

# Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern

## 1. Einleitung

In diesem Versuch werden verschiedene Modelle zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Molwärme kristalliner Festkörper vorgestellt und mit der Realität verglichen. Anhand der Literaturangaben sollen Sie sich konkret in das klassische, das Einstein- und das Debye-Modell für die Wärmekapazität einarbeiten. Desweiteren wird die Apparatur beschrieben, die es gestattet, die Molwärme einer homogenen Metallprobe in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen. Die Ergebnisse sollen dazu benutzt werden, um eine materialspezifische Größe - die sogenannte Debye-Temperatur  $\theta_D$  - zu bestimmen. Das so erhaltene  $\theta_D$  soll schließlich mit Literaturwerten verglichen werden.

## 2. Literaturangaben und Leitfragen

Die Fragestellung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von Festkörpern wird in jedem einführenden Buch zur Festkörperphysik detailliert diskutiert. Besonders verständlich und empfehlenswert ist die Darstellung im Buch Rudolf Gross, Achim Marx, „Festkörperphysik“ (Reihe de Gruyter Studium), online im Uninetz verfügbar unter: <https://www.degruyter.com/viewbooktoc/product/495417>.

Für die erfolgreiche Bearbeitung des Versuchs ist eine Einarbeitung in die Thematik anhand von Literatur nötig. Lesen Sie insbesondere die Seiten 213-230 im Kap.6 des Buches Gross/Marx (oder entsprechende Inhalte in einem anderen Buch zur Festkörperphysik). Zusätzliche Informationen finden Sie im Kap. 6.1.7. (Seite 231-233), wo Analogien zum Elektromagnetismus, beispielsweise dem Stefan-Boltzmann-Gesetz erörtert werden. Für den in Metallen relevanten zusätzlichen Beitrag der Wärmekapazität der quasi-freien Elektronen verweisen wir auf Kap. 7.2 (Seiten 274-278) dieses Buchs.

Nach Einarbeitung in die Literatur sollten Sie folgende Leitfragen beantworten können:

- wie ist die Wärmekapazität eines Festkörpers definiert?
- warum unterscheidet sich die Wärmekapazität je nachdem, ob der Druck oder das Volumen konstant gehalten wird? Warum ist der Unterschied zwischen diesen Wärmekapazitäten im Festkörper relativ klein, im idealen Gas hingegen sehr ausgeprägt?
- was ist die klassische Erwartung an die Molwärme von Kupfer? Wie entsteht die effektive Zahl von 6 Freiheitsgraden pro Atom?
- was beinhaltet das Einstein-Modell für die Molwärme eines Festkörpers? Welche Temperaturabhängigkeit sagt das Modell für die Wärmekapazität vorher? Expecten Sie

(in Anbetracht realistischer Phonon-Dispersionen im Festkörper) eine gute Modellierung mit Hilfe des Einstein-Modells?

- wie sieht schematisch die Phonon-Dispersion eines Festkörpers mit einatomiger Basis aus? Wie können Sie daraus die Schallgeschwindigkeit ermitteln?
- was beinhaltet das Debye-Modell für die Molwärme eines Festkörpers? Welche Temperaturabhängigkeit sagt das Modell für die Wärmekapazität vorher?
- wie korrigiert man quantitativ den Unterschied zwischen der experimentell gemessenen Wärmekapazität bei konstantem Druck und die theoretisch modellierten Wärmekapazität bei konstantem Volumen?

### 3. Aufgabe

- a) Man messe die Molwärme  $C_p$  von Kupfer in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von ca 80 bis 300 K.
- b) Man errechne daraus  $C_v$  mit Hilfe der Korrekturformel

$$C_p - C_v = 9\alpha^2 \kappa V_0 T$$

( $\alpha$  = linearer Ausdehnungskoeffizient,  $\kappa$  = Kompressionsmodul,  $V_0$  = Molvolumen)

und trage diese Größen in einem linearen Diagramm gegen T auf. Die Werte für  $\alpha$  entnehme man der Tabelle 2.

- c) Man versuche die gemessenen ( $C_v, T$ )-Wertepaare durch Wahl einer geeigneten Debye-Temperatur  $\theta_D$  in der universellen Debye-Kurve  $C_v = f\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ , welche in Tabelle 1 tabelliert ist, anzupassen. Man berücksichtige hierfür nur Messwerte bis  $T_{\max} = 170$  K. Welchen Wert für  $\theta_D$  erhält man?
- d) Man berechne  $\omega_D$  und  $\theta_D$  für Kupfer aus der Forderung

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

und vergleiche das Ergebnis mit dem aus c) erhaltenen Wert ( $v_{\text{long}} = 4,7$  km/s;  $v_{\text{trans}} = 2,26$  km/s).

