V47

Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern

Nicole Schulte
nicole.schulte@udo.edu

Hendrik Bökenkamp
hendrik.boekenkamp@udo.edu

Durchführung: 29.11.2017

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung

Ziel dieses Versuches ist es, die Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Kupfer zu messen und die Debye-Temperatur zu bestimmen.

2 Theorie

Die Molwärme beschreibt die Wärmemenge, die benötigt wird um ein Mol eines Stoffes um einen Kelvin zu erwärmen. Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Molwärme für kristalline Festkörper werden drei Modelle herangezogen.

2.1 Das klassische Modell

Das Äquipartitionsprinzip aus der klassischen Mechanik besagt, dass sich die Wärmeenergie, die einem Körper zugeführt wird, gleichmäßig auf alle Bewegungsfreiheitsgrade der Atome verteilt. Für die mittlere Energie gilt dann

$$\langle E_{\mathrm{kin}} \rangle = \frac{\mathrm{f}}{2} \mathrm{k} T . \tag{1}$$

Die verwendeten Parameter beschreiben dabei die Bolzmannsche Konstante k, die Anzahl der Freiheitsgrade f und die Temperatur T. Bei harmonisch schwingenden Atomen gilt, dass die mittlere potentielle Energie der mittleren kinetischen Energie entspricht. Ein Atom kann sich in einem Atom in drei senkrecht aufeinander stehende Bewegungsrichtungen bewegen. Es besitzt somit drei Freiheitsgrade. Dadurch folgt für die mittlere Energie

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= 2 \cdot \frac{3}{2} \mathrm{k} T \\ &= 3 \mathrm{k} T . \end{aligned}$$

Nach der Umrechnung für ein Mol in einem Kristall gilt dann für die Energie

$$E = 3 \mathrm{R} T . \tag{2}$$

Für die spezifische Molwärme bei konstantem Volumen gilt dann

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3 \mathrm{R} . \tag{3}$$

Dem klassischen Model nach gibt es bei der Molwärme somit keine materialabhängigen Eigenschaften. Auch die Temperatur wird vernachlässigt. Es zeigt sich jedoch, dass der Wert 3R nur asymptotisch bei ausreichend hohen Temperaturen erreicht werden kann.

2.2 Das Einstein-Modell

Das klassische Modell vernachlässigt, dass die Atome auf den Gitterplätzen mit verschiedenen Kreisfrequenzen oszillieren. Das Einstein-Modell nähert, dass alle Atome mit der gleichen Kreisfrequenz ω schwingen. Die Atome können nur diskrete Energien mit dem Werten $n\hbar\omega$ aufnehmen und abgeben. Zur Berechnung der mittlere Energie pro Oszillator, wird die

Boltzmann-Verteilung der Energieniveaus n benötigt. Dadurch ergibt sich für die mittlere Energie

$$\frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\mathrm{k}T}\right)-1}$$

Erneut wird der Term nach der Temperatur abgeleitet, wodurch sich eine Molwärme von

$$C_{\mathrm{V}} = \frac{3\mathrm{R}\hbar^2\omega^2}{\mathrm{k}^2T^2}\frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\mathrm{k}T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\mathrm{k}T}\right)-1\right)^2} \tag{4}$$

Bei hohen Temperaturen nähert sich die Einstein-Funktion dem Wert 3R. Zwar beschreibt das Einstein-Modell eine Abnahme der Molwärme bei niedrigeren Temperaturen, jedoch gibt es durch die grobe Näherung der Kreisfrequenz eine Abweichung zu den experimentell ermittelten Werten in Tieftemperaturbereich.

2.3 Das Debye-Modell

Das Deby-Modell geht nicht wie im Einstein-Modell von einer einheitlichen Kreisfrequenz ω aus, sondern ordnet der oszillatorischen Bewegungen der Atome auf den Gitterplätzen eine spektrale Frequenzverteilung $Z(\omega)$ zu. Da die Funktion $Z(\omega)$ auf Grund des stark elastischen Verhaltens von Kristallen sehr kompliziert werden kann, wird genähert, dass die Frequenz und die Ausbreitungsrichtung einer Welle im Kristall keinen Einfluss auf ihre Phasengeschwindigkeit hat. Dadurch ergibt sich für die Funktion $Z(\omega)$ unter der Voraussetzung, dass Longitudinal- und Transversalwellen verschiedene Phasengeschwindigkeiten haben:

$$Z(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{L^3\omega^2}{2\pi}\left(\frac{1}{v_l^3}+\frac{1}{v_{tr}^3}\right)\mathrm{d}\omega \tag{5}$$

Die Debye-Frequenz ω_D, also die obere Grenzfrequenz, existiert, da ein Kristall mit endlichen Dimensionen, endlich viele Eigenschwingungen besitzt. Die Debye-Frequenz berechnet sich durch

$$\int_0^{\omega_D} Z(\omega)\mathrm{d}\omega = 3\mathrm{N}_L\,.$$

Die Grenzfrequenz berechnet sich somit mit der Formel

$$\omega_D^3 = \frac{18\pi^2\mathrm{N}_L}{L^3\left(\frac{1}{v_l^3}+\frac{1}{v_{tr}^3}\right)}\,.$$

Die Molwärme im Debye-Modell berechnet sich dann durch

$$C_V = \frac{9\mathrm{R}T^3}{\theta_D^3}\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{x^3\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x-1)^2}\mathrm{d}x\,. \tag{6}$$

Die Abkürzungen stehen dabei für

$$x = \frac{\hbar\omega}{\mathrm{k}T}$$
$$\frac{\theta_D}{T} = \frac{\hbar\omega_D}{\mathrm{k}T}.$$

Die Debye-Temperatur θ_D ist eine materialspezifische Eigenschaft und durch die Kristalleigenschaften gegeben. Auch die Debye-Funktion nährt sich bei hohen Temperaturen dem Wert 3R an. Im Tieftemperaturbereich weist die Funktion jedoch eine T^3 abhängig auf, wohingegen die Einstein-Funktion einen exponentiellen Zusammenhang beinhaltet. Die Debye-Funktion ist dort eher Zutreffend, als die Einstein-Funktion.

3 Durchführung

4 Auswertung

4.1 Molwärme bei konstantem Druck

Mit Hilfe der Formel

$$C_p = \frac{E \cdot M}{\Delta T \cdot m} \tag{7}$$

lässt sich die Molwärme unter konstantem Druck berechnen. Es ist E die zugeführte Energie, M die molare Masse, ΔT die Temperaturänderung und m die Masse der Probe.
Bei dem zu untersuchenden Material handelt es sich um Kupfer. Die entsprechenden Werte für die molare Masse und die Masse der Kupferprobe sind

$$M_{\mathrm{Cu}} = ??\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$$
$$m_{\mathrm{Cu}} = 342\mathrm{g}.$$

5 Diskussion