

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: 7. September 2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Zielsetzung	3
3 Theorie	3
3.1 Quantenmechanische Betrachtung	4
3.2 Einsteinmodell	4
3.3 Debye-Modell	5
4 Durchführung	5
5 Auswertung	7
6 Messung der Molwärme	7
6.1 Bestimmung der Debye-Temperatur	7
7 Diskussion	12
Literatur	12

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 θ_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 α und dem Bulkmodul β 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 $k_B T \gg \hbar \omega$

$$C_V = 3N k_B \quad (10)$$

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 ω_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

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

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

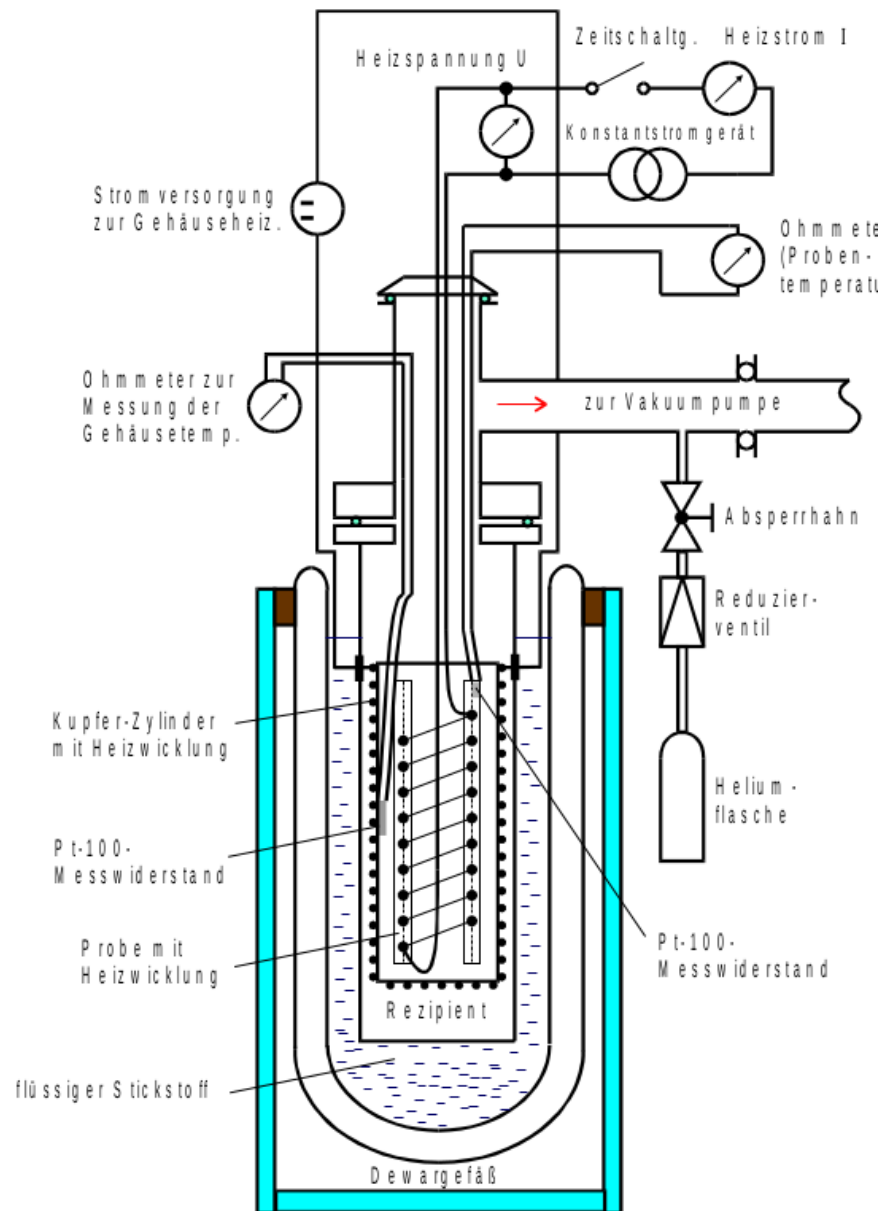


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Messapparatur [1].

Wärme konvektion 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 Messung der Molwärme

Die Molwärme C_V bei konstantem Volumen experimentell zu bestimmen, gestaltet sich aufgrund der dadurch auftretenden hohen Drücke schwierig. Daher wird zuerst C_p bei konstantem Druck bestimmt und anschließend wird durch den Zusammenhang in Gleichung 6 C_V bestimmt. Mit der zugeführten Energie

$$E = U \cdot I \cdot \Delta t,$$

lässt sich die Volumenabhängige Molwärme C_p bestimmen

$$C_p = \frac{M}{m} \cdot \frac{E}{\Delta T}.$$

Dabei bezeichnet U die gemessene Spannung, I die Stromstärke, Δt das Zeitintervall zwischen zwei Messungen, ΔT den temperaturunterschied, M die molare Masse der Probe und m die Probenmasse. Die Werte sind in Tabelle (1) dargestellt.