Arbeitsanleitung für die Tabelle zur Ermittlung von  $\theta_D$ : die Tabelle soll Ihnen die Umrechnung von experimentell beobachteten Wärmekapazitäten in Werte für  $\theta_D/T$  erleichtern. Beispiel: falls Sie  $C_v = 9,998$  J/(mol K) ermitteln (rot markiertes Feld), ist der entsprechende Wert  $\theta_D/T = 6,3$ , d.h. die linke Spalte gibt die Ziffer vor dem Komma, die Zeilenposition die erste Nachkommastelle an.

$\theta_D/T$	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

Tabelle 1: Zahlenwerte der Debye-Funktion für  $R = 8,31439 \text{ J/(Mol grad)}$ . Molwärme  $C_V$  in  $\text{J/(Mol grad)}$

T [K]	70	80	90	100	110	120	130	140
$\alpha [10^{-6} \text{ grad}^{-1}]$	7,00	8,50	9,75	10,70	11,50	12,10	12,65	13,15
T [K]	150	160	170	180	190	200	210	220
$\alpha [10^{-6} \text{ grad}^{-1}]$	13,60	13,90	14,25	14,50	14,75	14,95	15,20	15,40
T [K]	230	240	250	260	270	280	290	300
$\alpha [10^{-6} \text{ grad}^{-1}]$	15,60	15,75	15,90	16,10	16,25	16,35	16,50	16,65

Tabelle 2: Linearer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  von Kupfer in Abhängigkeit von der Temperatur

#### 4. Hinweise zum Experiment:

Die Messung wird mit der in Abb.1 skizzierten Apparatur durchgeführt. Man evakuiert zunächst den Rezipienten, füllt ihn dann mit Helium bei Barometerdruck und kühlt ihn bis auf ca. 80 K ab, indem man das den Rezipienten umgebende Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff füllt. Wenn nach ca. 1 h die Endtemperatur erreicht ist, schaltet man die Vakuumpumpe wieder ein und verringert den Innendruck auf einen möglichst niedrigen Wert. Eine merkliche Druckverringerung kann man erreichen, wenn man das Rezipientengehäuse ständig auf Stickstofftemperatur hält.

