

V47

# **Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern**

Ben W. Grobecker  
ben.grobecker@tu-dortmund.de

Sebastian Rüßmann  
sebastian.ruessmann@tu-dortmund.de

Durchführung: 11. Juli 2022

Abgabe: 14. Juli 2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Zielsetzung</b>	<b>3</b>
<b>2 Zielsetzung</b>	<b>3</b>
<b>3 Theorie</b>	<b>3</b>
3.1 Quantenmechanische Betrachtung . . . . .	4
3.2 Einsteinmodell . . . . .	4
3.3 Debye-Modell . . . . .	5
<b>4 Durchführung</b>	<b>5</b>
<b>5 Auswertung</b>	<b>7</b>
<b>6 Diskussion</b>	<b>7</b>
<b>Literatur</b>	<b>7</b>

## 1 Zielsetzung

## 2 Zielsetzung

Ziel dieses Versuches ist mithilfe der Modelle nach Einstein oder Deybe die Molwärme  $C_m$  kristalliner Festkörper mit Temperaturabhängigkeit zu bestimmen. Gezielt wird nach den spezifischen Wärmekapazitäten  $C_p$  und  $C_V$  von Kupfer, sowie dessen Deybe-Temperatur  $\theta_D$  gesucht.

## 3 Theorie

Die nötige Wärmemenge  $dQ$ , um einen Stoff um  $dT = 1 \text{ K}$  zu erhitzen wird als Wärmekapazität

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

definiert. Jedoch ist diese unmittelbar abhängig von der verwendeten Stoffmenge  $n$ . Demnach wird die Molwärme

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

hauptsächlich verwendet.

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

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

gibt Anschluss an die spezifischen Wärmekapazitäten  $C_p$  bei konstantem Druck und  $C_V$  bei konstantem Volumen:

$$C_p = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p \quad (4)$$

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

samt dem Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  und dem Bulkmodul  $\beta$  lässt durch die Korrekturformel

$$C_p - C_V = TV_0 \alpha^2 \beta \quad (6)$$

ihre Differenz berechnen.

Während einer Messreihe ist es häufig günstiger den Wert für  $C_p$  mit konstantem Druck aufzunehmen. Bei Temperaturerhöhungen ist ein deutlich ansteigender Druck nötig um die Proben auf einem konstantem Volumen zu halten. Somit bietet es sich, beispielsweise durch eine Vakuumpumpe, an unter konstantem Druck zu messen. Demnach ist jedoch zu beachten, dass auch ein Teil des Drucks in die Arbeit der Volumenausdehnung geht, welcher durch die Korrekturformel mit inbegriffen ist.

Im experimentelle Konsens besteht ein Verlauf der Wärmekapazität, der sich bei hohen Temperaturen dem Dulong-Petit-Gesetz  $C = 3Nk_B$  aneignet und bei tiefen Temperaturen proportional zu  $T^3$  abnimmt.

### 3.1 Quantenmechanische Betrachtung

Bei einer quantenmechanischen Betrachtung sind ausschließlich die Eigenwerte  $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$  des harmonischen Oszillators als Gitterschwingungen möglich. Demnach kann für  $\hbar\omega \gg k_B T$  keine Energie aus dem Wärmebad aufgenommen werden und das System verbleibt im Grundzustand. Bei tiefen Temperaturen verbleiben dort eine immer höhere Menge der Oszillatoren samt ihrer Eigenfrequenzen. Dadurch geht für  $T \rightarrow 0$  auch die spezifische Wärme gegen Null. Dieser Prozess wird auch als Ausfrieren der Schwingungsfreiheitsgrade betitelt.

Aus einem System von  $3N$  harmonischen Oszillatoren im Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur  $T$  ergibt sich die mittlere Freie Energie  $\langle U \rangle$  zu

$$\langle U \rangle = U_G + 3N\hbar\omega \left( \langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \quad (7)$$

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

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} . \quad (8)$$

Aus Gleichung 7 folgt

$$C_V = \left. \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right|_V = 3N \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} . \quad (9)$$

Damit ergibt sich für hohe Temperaturen  $k_B T \gg \hbar\omega$

$$C_V = 3Nk_B \quad (10)$$

und für tiefe Temperaturen  $k_B T \ll \hbar\omega$

$$C_V = V \frac{2\pi^2}{5} k_B \left( \frac{k_B T}{\hbar v_s} \right)^3 . \quad (11)$$

