleitung beseitigt. Kupferprobe und -zylinder grenzen aneinander und werden mit den Heizspulen auf der gleichen Temperatur gehalten. Bei einem verschwindenden Temperaturgradienten verschwindet auch die Wärmeleitung im Material.

2.2 Vorgehen und Durchführung des Versuch

Vorbereitung Zunächst wird der Rezipient evakuiert. Anschließend wird der Rezipient mit Helium geflutet. Das Dewargefäß wird so weit wie möglich mit flüssigem Stickstoff bei ca. 80 K gefüllt. Die Ohmmeter für den Widerstand am Zylinder und an der Probe werden gestartet. Nun wird gewartet, bis die Widerstände der Probe und des Kupferzylinders im Gleichgewicht sind, was eine angegliche Temperatur der beiden Bauteile bedeutet. Zwischendurch wird der flüssige Stickstoff nachgefüllt. Sobald die Probe und der Zylinder einen gleichmäßigen Widerstand von $R \approx 20 \Omega$ haben, wird der Rezipient evakuiert. Nach einer weiteren kurzen Wartezeit werden die Heizströme und die Heizspannungen eingeschaltet.

Durchführung der Messung Die Messung funktioniert über das kontinuierliche Aufwärmen der Kupferelemente. Durch die Temperaturänderung ändert sich der Widerstand der PT-100-Widerstände, und die deponierte Energie im Material kann gemessen werden. Als Messdaten werden die Messdauer t , der Widerstandswert an der Probe R_i , der Widerstandswert an dem Zylinder R_a , die Heizspannung U_i und der Heizstrom I_i der Probe und Heizstrom des Zylinders I_a aufgenommen. Während der Messung werden die Heizspannung U_i und der Heizstrom I_i der Heizspule an der Probe nicht aktiv erhöht. Lediglich mit dem Heizstrom des Zylinders wird auf die Erwärmung des Aufbaus reagiert. Weist die Probe einen größeren Widerstandswert auf als der Zylinder, so wird der Zylinder verstärkt geheizt. Weist der Zylinder einen größeren Widerstandswert auf, so wird die Heizung des Zylinders gedrosselt. Die Messdaten werden bis zur Probentemperatur von $T \approx -50^\circ\text{C}$ alle 2:30 min notiert. Danach wird bis zum Erreichen der Raumtemperatur alle 5 min gemessen.

3 Auswertung

4 Diskussion

Literatur

- [1] R. Gross und A. Marx. Festkörperphysik. Bd. 3. Berlin/Boston: De Gruyter, 2018. Kap. 5 - Dynamik des Kristallgitters.
- [2] TU Dortmund. Versuchsanleitung V47. Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern.