

Nr. 47

Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern

Sara Krieg
sara.krieg@udo.edu

Marek Karzel
marek.karzel@udo.edu

Durchführung: 22.06.2020

Abgabe: 11.07.2020

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	3
1.1	Quantenmechanische Betrachtung	3
1.2	Einsteinmodell	4
1.3	Debye-Modell	4
2	Durchführung	5
3	Auswertung	7
3.1	Bestimmung von C_p und C_V	7
3.2	Experimentelle Bestimmung der Debye-Temperatur	7
3.3	Theoriewert der Debye-Temperatur	7
4	Diskussion	11
	Literatur	12

1 Theorie

Zweck des Versuchs ist die Bestimmung der Molwärme C_m kristalliner Festkörper in Abhängigkeit der Temperatur und mithilfe der Modelle nach Einstein oder Debye. Hier sollen die spezifische Wärmekapazitäten C_p und C_V von Kupfer und dessen materialspezifische Debye-Temperatur θ_D ermittelt werden.

Die Wärmekapazität definiert sich über die nötige Wärmemenge dQ , um einen Stoff um $dT = 1 \text{ K}$ zu erhöhen:

$$C = \frac{dQ}{dT} . \quad (1)$$

In Bezug zur Stoffmenge n oder Masse m ergeben sich die spezifischen Wärmekapazitäten

$$C_m = \frac{C}{n} = \frac{dQ}{dT \cdot n} \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] \quad (2)$$

$$c = \frac{C}{m} = \frac{dQ}{dT \cdot m} \left[\frac{\text{J}}{\text{K kg}} \right] . \quad (3)$$

Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik

$$dQ = dU - dW = dU + p dV \quad (4)$$

ergeben sich die Wärmekapazitäten C_p bei konstantem Druck und C_V bei konstantem Volumen zu

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

$$C_V = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad (6)$$

und unterscheiden sich quantitativ um

$$C_p - C_V = TV_0 \alpha^2 B \quad (7)$$

mit dem Volumenausdehnungskoeffizienten α und dem Bulkmodul B .

C_V lässt sich demnach aus dem gemessenen C_p , das um den Anteil der Volumenausdehnungsarbeit größer ist, bestimmen. Für hohe Temperaturen nähert sich C_p dem Dulong-Petit-Gesetz $C = 3Nk_B$ und für tiefe nimmt sie proportional zu T^3 ab.

1.1 Quantenmechanische Betrachtung

Bei der quantenmechanischen Betrachtung sind nur diskrete Eigenwerte $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$ erlaubt. Für $\hbar \omega \gg k_B T$ kann ein solcher Oszillator keine Energie aus dem Wärmebad aufnehmen und verbleibt im Grundzustand. Für tiefe Temperaturen geht C_V gegen 0. Damit ergibt sich die mittlere Freie Energie $\langle U \rangle$ zu

$$\langle U \rangle = U_G + 3N\hbar\omega (\langle n \rangle + 1/2) \quad (8)$$

mit der Energie U_G des statischen Gitters, der Teilchenanzahl N und dem Scharmittel

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} . \quad (9)$$

1.2 Einsteinmodell

Das Einstein-Modell gibt die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität C_V^E unter der Annahme für die Zustandsdichte, dass die $3N$ Eigenschwingungen dieselbe Einsteinfrequenz ω_E teilen, an und es ergibt sich die genäherte mittlere innere Energie

$$\langle U \rangle = 3N\hbar\omega_E \left(1/2 + \exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1 \right) . \quad (10)$$

Die Gitterenergie beträgt $U_G = 0$ und durch die Ableitung nach der Temperatur ergibt sich schließlich

$$C_V^E = 3Nk_B (\theta_E/T)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2} = \begin{cases} 3Nk_B (\theta_E/T)^2 \exp(-\theta_E/T), & T \ll \theta_E \\ 3Nk_B, & T \gg \theta_E \end{cases} \quad (11)$$

mit der spezifischen Einsteintemperatur $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$.

Das Modell eignet sich gut für hohe Temperaturen, in denen das Dulong-Petit-Gesetz gilt und optische Phononen bei der Schwingung dominieren, für tiefe Temperaturen hingegen ergibt sich nicht die erwartete T^3 -Abnahme. Dort dominieren die akustischen Phononen, die besser durch das Debye-Modell beschrieben werden können.

