

V47

Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern

Schokoladenporsche

Durchführung: 02.12.2019

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	3
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Klassische Betrachtung	4
2.2	Einbeziehung der Quantenmechanik	4
2.3	DEBYE-Näherung	4
2.4	Wärmetransport	5
3	Aufbau	6
4	Durchführung	7
5	Auswertung	8
5.1	Temperaturverlauf	8
5.2	Wärmekapazitäten	8
5.3	Debye-Temperatur	11
5.4	Betrachtung der Theorie	11
6	Diskussion	12
	Literatur	12
7	Tabellen	13

1 Motivation

Das Ziel dieses Versuches ist die Bestimmung der DEBYE-Temperatur θ_D in Kupfer, dem verwendeten Material. Dafür wird in der Theorie erstmal das klassische Modell zur Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität $C(T)$ diskutiert und dann auf das DEBYE-Modell eingegangen.

2 Theoretische Grundlagen

Die Theorie folgt der Beschreibung in [4].
Grundlegend ist die Wärmekapazität C definiert als

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

Damit nun unterschiedliche Materialien und Proben verglichen werden können, gibt es die molare Wärmekapazität

$$c^m \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot \text{mol}}. \quad (2)$$

Eine weitere Art ist die spezifische Wärmekapazität

$$c^{\text{mass}} \equiv \frac{C}{m} \quad (3)$$

$$c^{\text{vol}} \equiv \frac{C}{V}. \quad (4)$$

Die DEBYE-Näherung wird interessant für C_V und C_p . Diese folgen aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik

$$dQ = dU - dW = dU + p dV. \quad (5)$$

Die Indizes V und p geben an, welche Größe konstant ist

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

$$C_p \equiv \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p. \quad (7)$$

Ebenfalls aus der Thermodynamik folgt der Zusammenhang

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 \kappa V_0 T. \quad (8)$$

Es treten auf die Temperatur T , das Volumen V_0 , der Volumenausdehnungskoeffizient α_V^2 und die Kompressibilität κ .

2.1 Klassische Betrachtung

Wir wollen ein System aus N -Atomen betrachten, daraus folgen $3N$ Schwingungsmoden. Durch den Gleichverteilungssatz wird der mittleren kinetischen und potentiellen Energie jedes Atoms $1/2 k_B T$ zugeordnet. Die innere Energie ist somit

$$U = U_{\text{Gleichgewicht}} + 3Nk_B T. \quad (9)$$

Damit ergibt sich

$$C_V = 3Nk_B = 3r'N'k_B \quad (10)$$

mit den neuen Konstanten der Anzahl an Einheitszellen N' und r' der Anzahl an Atomen in einer Einheitszelle. Dieses ist das DULONG-PETIT-Gesetz.

2.2 Einbeziehung der Quantenmechanik

Werden die Schwingungen mit quantenmechanischen harmonischen Oszillatoren beschrieben, folgt die Wärmekapazität

$$C_V = \left. \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right|_V = \sum_{q,r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{qr}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{qr}}{k_B T}\right) - 1}. \quad (11)$$

Damit ergibt sich für hohe Temperaturen $k_B T \gg \hbar \omega_{qr}$

$$C_V = 3r'Nk_B \quad (12)$$

und für tiefe Temperaturen $k_B T \ll \hbar \omega_{qr}$

$$C_V = V \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar v_s} \right)^3. \quad (13)$$

2.3 Debye-Näherung

Zum Start der DEBYE-Näherung werden folgende Annahmen getroffen:

1. einatomige Basis: $r' = 1$
2. Betrachtung der drei akustischen Phononenzweige mit Dispersion $\omega_i = v_i q$
3. Die Summation über q wird zur Integration über die erste Brillouin-Zone. Dies kann in der Form einer Kugel mit Radius q_D geschehen.