Mit dem Linearen Ausdehnungskoeffizienten α aus [1] wird C_V berechnet. Die Werte für den Temperaturabhängigen Ausdehnungskoeffizienten sind mit Ausgleichsgerade in Abbildung 2 dargestellt. Daraus ergibt sich mit der Korrekturformel 6, die in Abbildung 3 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Molwärme.

6.1 Bestimmung der Debye-Temperatur

Um die Debey-Temperatur θ_D zu bestimmen wird die Tabelle 4 verwendet werden. Diese sind in Tabelle 2 dargestellt. Es ergibt sich ein Mittelwert von

$$\frac{\theta_D}{T} \cdot T = 443.08K$$

Tabelle 1: Die aufgenommene Wärmemenge und C_V berechnet mit den Messwerten für Strom, Spannung, Zeit und Temperatur.

U/V	I/mA	$\Delta t/s$	ΔT K	E/J	C_p
16	150	0	0	0	0
15.85	151.3	321	10.1	771	14.1
15.99	152.3	353	10.2	848	15.5
16.07	152.9	406	10	989	18.3
16.13	153.3	388	10	953	17.6
16.17	153.5	410	9.8	1014	19.0
16.21	153.8	459	10.1	1050	20.9
16.24	153.9	421	9.7	1108	20.0
16.26	154.1	443	10	1181	20.5
16.28	154.2	471	10	1186	21.8
16.29	154.3	472	9.8	1382	22.4
16.30	154.4	550	10.1	1047	25.3
16.31	154.5	416	9.9	1094	19.6
16.32	154.5	434	9.9	1346	20.3
16.32	154.5	534	10	1055	25
16.32	154.6	418	10	1027	19.5
16.32	154.7	407	9.8	1243	19.4
16.32	154.6	492	9.8	2687	23.3
16.32	154.7	1065	9.9	199	50.2
16.32	154.6	79	10.2	1071	3.6
16.31	154.7	424	10.2	1309	19.4
16.31	154.7	519	9.8	358	24.8
16.31	154.8	142	10.1	1123	6.5

Aus der Forderung

$$\int_0^{\omega_D} Z(\omega) d\omega = 3N_L \quad (19)$$

kann die Debye-Temperatur für ein gegebenes Material auch bestimmt werden. Dazu wird das Integral über die Verteilungsfunktion

$$Z(\omega) d\omega = \frac{L^3}{2\pi^2} \omega^2 \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) d\omega. \quad (20)$$

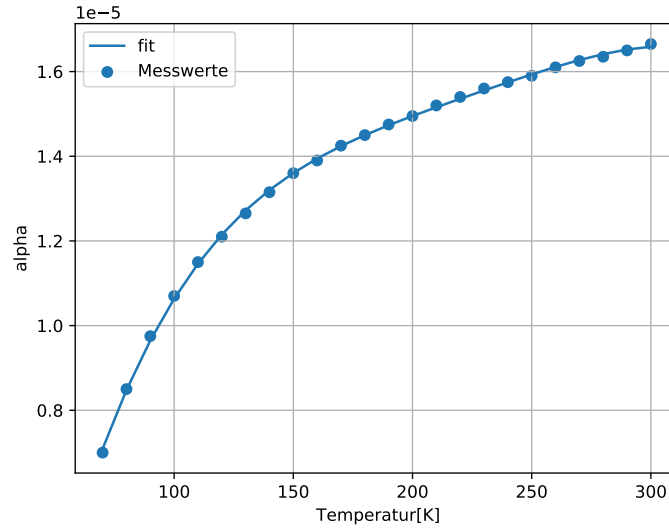


Abbildung 2: Fit für den linearen Ausdehnungskoeffizienten

ausgeführt:

$$\int_0^{\omega_D} \frac{L^3}{2\pi^2} \omega^2 \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_{tr}^3} \right) d\omega \stackrel{!}{=} 3N_L$$

$$\frac{L^3}{6\pi^2} \omega_D^3 \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_{tr}^3} \right) = 3N_L$$

$$\left[\frac{18\pi^2 N_L}{L^3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_{tr}^3} \right)^{-1} \right]^{\frac{1}{3}} = \omega_D.$$

Die Größe L ist die Länge der Probe, welche nicht gegeben ist. Diese kann aber mittels einer Umrechnung der Loschmidtschen Zahl N_L eliminiert werden. Es ergibt sich:

$$L^3 = V = \frac{m}{\rho_{Cu}} \quad N_L = N_A \frac{m}{M}$$

$$\Rightarrow \frac{N_L}{L^3} = N_A \frac{\rho_{Cu}}{M}.$$

Dabei ist N_A die Avogadrokonstante. Mit den Werten $m = 342$ g, $v_l = 4,7$ km/s und $v_{tr} = 2,26$ km/s kann über

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{18\pi^2 \rho_{Cu} N_A}{M} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_{tr}^3} \right)^{-1} \right]^{\frac{1}{3}} = 331,991 \text{ K}$$

bestimmt werden. Dabei sind k_B die Boltzmannkonstante und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum.