1.3 Debye-Modell

Im Debye-Modell werden für die Zustandsdichte folgende Annahmen vorgenommen:

1. Für tiefe Temperaturen können die optischen Phononen vernachlässigt und alle Phononenzweige durch drei Näherungen der Form $\omega = v \cdot k$ beschrieben werden
2. Der Debyewellenvektor k_D als Summe über $N = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{4}{3}\pi k_D^3$ Wellenvektoren ergibt sich zu $k_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}$. Dabei wird die Summe durch eine Integration über die erste Brillouinzone ersetzt.

Es ergeben sich die Zustandsdichte

$$D(\omega) = \frac{V k^2}{2\pi^2 v} \quad (12)$$

und die spezifische Wärmekapazität

$$C_V^E = 9Nk_B (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} Nk_B (T/\theta_D)^3, & T \ll \theta_D \\ 3Nk_B, & T \gg \theta_D \end{cases} \quad (13)$$

mit der materialspezifischen Debyetemperatur

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B} (6\pi^2 N/V)^{1/3} . \quad (14)$$

Durch diese sind die auftretenden Phononenfrequenzen aufgezeigt und sie teilt den Temperaturbereich der klassischen ($T > \theta_D$) von dem der quantenmechanischen Beschreibung ($T < \theta_D$). Für die Zustandssumme $Z(\omega)$ gilt die Bedingung [1]:

$$\int_0^{\omega_D} Z(\omega) d\omega = 3N . \quad (15)$$

2 Durchführung

Der Aufbau der Messapparatur ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

Zunächst wird der Rezipient evakuiert und danach bei Barometerdruck mit Helium gefüllt. Die Probe wird mithilfe flüssigen Stickstoffs etwa eine Stunde auf 80 K abgekühlt. Dieser Vorgang wird durch das gut wärmeleitende Helium unterstützt. Daraufhin wird die Vakuumpumpe eingeschaltet, um den Innendruck möglichst gering zu halten und mit dem Vakuum die Wärmekonvektion zu verhindern. Bei der anschließenden Messung wird der Probe über eine Heizwicklung Wärme zugeführt und in Temperaturabständen zwischen 7 K und 11 K, die über die temperaturabhängigen Widerstände von Pt-100-Widerständen gemessen werden, der Heizstrom I , die Heizspannung U und die Heizdauer t gemessen. Durch das Vakuum und das Halten des Gehäuses auf Stickstofftemperatur, werden Energieverluste durch Wärmeleitung, -Strahlung und Konvektion möglichst gering gehalten.

Für Pt-100-Widerstände gilt die Temperatur-Widerstands-Charakteristik [1]

