

V47

Molwärme von Kupfer

Cihad Gözsüz

cihad.goezsuez@tu-dortmund.de

Lydia von der Weiden

lydia.weiden@tu-dortmund.de

Durchführung: 20.04.2022

Abgabe: XX.04.2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	3
1.1	Klassische Betrachtung	3
1.2	Quantenmechanische Betrachtung	4
1.2.1	Einstein-Näherung	5
1.2.2	Debye-Näherung	5
2	Aufbau	7
3	Durchführung	9
4	Auswertung	9
5	Diskussion	9

1 Theorie

Die Wärmekapazität ist definiert als die Wärmemenge ΔQ , die benötigt wird, um einen Festkörper um einen Betrag ΔT zu erwärmen.

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

Da dies anhängig von der betrachteten Stoffmenge ist, wird C meistens auf die Stoffmenge 1 mol bezogen. So lassen sich unterschiedliche Materialien miteinander vergleichen. Diese materialbezogenen Werte werden als spezifische Wärmekapazität bezeichnet und werden zur Unterscheidung mit einem kleinen c geschrieben.

$$c^m = \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot N} \quad (2)$$

Der Zusammenhang zwischen Wärmekapazität und innerer Energie U folgt aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

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

Dabei ist dQ die dem System zugeführte Wärmemenge, dU die Änderung der inneren Energie und $dW = -pdV$ die am System geleistete Arbeit. Die erzielte Änderung der inneren Energie hängt somit davon ab, ob beim Erwärmungsvorgang der Druck p , oder das Volumen V konstant gehalten wird.

Bei konstantem Volumen ist die Wärmekapazität somit

$$C_V = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V. \quad (4)$$

Daraus ergibt sich eine direkte Verbindung zwischen der inneren Energie des Festkörpers und der Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Da allerdings dieser Vorgang experimentell schwer umzusetzen ist, wird häufig die Wärmekapazität bei konstantem Druck gemessen:

$$C_p = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p. \quad (5)$$

Die beiden Werte hängen über folgende Beziehung zusammen:

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 \kappa V_0 T, \quad (6)$$

mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten α , dem Kompressionsmodul κ und dem Molvolumen V_0 .

1.1 Klassische Betrachtung

Im klassischen Modell für kristalline Festkörper sind die Atome durch Gitterkräfte an ihren Standort gebunden, führen um diesen aber Schwingungen in allen drei Raumrichtungen

aus. Nach den Gleichverteilungssatz haben diese jeweils eine mittlere potentielle und kinetische Energie von

$$\langle u_i \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (7)$$

Mit N_A Atomen, wobei N_A die Avogadro-Konstante ist, ergibt sich so für den gesamten Festkörper eine mittlere innere Energie von

$$\langle U \rangle = +3N_A \cdot 2 \frac{1}{2} k_B T = 3N_A k_B T. \quad (8)$$

Damit berechnet sich die molare spezifische Wärmekapazität von

$$C_V = 3N_A k_B = 3R. \quad (9)$$

R ist hierbei die allgemeine Gaskonstante. Dieses Ergebnis wird als das Gesetz von Dulong-Petit bezeichnet. Es besteht weder eine Material- noch eine Temperaturabhängigkeit. Experimentelle Daten zeigen aber, dass die Wärmekapazität von Festkörpern sehr wohl eine Abhängigkeit von Temperatur und Material aufweisen. Dieser nähert sich aber bei hohen Temperaturen an den Dulong-Petit Wert an.

1.2 Quantenmechanische Betrachtung

Der beobachtete Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität kann klassisch nicht beschrieben werden. Bei der quantenmechanischen Betrachtung können die Gitterschwingungen nur noch diskrete Werte von ganzzahligen Vielfachen von $\hbar\omega$, mit ω die Dispersion der Phononenschwingungen, annehmen.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (10)$$

Bei genügend kleinen Temperaturen gilt $\hbar\omega \gg k_B T$. Damit können die Oszillatoren keine weitere Energie aus dem Wärmebad aufnehmen und verbleiben in ihrer Grundschwingung. Die Schwingungsmoden werden so bei abnehmender Temperatur zunehmend eingefroren.