Für den DEBYE-Wellenvektor q_D gilt

$$q_D = \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}}. \quad (14)$$

Die DEBYE-Temperatur θ_D wird als

$$\theta_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v_s}{k_B} \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}} \quad (15)$$

formuliert. In den Hoch- und Tieftemperaturgrenzfällen gilt

$$C_V^D = \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 & \text{für } T \ll \theta_D \\ 3N k_B & \text{für } T \gg \theta_D \end{cases} \quad (16)$$

2.4 Wärmetransport

Der Wärmetransport kann auf drei Arten erfolgen:

- Strahlung
- Konvektion
- Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit würde über die Probenhalterung erfolgen, dies kann minimiert werden, indem Materialien verwendet die schlecht leiten. Durch ein Vakuum wird der Wärmeverlust durch Konvektion minimiert. Die Strahlungsverluste werden dadurch kompensiert, dass das Gehäuse indem die Probe ist, auf der gleichen Temperatur gehalten wird.

3 Aufbau

Eine Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 1 zu sehen. Die Probe befindet sich im Inneren des Rezipienten. Sie ist mit einer Heizspirale umwickelt, als Energiezulieferer. Der Rezipient kann mit der Vakuumpumpe geleert und mit Helium gefüllt werden. Das Helium hat den Vorteil gegenüber Luft, dass es bei der Siedetemperatur von Stickstoff [77 K] gasförmig bleibt und nicht wie Luft kondensiert. Dies ist wichtig, da der Rezipient während der Messung in einem Dewargefäß, welches mit eben flüssigem Stickstoff gefüllt ist, ist.

Die Messung der Temperatur erfolgt mit zwei „Pt-100-Messwiderständen“, eines für die Probe, eins für das Gehäuse, abgelesen werden sie an zwei Ohmmetern.

Die Heizspule wird mit einem Konstantstromgerät versorgt, zusätzlich gibt es eine Gehäuseheizung.

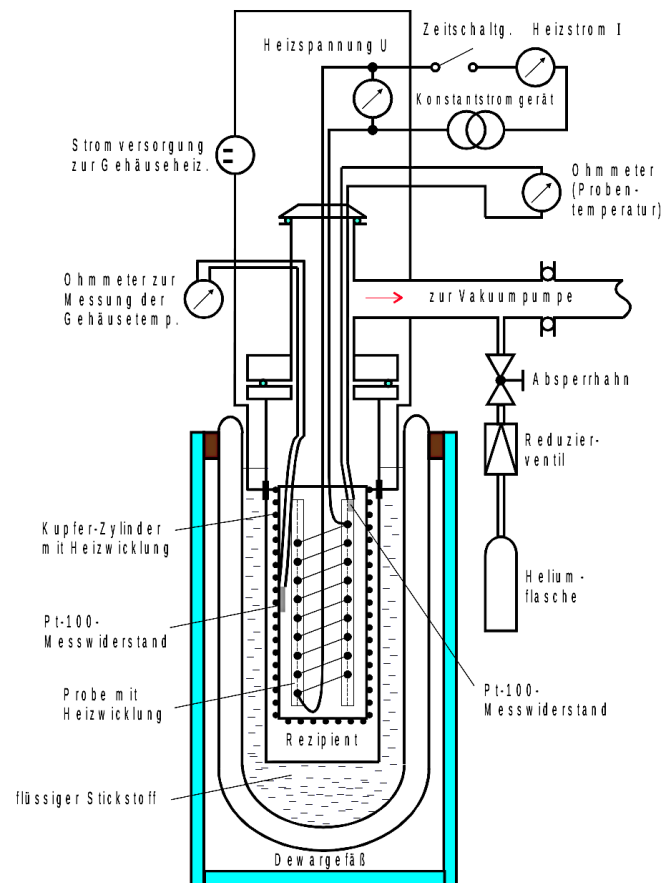


Abbildung 1: Skizze der Versuchsaapparatur, [3].