$$T = 0.00134R^2 + 2.296R - 243.02 . \quad (16)$$

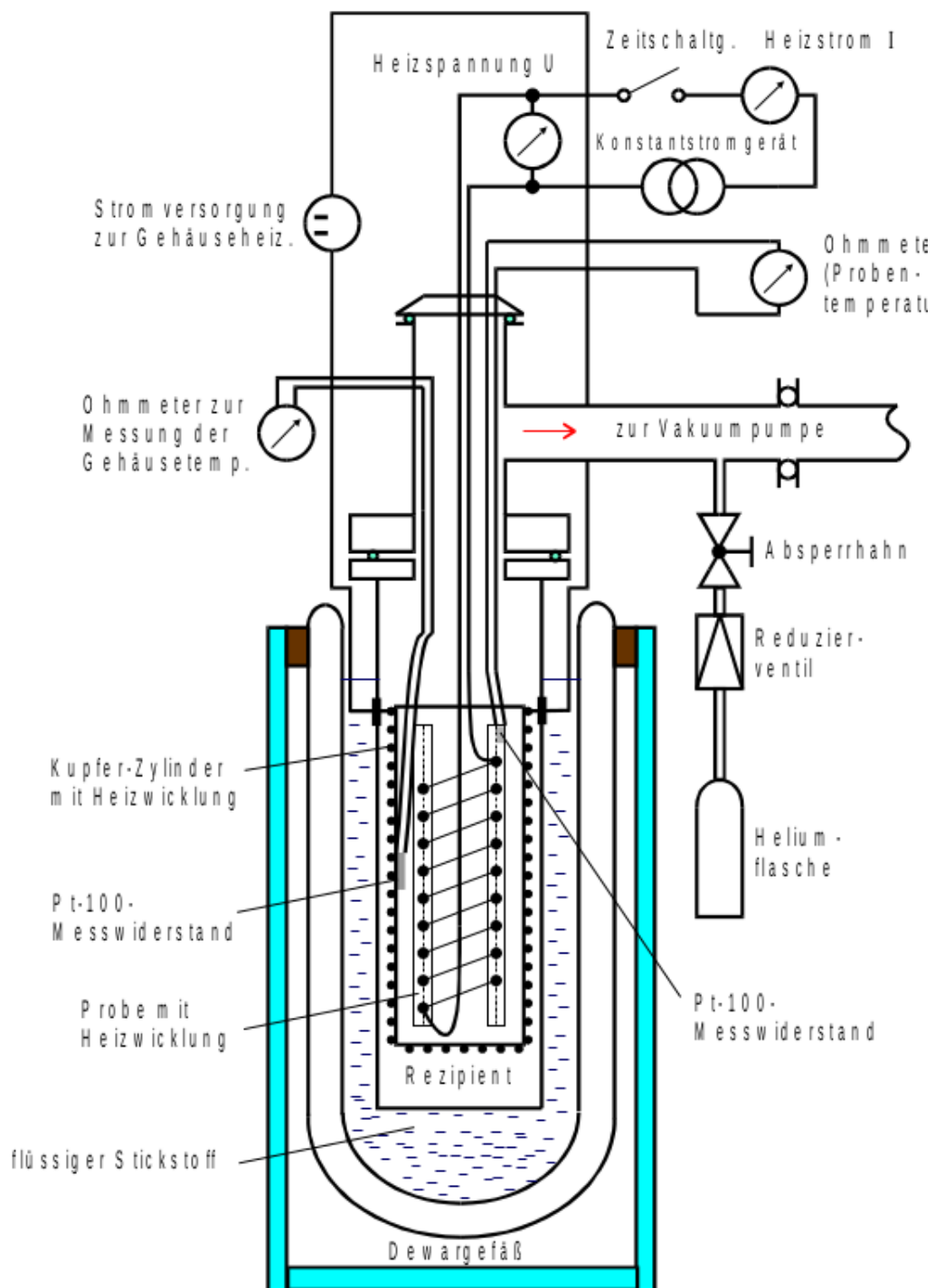


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Messapparatur [2].

3 Auswertung

Aus den Messwerten wird zunächst die Molwärme für konstanten Druck C_p errechnet. Anschließend wird diese in die Molwärme bei konstanten Volumen C_V umgerechnet. Aus den beiden Molwärmen wird die Debye-Temperatur θ_D bestimmt. Um diese vergleichen zu können, wird ein theoretischer Wert für θ_D berechnet.

3.1 Bestimmung von C_p und C_V

Um C_p zu bestimmen wird

$$C_p = \frac{UI\Delta t M}{\Delta T m}$$

verwendet. Dabei ist U die Heizspannung, I der Heizstrom, Δt das Heizintervall, $M = 63,5 \text{ g/mol}$ die molare Masse [1], ΔT die Temperaturerhöhung und $m = 342 \text{ g}$ [2] die Masse der Probe. Für Kupfer werden weiterhin die Dichte $\rho = 8,96 \text{ g/cm}^3$ [3] und der Kompressionsmodul $\kappa = 137,8 \text{ GPa}$ [1] angenommen.

Für C_p ergeben sich die Werte in Tabelle 1. Mithilfe von Gleichung (16) sind die Temperaturen umgerechnet worden.

Zur Umrechnung von C_p zu C_V wird die Gleichung (7) verwendet. Die Werte für α werden [2] entnommen und die Temperatur \bar{T} in jedem Intervall gemittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Anschließend werden die Ergebnisse für C_V gegen die gemittelte Temperatur \bar{T} in Abbildung 2 aufgetragen.

3.2 Experimentelle Bestimmung der Debye-Temperatur

Um die Debye-Temperatur θ_D zu bestimmen, werden die \bar{T} mit den entsprechenden Werten $\frac{\theta_D}{T}$ [2] multipliziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zu sehen.