Mit diesen Überlegungen errechnet sich der quantenmechanische Erwartungswert der inneren Energie mit:

$$\langle U \rangle = 3N \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \quad (11)$$

$$= 3N \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right\} - 1} \right). \quad (12)$$

Letzteres ist dabei eine Form der Bose-Einstein-Verteilung.

1.2.1 Einstein-Näherung

In der Einstein-Näherung wird die Annahme getroffen, dass alle $3N$ Eigenschwingungen des Gitters die einheitliche Frequenz ω_E haben. Damit ist die mittlere innere Energie

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

Mit Einführung der Einstein-Temperatur

$$\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B} \quad (14)$$

ist die Wärmekapazität nach Einstein somit:

$$C_V^E = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T) - 1]^2}. \quad (15)$$

Für diese ergibt sich in der Näherung von hohen und tiefen Temperaturen:

$$C_V^E = \begin{cases} 3N_A k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} & T \ll \Theta_E \\ 3N_A k_B & T \gg \Theta_E \end{cases} \quad (16)$$

Für hohe Temperaturen erhält man wieder das Dulong-Petit-Gesetz. Bei tiefen Temperaturen tritt zwar eine Abnahme der Wärmekapazität ein, allerdings unterscheidet diese sich immer noch von den experimentell erhaltenden Daten, da diese häufig mit T^3 abfallen. Diese Abweichung lässt sich damit erklären, dass die gewählte konstante Dispersion eher den Verlauf der optischen Phononen entspricht, bei niedrigen Temperaturen allerdings die akustischen Phononen dominieren.

1.2.2 Debye-Näherung

Bei der Debye-Näherung werden alle Phononenzweige durch drei Zweige mit linearer Dispersion von $\omega_i = v_i q$ genähert. Diese Annahme passt gut zu den bei tiefen Temperaturen überwiegenden drei Zweigen der akustischen Phononen.

Zudem wird statt einer Summation über alle Wellenvektoren q eine Integration über eine Kugel mit Radius q_D durchgeführt. Dabei wird der Debey-Wellenvektor q_D so gewählt, dass genau N Wellenvektoren im Integral enthalten sind. Mit dem Wissen, dass im q -Raum ein Zustand das Volumen $(2\pi/L)^2$ einnimmt kann somit q_D bestimmt werden auf

$$q_D = \left(6\pi \frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (17)$$

Analog erhält man so eine Debey-Frequenz von

$$\omega_{D,i} = q_D v_i \quad (18)$$

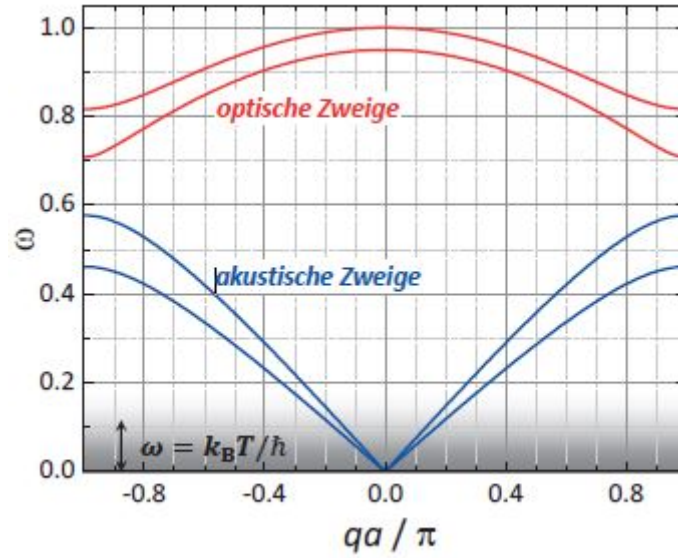


Abbildung 1: Darstellung der Dispersionsrelation von Phononen in der ersten Brillouin-Zone. [2]

mit v_i als Schallgeschwindigkeit des i -ten Dispersionszweiges. Die Zustandsdichte eines Dispersionszweiges ist gegeben mit

$$D_i(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q^2}{v_i} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_i^3}. \quad (19)$$