4 Durchführung

Zu Beginn der Messung wird der Rezipient evakuiert und anschließend mit Helium gefüllt. Dann wird das Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gefüllt und gewartet bis Gehäuse- und Probertemperatur bei ungefähr 80 K sind. Während des Einkühlvorgangs muss eventuell stickstoff nachgefüllt werden, zudem ist zu bemerken, dass die Probe langsamer kühler wird als das Gehäuse. Ist die Zieltemperatur erreicht, wird mit der Vakuumpumpe der Druck minimiert (bei uns hat die Druckmessung nicht funktioniert, sodass mit Erfahrungswerten der Laufzeiten gearbeitet wurde). In der eigentlichen Messung wird die Probe mit einem Strom von circa 165 mA bei einer Spannung von 17,64 V geheizt. Die Werte für das Gehäuse sind $I_G = 4 \text{ A}$ und $U_G = 5 \text{ V}$. Es muss darauf geachtet werden, dass der Temperaturunterschied nicht zu groß ist, $\Delta R \leq 1 \Omega$. Bis zu einem gemessenen Widerstand von 56Ω werden alle 150 s die Widerstände, Ströme und Spannungen notiert, danach alle 300 s. Die Ströme werden während der Messung verändert, wenn die Differenz der Temperaturen zu groß wird.

5 Auswertung

5.1 Temperaturverlauf

In Abbildung 2 ist der Temperaturverlauf während der Messung zu sehen, die Werte von Probe und Gehäuse liegen nahe zusammen, wie oben gefordert.

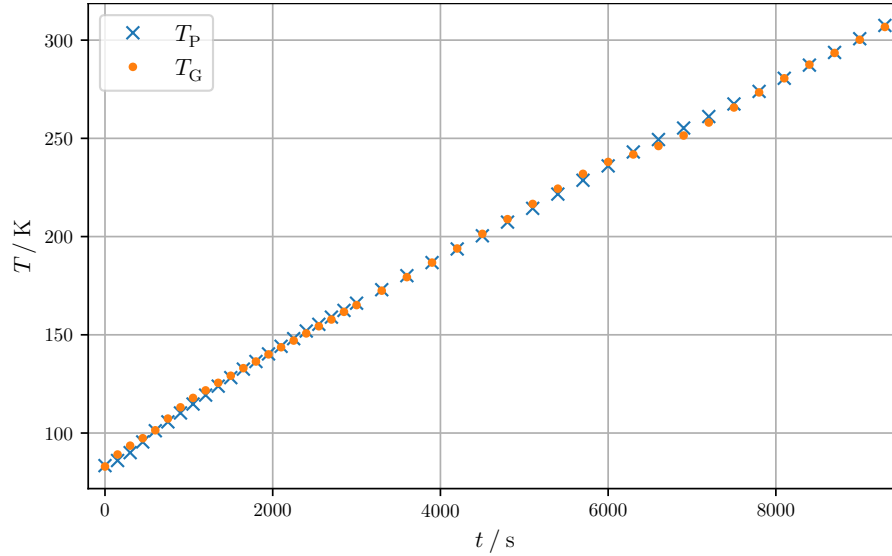


Abbildung 2: Temperaturverlauf der von Gehäuse und Probe während der Messung.

5.2 Wärmekapazitäten

Die Wärmekapazität C_P wird mit Gleichung (2) bestimmt. Abgebildet sind die Werte in Abbildung 3, die Werte stehen in Tabelle 2. Die Einzelwerte sind

$$M = 63,546 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad [5] \quad (17)$$

$$m = 342 \text{ g} \quad [3] \quad (18)$$

$$U_P = 17,64 \text{ V} \quad (19)$$

Für die Berechnung von C_V nach Gleichung (8) werden die Werte

$$\kappa = 140 \text{ GPa} \quad [1] \quad (20)$$

$$V_0 = \frac{\text{molare Masse}}{\text{Dichte}} = \frac{63.546 \cdot N_A}{8,92 \text{ g/cm}^3} \quad (21)$$