Der Mittelwert aller bestimmten Debye-Temperaturen θ_D ergibt sich zu

$$\bar{\theta}_D = (1635 \pm 491) \text{ K.}$$

3.3 Theoriewert der Debye-Temperatur

Die Debye-Temperatur lässt sich mit (15) und (14) berechnen. Hierzu werden die Werte $v_{\text{long}} = 4,7 \text{ km/s}$ und $v_{\text{trans}} = 2,26 \text{ km/s}$ [2] verwendet. Daraus ergibt sich die Schallgeschwindigkeit zu

Tabelle 1: Messwerte zur Berechnung der Molwärme bei konstantem Druck C_p . Die Temperaturen wurden dabei aus (16) berechnet.

$T_{\text{Probe}} / \text{K}$	$T_{\text{Gehäuse}} / \text{K}$	U / V	I / mA	$\Delta t / \text{s}$	$C_p / \text{J mol/K}$
81,06	80,82	0,00	00,0	0	
81,76	88,13	$5,29 \pm 0,50$	$50,5 \pm 0,5$	76 ± 2	$0,59 \pm 0,06$
86,71	95,23	$5,34 \pm 0,50$	$50,9 \pm 0,5$	284 ± 2	$1,68 \pm 0,16$
91,92	102,12	$5,36 \pm 0,50$	$51,1 \pm 0,5$	176 ± 2	$0,88 \pm 0,08$
99,03	108,31	$5,39 \pm 0,50$	$51,3 \pm 0,5$	281 ± 2	$1,55 \pm 0,15$
106,17	116,19	$5,41 \pm 0,50$	$51,4 \pm 0,5$	269 ± 2	$1,38 \pm 0,13$
112,13	123,87	$5,42 \pm 0,50$	$51,5 \pm 0,5$	220 ± 2	$0,97 \pm 0,09$
119,55	131,34	$5,43 \pm 0,50$	$51,6 \pm 0,5$	278 ± 2	$1,23 \pm 0,11$
124,59	139,07	$5,44 \pm 0,50$	$51,6 \pm 0,5$	169 ± 2	$0,61 \pm 0,06$
133,51	147,31	$5,45 \pm 0,50$	$51,7 \pm 0,5$	274 ± 2	$1,04 \pm 0,10$
140,28	155,58	$5,46 \pm 0,50$	$51,7 \pm 0,5$	230 ± 2	$0,79 \pm 0,07$
148,28	163,89	$5,47 \pm 0,50$	$51,7 \pm 0,5$	228 ± 2	$0,77 \pm 0,07$
158,75	172,71	$5,47 \pm 0,50$	$51,8 \pm 0,5$	320 ± 2	$1,21 \pm 0,11$
167,07	180,59	$5,48 \pm 0,50$	$51,8 \pm 0,5$	233 ± 2	$0,91 \pm 0,08$
173,21	190,22	$5,50 \pm 0,50$	$51,8 \pm 0,5$	223 ± 2	$0,69 \pm 0,06$
179,11	200,40	$5,49 \pm 0,50$	$51,9 \pm 0,5$	147 ± 2	$0,37 \pm 0,03$
187,26	208,62	$5,49 \pm 0,50$	$51,9 \pm 0,5$	184 ± 2	$0,46 \pm 0,04$
197,17	217,37	$5,49 \pm 0,50$	$51,9 \pm 0,5$	240 ± 2	$0,63 \pm 0,06$
205,63	227,41	$5,50 \pm 0,50$	$51,9 \pm 0,5$	211 ± 2	$0,51 \pm 0,05$
213,87	238,51	$5,50 \pm 0,50$	$51,9 \pm 0,5$	175 ± 2	$0,38 \pm 0,03$
224,40	250,67	$5,50 \pm 0,50$	$51,9 \pm 0,5$	186 ± 2	$0,38 \pm 0,03$
233,46	258,81	$5,50 \pm 0,50$	$51,9 \pm 0,5$	166 ± 2	$0,35 \pm 0,03$
243,31	268,01	$5,50 \pm 0,50$	$51,9 \pm 0,5$	173 ± 2	$0,37 \pm 0,03$
251,18	275,95	$5,50 \pm 0,50$	$52,0 \pm 0,5$	131 ± 2	$0,28 \pm 0,03$
258,81	283,92	$5,49 \pm 0,50$	$52,0 \pm 0,5$	120 ± 2	$0,25 \pm 0,02$
272,10	292,95	$5,49 \pm 0,50$	$51,9 \pm 0,5$	208 ± 2	$0,53 \pm 0,03$
279,81	298,90	$5,49 \pm 0,50$	$52,0 \pm 0,5$	140 ± 2	$0,39 \pm 0,04$
290,37	308,77	$5,49 \pm 0,50$	$52,0 \pm 0,5$	202 ± 2	$0,58 \pm 0,05$

Tabelle 2: Berechnete Werte der Molwärme bei konstantem Volumen C_V .