### 3.2 Einsteinmodell

Das Einstein-Modell trifft die Annahme, dass die  $3N$  Eigenschwingungen dieselbe Einsteinfrequenz  $\omega_E$  teilen. Unter Berücksichtigung der dazugehörigen Zustandsdichte

$$D(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E) \quad (12)$$

ergibt sich die genäherte mittlere innere Energie zu

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

Die Energie des statischen Gitters beträgt  $U_G = 0$ . Nach Gleichung 5 ist dadurch die spezifische Wärme gegeben als

$$C_V^E = 3Nk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right]^2} = \begin{cases} 3Nk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \exp\left(\frac{-\theta_E}{T}\right), & T \ll \theta_E \\ 3Nk_B, & T \gg \theta_E \end{cases} \quad (14)$$

samt ihrer Näherungen für hohe und tiefe Temperaturen und der spezifischen Einstein-temperatur  $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$ .

Dadurch, dass sich die, bei tiefen Temperaturen dominierenden, akustischen Phononen nicht mit einer derartigen Zustandsdichte beschreiben lassen, eignet sich das Modell lediglich für optische Phononen, die bei hohen Temperaturen dominieren. Dies ist in der Näherung bei tiefen Temperaturen deutlich zu erkennen, da sich beim Einstein-Modell kein typischer  $T^3$  Verlauf ableiten lässt. Dahingegen ist für hohe Temperaturen die Aneignung des Dulong-Petit-Gesetzes deutlich.

### 3.3 Debye-Modell

Das Debye-Modell nimmt im Rahmen der Zustandsdichte an:

1. Alle Phononenzweige können durch drei lineare Näherungen  $\omega = v_s \cdot k$  ausgedrückt werden, dadurch dass bei tiefen Temperaturen die optischen Phononen vernachlässigt 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, die durch ein Integral über die 1. Brillouin-Zone ersetzt wird, ergibt sich zu  $k_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$ .

Daraus folgt die Zustandsdichte

$$D(\omega) = \frac{V k^2}{2\pi^2 v} \quad (15)$$

und die spezifische Wärmekapazität

$$C_V^E = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3, & T \ll \theta_E \\ 3Nk_B, & T \gg \theta_E \end{cases} \quad (16)$$

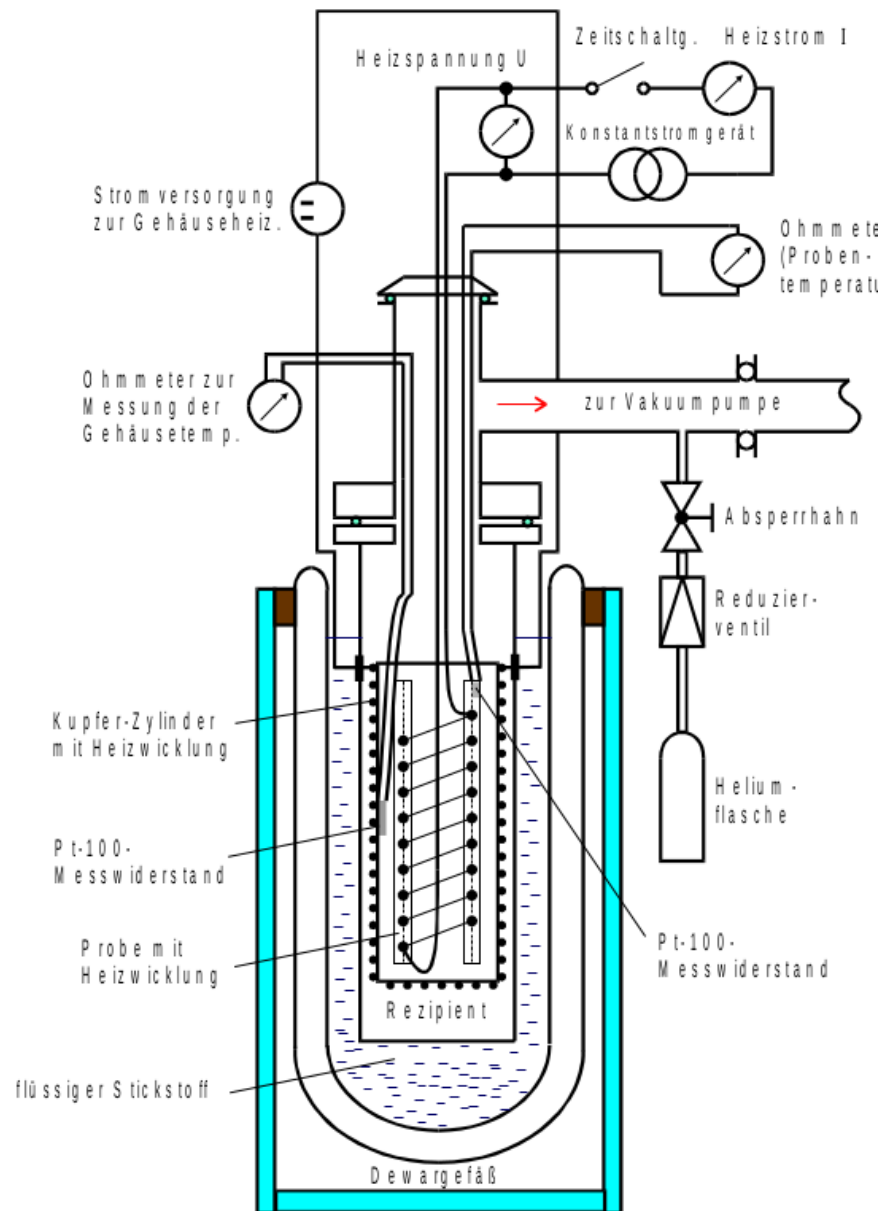
durch eine Substitution von  $x = \hbar v_s q / k_B T$  mit der materialspezifischen Debyetemperatur