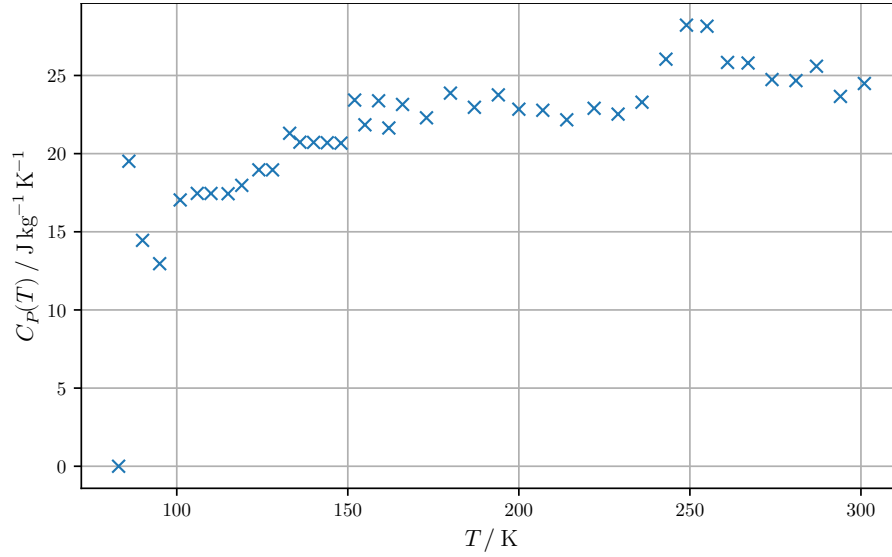


Abbildung 3: Abhängigkeit der C_P -Werte von der Temperatur.

verwendet. Für α werden die Werte aus der Anleitung [3] an

$$\alpha(T) = a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d \quad (22)$$

gefittet, es ergeben sich mit **scipy**

$$a = (1,35 \pm 0,12) \cdot 10^{-6} \quad (23)$$

$$b = (-0,95 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \quad (24)$$

$$c = 0,24 \pm 0,01 \quad (25)$$

$$d = -5,1 \pm 0,6. \quad (26)$$

Das Ergebnis ist in Abbildung 4 zu sehen.

Es folgen die C_V -Werte in Abbildung 5 und Tabelle 3.

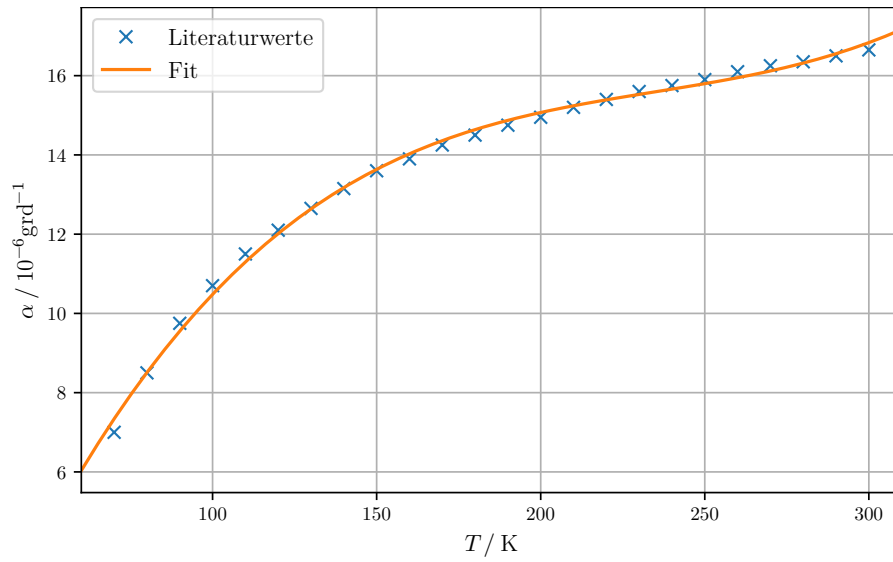


Abbildung 4: Fit an die gegebenen Werte des linearen Ausdehnungskoeffizientens für Kupfer.