\bar{T} / K	$\alpha / 1 \cdot 10^{-6} 1/\text{K}$	$C_p / \text{J mol/K}$	$C_V / \text{J mol/K}$
84,95	8,50	$0,59 \pm 0,06$	$0,54 \pm 0,06$
90,97	9,75	$1,68 \pm 0,16$	$1,61 \pm 0,16$
97,02	10,70	$0,88 \pm 0,08$	$0,78 \pm 0,08$
103,67	10,70	$1,55 \pm 0,15$	$1,45 \pm 0,15$
111,18	11,50	$1,38 \pm 0,13$	$1,25 \pm 0,13$
118,00	12,10	$0,97 \pm 0,09$	$0,82 \pm 0,09$
125,44	12,65	$1,23 \pm 0,11$	$1,05 \pm 0,11$
131,83	12,65	$0,61 \pm 0,06$	$0,42 \pm 0,05$
140,41	13,15	$1,04 \pm 0,10$	$0,82 \pm 0,10$
147,93	13,60	$0,79 \pm 0,07$	$0,55 \pm 0,07$
156,08	13,90	$0,77 \pm 0,07$	$0,50 \pm 0,07$
165,73	14,25	$1,21 \pm 0,11$	$0,91 \pm 0,11$
173,83	14,25	$0,91 \pm 0,08$	$0,60 \pm 0,08$
181,72	14,50	$0,69 \pm 0,06$	$0,36 \pm 0,06$
189,75	14,75	$0,37 \pm 0,03$	$0,00 \pm 0,03$
197,94	14,95	$0,46 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,04$
207,27	15,20	$0,63 \pm 0,06$	$0,21 \pm 0,06$
216,52	15,40	$0,51 \pm 0,05$	$0,06 \pm 0,05$
226,19	15,60	$0,38 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,03$
237,53	15,75	$0,38 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,03$
246,14	15,90	$0,35 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,03$
255,66	16,10	$0,37 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,03$
263,57	16,10	$0,28 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,03$
271,37	16,25	$0,25 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$
282,53	16,35	$0,53 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,05$
289,35	16,50	$0,39 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,04$
299,57	16,65	$0,58 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,05$