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B} \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (17)$$

## 4 Durchführung

Der schematische Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung 1 dargestellt.

Zu Beginn wird der Rezipient evakuiert und anschließend bei Barometerdruck mit Helium gefüllt. Daraufhin wird das Dewargefäß, in dem sich der Rezipient befindet, mit flüssigem Stickstoff gefüllt um die Kupferprobe auf 80 K abzukühlen. Obwohl Helium ein schlechterer Wärmeleiter als Luft ist, kommt es hier zum Einsatz um eine Verunreinigung durch frierendes Wasser im Rezipienten zu verhindern. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wird jedoch wieder die Vakuumpumpe eingeschaltet, bis die Pumpleistung gleich der Leckrate ist und ein möglichst niedriger gleichbleibender Druck herrscht. Dies ist neben der Notwendigkeit zur Messung von  $C_p$  auch von Nutzen um



**Abbildung 1:** Schematischer Aufbau der Messapparatur [1].

Wärmekonvektion zu verhindern. Während der Messung wird der Probe durch eine Heizwicklung einer Gleichstromquelle Wärme zugeführt. Um weitere unvorteilhafte Abgänge der eingegangenen Heizleistung zu verhindern wird ein Kupferzylinder, der die Probe umschließt, gleichermaßen durch eine zweite Gleichstromquelle erhitzt um potentieller Wärmestrahlung entgegenzuwirken. Der dritte mögliche Verlust, die Wärmeleitung, wird durch eine möglichst geringe Fläche seitens der Aufhängung im Rezipienten minimiert.

Gemessen werden die Temperaturen  $T$  der Probe sowie des Zylinders, die Heizspannung  $U$  und der Heizstrom  $I$  der Proben-Heizwicklung und die abgelaufene Zeit  $t$ . Die Messung gilt als abgeschlossen, falls eine Proben temperatur von etwa 300 K erreicht wurde. Möglichst sollten die Temperaturabstände gleichmäßig 10 K betragen. Die Temperatur wird jeweils durch eine Messung über ein digitales Ohmmeter eines Pt-100 Widerstandes  $R$  aufgenommen. Dessen Temperaturzusammenhang lautet:

$$T = 0.00134R^2 + 2.296R - 243.02 . \quad (18)$$

## 5 Auswertung

## 6 Diskussion

### Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung V47 Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern*. 2022.
- [2] John D. Hunter. „Matplotlib: A 2D Graphics Environment“. Version 1.4.3. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 90–95. URL: <http://matplotlib.org/>.
- [3] Eric Jones, Travis E. Oliphant, Pearu Peterson u. a. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. Version 0.16.0. URL: <http://www.scipy.org/>.
- [4] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [5] Travis E. Oliphant. „NumPy: Python for Scientific Computing“. Version 1.9.2. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 10–20. URL: <http://www.numpy.org/>.