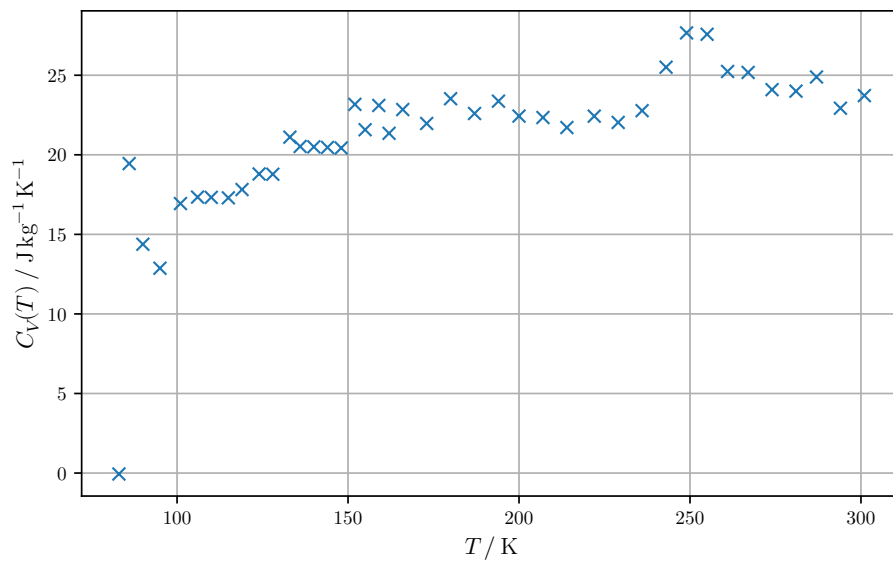


Abbildung 5: Abhängigkeit der C_V -Werte von der Temperatur.

5.3 Debye-Temperatur

In Tabelle 1 stehen die C_V mit den, nach der in der Anleitung gegebenen Tabelle, entsprechenden θ_D/T , sowie das Produkt dieser mit der jeweiligen Temperatur. Es ergibt sich eine mittlere DEBYE-Temperatur von

$$\theta_D = (280 \pm 10) \text{ K} . \quad (27)$$

5.4 Betrachtung der Theorie

Es soll

$$\int_0^{\omega_D} Z(\omega) \, d\omega \quad (28)$$

berechnet werden, um ω_D und θ_D zu bestimmen. Gegeben sind die Schallgeschwindigkeiten

$$v_{\text{long}} = 4,7 \frac{\text{km}}{\text{s}} \quad (29)$$

$$v_{\text{trans}} = 2,26 \frac{\text{km}}{\text{s}} . \quad (30)$$

Im DEBYE-Modell wird die spektrale Zustandsdichte $Z(\omega)$ genähert, mit der Forderung

- Phasengeschwindigkeit nicht abhängig von Frequenz und Ausbreitungsrichtung.

So müssen nur die Eigenfrequenzen abgezählt werden und es folgt

$$Z(\omega) \, d\omega = \frac{3L^2}{2\pi^2 v^3} \omega^2 \, d\omega \quad (31)$$

allerdings haben longitudinale und Transversale Wellen nicht unbedingt die gleiche Geschwindigkeit, sodass das Modell verbessert werden kann, zu

$$Z(\omega) \, d\omega = \frac{L^2}{2\pi^2} \omega^2 \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_{tr}^3} \right) d\omega . \quad (32)$$

Mit der Forderung (28) folgt

$$\omega_D^3 = \frac{18\pi^2 N_L}{L^3} \frac{1}{\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_{tr}^3}} = 8,21 \cdot 10^{40} \frac{1}{\text{s}^3} \quad (33)$$

$$\omega_D = 43,5 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{s}} \quad (34)$$

$$Z(\omega) \, d\omega = \frac{9N_L}{\omega_D^3} \omega^2 \, d\omega . \quad (35)$$

Setzt man dieses in die Integraldarstellung

$$C_V = \frac{d}{dT} \int_0^{\omega_D} Z(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (36)$$

ein, folgt mit den Abkürzungen

$$x := \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (37)$$

$$\frac{\theta_D}{T} := \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \quad (38)$$

$$C_{V,\text{DEBYE}} = 9R \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot \quad (39)$$

Aus der Integrationsgrenze können wir

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = 331,96 \text{ K} \quad (40)$$

bestimmen.

6 Diskussion

Während der Messung lagen die Temperaturen von Gehäuse und Probe in dem vorgegebenen Differenzbereich, wie in Abbildung 2 gut zu sehen ist. Außerdem wurde im vorgegebenen Rahmen geheizt.

Die Auffälligkeiten der Wärmekapazitäten C_P und C_V passen mit dem Verlauf der Temperaturkurve zusammen, so mussten teilweise, wie in den Messwerten zu sehen ist, die Ströme angepasst werden, was in der Temperaturkurve zu sehen ist und dann auch in den Plots von C_P 3 und C_V 5.