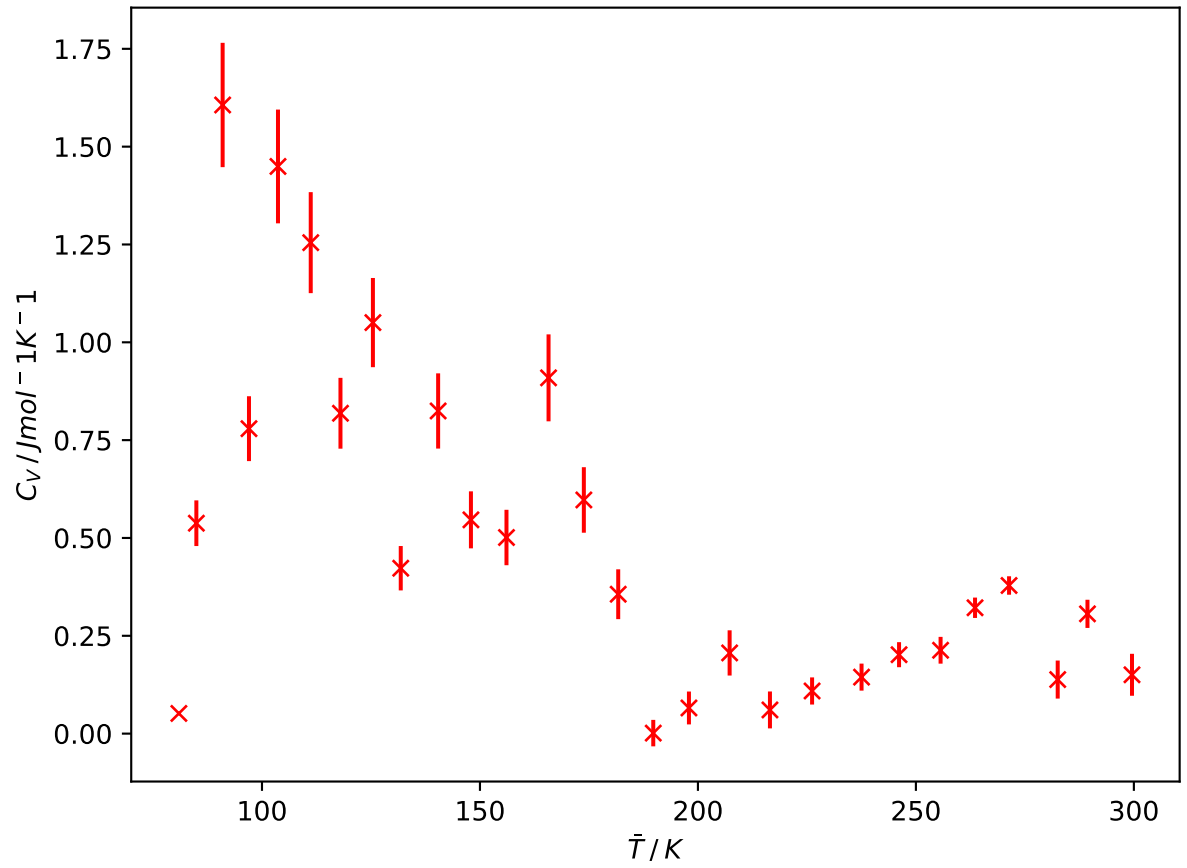


Abbildung 2: Molwärme C_V aufgetragen gegen die durchschnittliche Temperatur \bar{T} im jeweiligen Intervall.

Tabelle 3: Experimentell bestimmte Werte für die Debye-Temperatur θ_D .

\bar{T} / K	$\frac{\theta_D}{T}$	θ_D / K
80,94	15,8	1238,34
84,95	10,6	900,43
90,97	13,6	1237,23
97,02	11,0	1067,18
103,67	11,5	1192,20
111,18	13,3	1478,72
118,00	12,2	1439,63
125,44	16,2	2032,20
131,83	13,3	1753,34
140,41	15,2	2134,19
147,93	15,7	2322,48
156,08	12,9	2013,48
165,73	14,8	2452,86

$$\frac{1}{v_s^3} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{1}{v_i^3}$$

$$\rightarrow v_s = 2,54 \frac{\text{km}}{\text{s}}.$$

Das Volumen L^3 berechnet sich mit

$$L^3 = \frac{m}{\rho}$$

und die Teilchenzahl N mit

$$N = \frac{m}{M} \cdot N_A,$$

wodurch sich $w_D = 43,5 \text{ THz}$ und schließlich

$$\theta_{D,\text{theo.}} = 332,6 \text{ K}$$

ergibt.

4 Diskussion

Zunächst ist zu erwähnen, dass während der Messung ein großer Fehler gemacht wurde. Es wurde vergessen, das Helium abzupumpen. Dieses leitet Wärme sehr gut und sollte die Abkühlung beschleunigen. Dadurch, dass das Helium nicht abgepumpt worden ist, sind die Messwerte stark verfälscht und die resultierenden Werte für die Wärmekapazitäten

somit unbrauchbar.

Der Vergleich des Mittelwerts der experimentell ermittelten Debye-Temperatur $\bar{\theta}_D$ mit dem Theoriewert $\theta_{D,\text{theo.}}$ liefert mit

$$x = \frac{|\theta_{D,\text{theo.}} - \bar{\theta}_D|}{|\theta_{D,\text{theo.}}|} \cdot 100 \%$$

einen relativen Fehler 390 % was dem Vergessenen Abpumpen zu zuschreiben ist.

Literatur

- [1] Orson L. Anderson. *Thermodynamic Functions and Properties of MgO at High Compression and High Temperature*. 29. Juni 2019. URL: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.555873>.
- [2] TU Dortmund. *Versuch 47 - Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern*. 2020.
- [3] Yu.M. Poluektov. *The two-parameter Debye model*. 13. April 2020. URL: <http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=29&id=modify>.