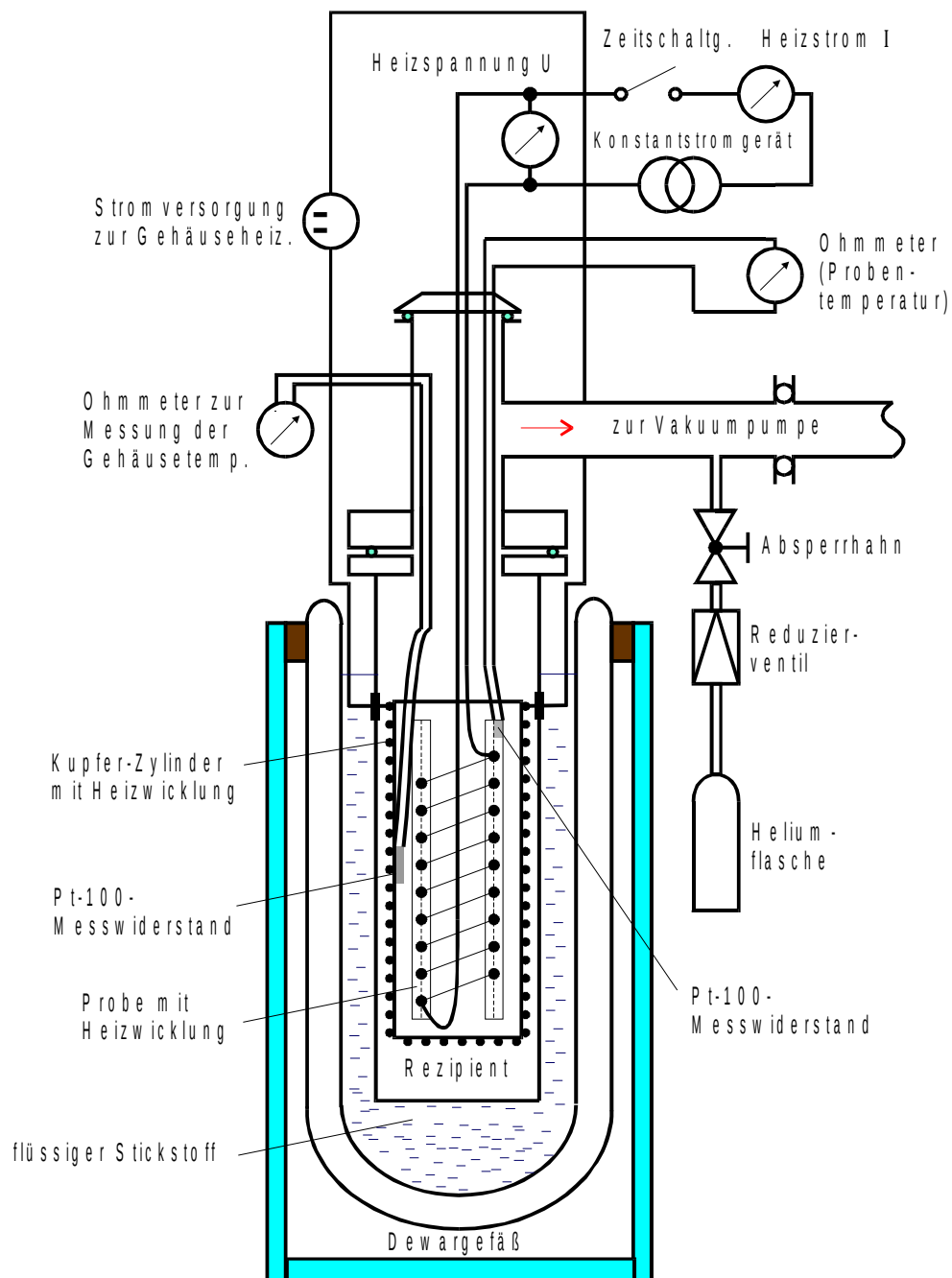


Abb.1 Schematische Darstellung der Messapparatur

Während des eigentlichen Messvorganges führt man der abgekühlten Probe über eine in ihrem Innern angebrachte Heizwicklung eine definierte elektrische Energie  $E$  zu und misst dabei die auftretende Temperaturerhöhung  $\Delta T$ . Aus der Masse der Probe ( $m = 342 \text{ g}$ ), ihrem Molekulargewicht  $M$ ,  $\Delta T$  und  $E$  kann man dann die Molwärme  $C_p$  des Probenmaterials berechnen. Zur Bestimmung der zugeführten Energie  $E$  müssen die an der Heizwicklung anliegende Spannung  $U$ , der hindurchfließende Strom  $I$  und die Heizdauer  $t$  bekannt sein.  $E$  sollte so groß gewählt werden, dass  $\Delta T$  zwischen  $7$  und  $11^\circ$  liegt.

Bei der Messung kommt es darauf an, dass die elektrische Energie  $E$  nur zur Erwärmung der Probe verbraucht wird. Energieverluste durch Konvektion, Wärmestrahlung und Wärmeleitung müssen ausgeschaltet werden. Man evakuiert daher den Rezipienten und sorgt dafür, dass der die Probe vollständig umgebende Kupfer-Zylinder immer

dieselbe Temperatur wie die Probe hat; der Kupfer-Zylinder besitzt hierfür eine eigene Heizwicklung und Temperaturmessvorrichtung.

Als Thermometer werden hier Pt-100-Widerstände benutzt, deren Widerstand eine monotone Funktion der Temperatur ist. Die genauen Daten sind der untenstehenden Tabelle 3 zu entnehmen. Innerhalb eines Temperaturintervalles von 10° kann linear interpoliert werden. Es besteht die Möglichkeit, T über die Gleichung

$$T = 0,00134 R^2 + 2,296 R - 243,02$$

zu berechnen. Dabei ist R in Ohm einzusetzen; dann bekommt man T in °C. Die Messung der Widerstände geschieht mit digitalen Ohmmetern.

<b>T[°C]</b>	-200	-190	-180	-170	-160	-150	-140	-130	-120
<b>R[Ω]</b>	18,44	22,71	27,03	31,28	35,48	39,65	43,80	47,93	52,04
<b>T[°C]</b>	-110	-100	-90	-80	-70	-60	-50	-40	-30
<b>R[Ω]</b>	56,13	60,20	64,25	68,28	72,29	76,28	80,25	84,21	88,17
<b>T[°C]</b>	-20	-10	0	+10	+20	+30	+40		
<b>R[Ω]</b>	92,13	96,07	100	103,90	107,79	111,67	115,54		

Tabelle 3: Temperatur-Widerstands-Charakteristik für Platin-Messwiderstände Pt-100