Bei der Bestimmung der DEBYE-Temperatur θ_D ist der Fehler dadurch gegeben, dass die bestimmten C_V Werte teilweise zwischen den Einträgen in der gegebenen Tabelle liegen und hier die Übertragung Ungenauigkeiten reinbringt.

Die DEBYE-Temperatur liegt nach [2] im Bereich 310–347 K. Das experimentelle Ergebnis liegt darunter, was an der Tabelle liegen kann, das berechnete in dem Intervall.

Literatur

- [1] Das Periodensystem online. 12. Dez. 2019. URL: <http://www.periodensystem-online.de/index.php?show=list&id=modify&prop=Kompressionsmodul&sel=oz&el=68>.

- [2] Debye-Temperature. 13. Dez. 2019. URL: http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/debye_temperature.html.
- [3] TU Dortmund. Versuchsanleitung V47. 2019. URL: <https://moodle.tu-dortmund.de/>.
- [4] Rudolf Gross und Achim Marx. Festkörperphysik. 3. Aufl. De Gruyter Berlin Boston, 2018.
- [5] Standards Atomic Weights. 12. Dez. 2019. URL: <https://www.ciaaw.org/atomic-weights.htm>.

7 Tabellen

Tabelle 1: Werte für θ_D/T nach Tabelle in [3].

T_P / K	$C_V / \text{J}/(\text{K mol})$	$\frac{\theta_D}{T}$	θ_D / K
86	19,447 36	2,3	197,8
90	14,378 68	3,5	315,0
95	12,872 39	3,9	370,5
101	16,935 11	2,9	292,9
106	17,342 15	2,8	296,8
110	17,324 70	2,8	308,0
115	17,296 04	2,8	322,0
119	17,816 83	2,7	321,3
124	18,796 25	2,5	310,0
128	18,778 87	2,5	320,0
133	21,107 65	1,85	246,1
136	20,524 11	2,0	272,0
140	20,500 41	2,0	280,0
144	20,464 01	2,0	288,0
148	20,427 62	2,0	296,0
152	23,170 57	1,2	182,4
155	21,576 36	1,75	271,2
159	23,101 99	1,25	198,8
162	21,350 28	1,8	291,6
166	22,844 13	1,35	224,1
173	21,968 54	1,6	276,8

Tabelle 2: Werte für die Berechnung von C_P .

I_P / mA	$\Delta T / \text{K}$	$C_P / \text{J}/(\text{K mol})$
0,0	2,594 73	0,000 00
159,4	4,016 42	19,511 99
160,1	5,446 30	14,452 45
150,2	5,698 21	12,959 35
156,7	4,522 03	17,036 76
160,9	4,531 71	17,456 05
161,2	4,541 38	17,451 34
161,4	4,551 06	17,435 85
166,7	4,560 73	17,970 20
167,0	4,329 62	18,963 51
167,3	4,338 30	18,959 55
167,4	3,863 56	21,301 98
163,2	3,870 42	20,730 71
163,4	3,877 28	20,719 38
163,5	3,884 14	20,695 44
163,6	3,891 00	20,671 59
162,5	3,410 25	23,427 10
162,6	3,659 67	21,843 90
162,7	3,421 14	23,381 33
161,6	3,671 33	21,640 62
161,7	6,869 28	23,146 24
161,8	7,136 77	22,292 51
161,8	6,664 84	23,871 02
161,9	6,932 32	22,964 15
162,0	6,704 63	23,758 65
162,0	6,973 59	22,842 34
162,0	6,994 60	22,773 72
163,8	7,266 56	22,164 96
163,9	7,037 37	22,900 78
167,5	7,310 86	22,528 30
167,7	7,080 15	23,290 17
167,9	6,339 31	26,042 96
167,8	5,846 96	28,219 12
167,8	5,861 14	28,150 87
167,8	6,386 89	25,833 59
168,0	6,403 64	25,796 73
168,0	6,677 55	24,738 55
168,0	6,695 67	24,671 61
168,0	6,455 23	25,590 56
168,2	6,990 46	23,659 33
168,1	6,750 02	24,487 52

Tabelle 3: Werte für die Berechnung von C_V .