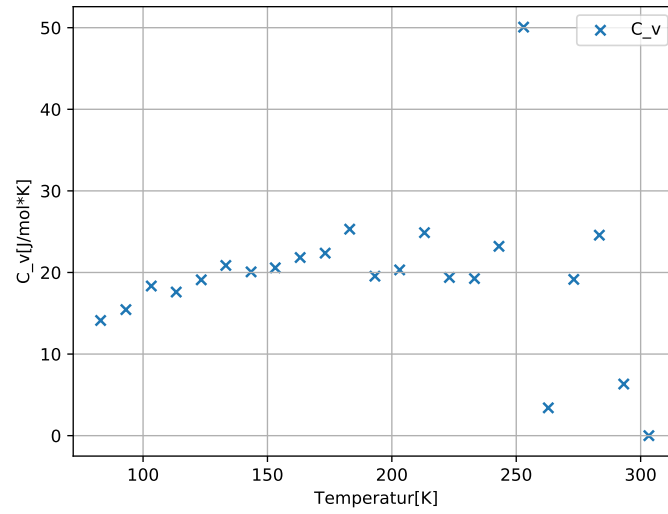


Abbildung 3: Die Molwärme in Abhängigkeit von der Temperatur

θ_D/T	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	24,9430	24,9310	24,8930	24,8310	24,7450	24,6340	24,5000	24,3430	24,1630	23,9610
1	23,7390	23,4970	23,2360	22,9560	22,6600	22,3480	22,0210	21,6800	21,3270	20,9630
2	20,5880	20,2050	19,8140	19,4160	19,0120	18,6040	18,1920	17,7780	17,3630	16,9470
3	16,5310	16,1170	15,7040	15,2940	14,8870	14,4840	14,0860	13,6930	13,3050	12,9230
4	12,5480	12,1790	11,8170	11,4620	11,1150	10,7750	10,4440	10,1190	9,8030	9,4950
5	9,1950	8,9030	8,6190	8,3420	8,0740	7,8140	7,5610	7,3160	7,0780	6,8480
6	6,6250	6,4090	6,2000	5,9980	5,8030	5,6140	5,4310	5,2550	5,0840	4,9195
7	4,7606	4,6071	4,4590	4,3160	4,1781	4,0450	3,9166	3,7927	3,6732	3,5580
8	3,4468	3,3396	3,2362	3,1365	3,0403	2,9476	2,8581	2,7718	2,6886	2,6083
9	2,5309	2,4562	2,3841	2,3146	2,2475	2,1828	2,1203	2,0599	2,0017	1,9455
10	1,8912	1,8388	1,7882	1,7393	1,6920	1,6464	1,6022	1,5596	1,5184	1,4785
11	1,4400	1,4027	1,3667	1,3318	1,2980	1,2654	1,2337	1,2031	1,1735	1,1448
12	1,1170	1,0900	1,0639	1,0386	1,0141	0,9903	0,9672	0,9449	0,9232	0,9021
13	0,8817	0,8618	0,8426	0,8239	0,8058	0,7881	0,7710	0,7544	0,7382	0,7225
14	0,7072	0,6923	0,6779	0,6638	0,6502	0,6368	0,6239	0,6113	0,5990	0,5871
15	0,5755	0,5641	0,5531	0,5424	0,5319	0,5210	0,5117	0,5020	0,4926	0,4834

Abbildung 4: Werte der Debye-Funktion.

Tabelle 2: Die aufgenommene Wärmemenge und C_V berechnet mit den Messwerten für Strom, Spannung, Zeit und Temperatur.

T/K	C_V	$\frac{\theta_D}{T}$	θ_D
82.9	14.1	3.6	298.4
93	15.4	3.3	306.9
103.3	18.3	2.6	268.5
113.3	17.6	2.7	305.9
123.4	19	2.4	296.1
133.2	20.8	1.9	253
143.4	20.0	2.1	301.1
153.1	20.5	2.0	306.2
163.1	21.8	1.7	277.2
173.2	22.3	1.5	259.8
183.0	25.3	0	0
193.2	19.5	2.3	444.3
203.1	20.3	2.1	426.5
213.1	24.9	0	0
223.1	19.3	2.3	513.1
233.2	19.2	2.4	559.6
243	23.2	1.2	291.6
252.9	50	0	0
262.9	3.4	8.0	2103.2
173.1	19.1	2.4	415.44
283.4	24.6	0.5	151.7
293.2	6.32	6.2	1817.84

7 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/>.