Die Größe von ω_D ist zudem auch dadurch gegeben, dass

$$\int D(\omega) d\omega = 3N \quad (20)$$

ergeben muss. Mit der Einführung der Debey-Temperatur

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}, \quad (21)$$

sowie der Substitution

$$x = \frac{\hbar v_s q}{k_B T}, \quad (22)$$

ergibt sich somit

$$C_V^D = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (23)$$

Die so erhaltene Wärmekapazität wird in der Näherung für hohe Temperaturen wieder das erwartete Dulong-Petit-Gesetz, zudem zeigt sie das gewünschte T^3 Verhalten bei tiefen Temperaturen.

Die eingeführte Debye-Temperatur Θ_D stellt ein Maß für die Größe der im Material vorkommenden Phononenfrequenzen da. Zudem gibt sie auch einen Grenzbereich zwischen klassischer und quantenmechanischer Betrachtung eines Festkörpers an. Für Temperaturen kleiner der Debye-Temperatur ist eine quantenmechanische Betrachtung notwendig, da einige Moden eingefroren sind. Für Temperaturen darüber kann klassisch gerechnet werden.

2 Aufbau

Die schematische Darstellung des Versuchsaufbau ist in Abbildung 2 zu sehen. An der Probe, ein Kupferblock mit einer Masse von 342 g, ist eine Heizwicklung sowie ein Pt-100 Messwiderstand zur Bestimmung der Temperatur angebracht. Mit der Funktion

$$T = 0,00134R^2 + 2,296R - 243,02 \quad (24)$$

lässt sich aus dessen Widerstands die Temperatur in °C bestimmen. Sie befindet sich in einem Rezipienten, welcher ebenfalls geheizt werden, sowie evakuiert und mit Helium gefüllt werden kann. Der Rezipient befindet sich in einem Dewar-Gefäß, das zu Beginn des Versuches mit flüssigen Stickstoff befüllt wird. Für den Messvorgang sind die Messwiderstände mit einem Ohmmetern verbunden. Zur Bestimmung der zugeführten Wärmemenge sind die Heizwickeln an Volt- bzw. Amperemeter angeschlossen.