α / grd^{-1}	T / K	$C_V / \text{J}/(\text{K mol})$
8,879 15	83,411 11	−0,059 01
9,151 02	86,005 84	19,447 36
9,555 86	90,022 26	14,378 68
10,074 65	95,468 56	12,872 39
10,581 53	101,166 77	16,935 11
10,958 64	105,688 81	17,342 15
11,315 06	110,220 52	17,324 70
11,651 40	114,761 90	17,296 04
11,968 29	119,312 96	17,816 83
12,266 38	123,873 69	18,796 25
12,532 01	128,203 31	18,778 87
12,781 91	132,541 61	21,107 65
12,991 28	136,405 17	20,524 11
13,189 07	140,275 59	20,500 41
13,375 68	144,152 87	20,464 01
13,551 53	148,037 01	20,427 62
13,717 04	151,928 01	23,170 57
13,853 70	155,338 27	21,576 36
13,992 01	158,997 94	23,101 99
14,113 85	162,419 08	21,350 28
14,236 96	166,090 41	22,844 13
14,447 41	172,959 69	21,968 54
14,640 99	180,096 46	23,524 58
14,801 28	186,761 30	22,596 98
14,949 65	193,693 61	23,370 18
15,077 86	200,398 25	22,433 50
15,197 91	207,371 84	22,343 89
15,307 43	214,366 44	21,714 21
15,412 65	221,633 00	22,428 31
15,509 13	228,670 37	22,034 71
15,606 77	235,981 23	22,774 37
15,701 77	243,061 38	25,505 19
15,789 59	249,400 70	27,661 14
15,874 75	255,247 66	27,573 63
15,965 81	261,108 80	25,236 30
16,073 43	267,495 69	25,176 56
16,192 20	273,899 32	24,094 10
16,329 92	280,576 87	24,000 18
16,484 65	287,272 53	24,890 02
16,651 86	293,727 76	22,928 44
16,855 47	300,718 22	23,720 83

v47 Molwärme von Kupfer

02.12.19

Zeit	Temperatur Widerstand Probe [Ω]	Gehäuse [Ω]	Strom Gehäuse [A]	Strom Probe [mA]
00:00	22,9	22,7	0	0
02:30	24,0 25,3	25,3 24,0	4	159,4
05:00	25,7	23,2	5	160,7
07:30	28,0	28,8	5	150,2
10:00	30,4	30,5	5	156,7
12:30	33,3	33,0	5	160,9
15:00	34,2	35,4	4	161,2
17:30	36,7	37,4	4	161,4
20:00	38,0	39,0	4	166,7
22:30	39,9	40,6	4	167,0
25:00	41,7	42,7	4	167,3
27:30	43,5	43,7	4	167,4
30:00	45,7	45,7	4	163,2
32:30	46,7	46,6	4	163,4
35:00	48,3	48,7	4	163,5
37:30	49,9	49,5	4	163,6
40:00	51,5	52,0	4 54 4,5 V	164,5 17,78 V
42:30	52,9	52,5	4	162,6
45:00	54,4	53,9	4	162,7
47:30	55,8	55,5	4 5 V	167,6 12,09 V
50:00	57,3	56,9	4	167,7
55:00	60,7	59,9	4 5,3	167,8 17,72
60:00	63,0	64,7	4 5,5	167,8
65:00	65,7	65,7	4 5,8	167,9
70:00	68,5	68,6	4 6,7	163,0
75:00	71,2	71,6	4	162,0
80:00	74,0	74,6	4 6,5	162,0
85:00	76,8	77,7	4	167,8 17,34 V
90:00	79,7	80,8	4 7 V	163,9 #
95:00	82,5	83,8	4 7,1	162,5 17,65
100:00	85,4	86,2	3,6 6 V	167,7
105:00	88,2	87,7	3,0	167,9
110:00	90,7	89,4	3,8 6,5 V	167,8
115:00	93,0	91,5	3,8	167,8
120:00	95,3	94,7	4 7,7	167,8
125:00	97,8	97,7	4 7,5	168,0
130:00	100,3	100,7	4	168,0
135:00	102,9	102,9	4	168,0
140:00	104,5	105,6	4 7 V	168,0
145:00	108,0	107,9	4	168,2
150:00	110,7	110,5	4	168,7
155:00	113,3	113,0	4 7,1 V	168,2

K.S.