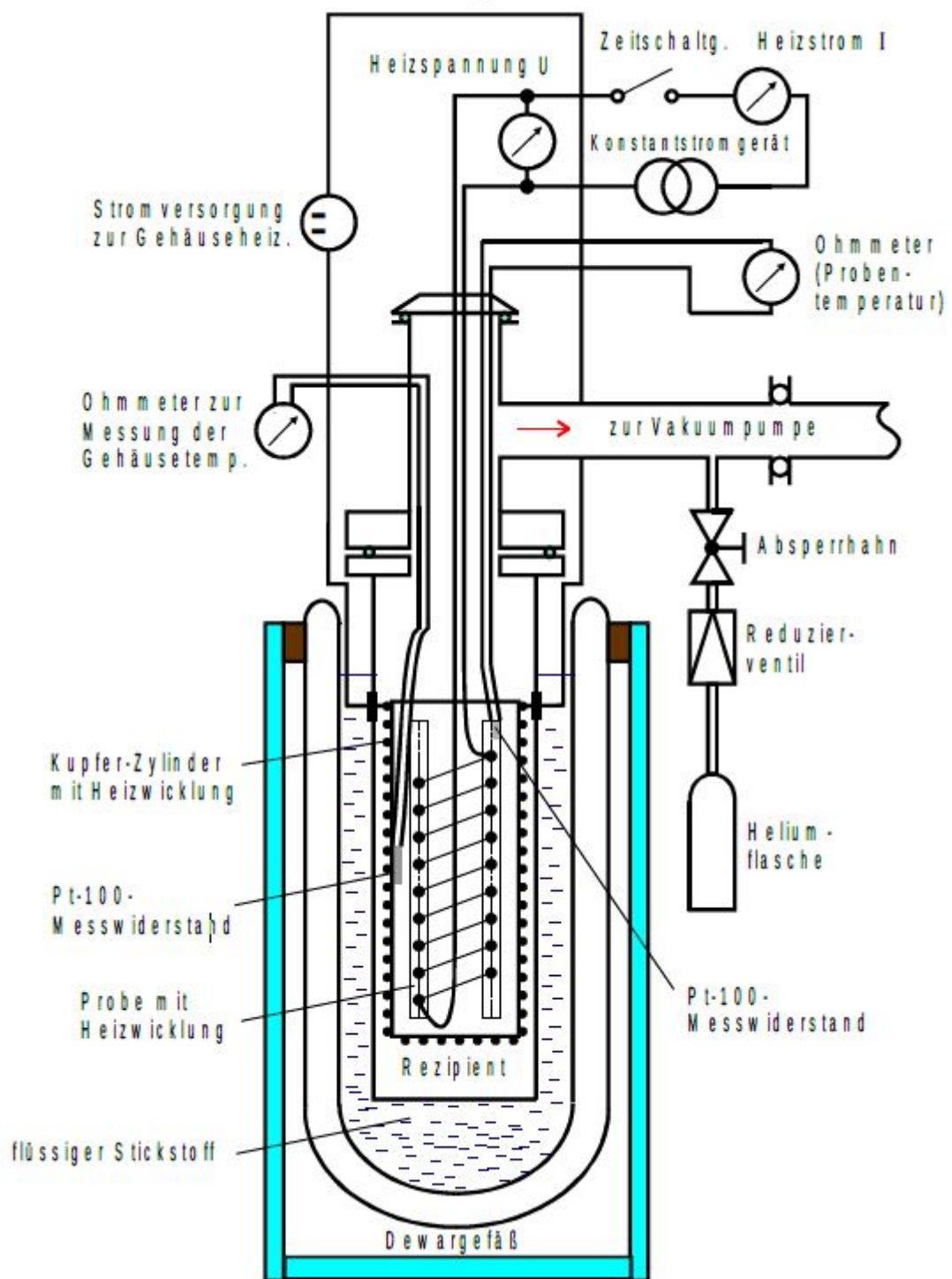


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbau.[1]

3 Durchführung

Zu Beginn des Versuches wird etwaige Luft, die sich in Rezipienten befinden könnte, abgepumpt. Danach wird der Rezipient mit Helium befüllt. Damit wird sichergestellt das sich kein in der Luft enthaltendes Wasser in Rezipienten befindet und der Wärmeaustausch mit den Wärmebad möglichst gleichmäßig stattfinden kann. Das Dewar-Gefäß wird dann mit flüssigen Stickstoff befüllt. Nachdem die Probe auf ungefähr 40 K abgekühlt ist wird der Rezipient wieder evakuiert um den Wärmeaustausch der Probe mit seiner Umgebung möglichst gering zu halten. Zum eigentlichen Messvorgang wird die Probe durch die sie umgebende Heißwickel erhitzt. Die Temperatur wird in gleichmäßigen Abständen von 1:30 Minuten gemessen. Zur Bestimmung der zugefügten Energie wird zudem die Spannung und Stromstärke, die an der Heizwickel anliegt aufgenommen. Um einen Wärmeaustausch mit dem Rezipienten durch Wärmestrahlung zu vermeiden, wird dieser durch eine separate Heizwicklung gleichmäßig mit der Probe erhitzt.

4 Auswertung

5 Diskussion

Literatur

- [1] *Anleitung zum Versuch V47 Molwärme von Kupfer*. TU Dortmund, Fakultät Physik. 2018.
- [2] Rudolf Gross und Achim Marx. *Festkörperphysik*. De Gruyter, 2018. ISBN: 9783110559187. DOI: doi:10.1515/9783110559187. URL: <https://doi.org/10.1515/9783110559187>.