

V47

Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern

Sophie Bork
sophie.bork@gmx.de

Michael Windau
michael.windau@tu-dortmund.de

Durchführung: 09.01.19

Abgabe: 16.01.19

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Die klassische Theorie	3
2.2	Das Einstein-Modell	4
2.3	Das Debye-Modell	4
3	Durchführung	6
4	Auswertung	8
5	Diskussion	16
	Literatur	16

1 Zielsetzung

Ziel dieses Versuches ist es die Debye-Temperatur θ_D von Kupfer zu bestimmen, und diese mit einem theoretischen Wert aus dem Debyeschen Ansatz zu vergleichen. Dafür wird die Molwärme des Kupfers bei unterschiedlichen Temperaturen T gemessen.

2 Theorie

Die Molwärme, auch spezifische Wärmekapazität genannt, beschreibt die Wärmemenge die nötig ist, um die ein Mol eines Materials um ein Kelvin zu erwärmen. Dabei wird zwischen der Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p , und der Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V unterschieden, welche sich jeweils aus der Ableitung der inneren Energie U ergeben:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

$$(3)$$

Da es kaum möglich ist, in Experimenten das Volumen eines Messkörpers konstant zu halten, wird die Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck gemessen. In diesem Kapitel wird auf drei unterschiedlich präzise Theorien zur Beschreibung der Molwärme C_V eingegangen.

2.1 Die klassische Theorie

In der klassischen Theorie geht man nach dem Äquipartitionstheorem davon aus, dass die aufgenommene thermische Energie sich im Festkörper auf alle Bewegungsfreiheitsgrade der Atome gleich verteilt. Daraus folgt, dass ein Atom im Mittel eine Energie von $3k_B T$ besitzt, da die mittlere potentielle Energie bei harmonischen Schwingungen gleich der mittleren kinetischen Energie ist. Für ein Mol ergibt sich somit eine innere Energie von

$$U_{\text{klassisch}} = 3k_B N_A T = 3RT. \quad (4)$$

Wobei N_A die Avogadro-Konstante, k_B die Boltzmann-Konstante und R die allgemeine Gaskonstante darstellt. Es ergibt sich eine spezifische Wärmekapazität von

$$C_V = 3R. \quad (5)$$

Auch wenn diese Theorie der aus Experimenten gefundenen Erwartung für höhere Temperaturen gerecht wird, ist jedoch in Wahrheit eine Temperaturabhängigkeit zu sehen, durch die die Molwärme bei niedrigen Temperaturen abnimmt. Diese Abhängigkeit ergibt sich erst bei Berücksichtigung der Quantisierung der Gitterschwingungen.

2.2 Das Einstein-Modell

Im Gegensatz zur klassischen Theorie wird im Einstein-Modell die Quantenmechanik mit betrachtet. Dazu wird angenommen dass die einzelnen Atome quantenmechanische Oszillatoren darstellen, die die gequantelten Energiebeträge $n\hbar\omega$ abstrahlen (bzw. aufnehmen) können, und mit der gemeinsamen Frequenz ω oszillieren. Über die Boltzmann-Verteilung lässt sich die Wahrscheinlichkeit berechnen mit der ein bestimmter Energiewert in einem Oszillator auftritt:

$$W(n) = \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right). \quad (6)$$

Mit dieser Wahrscheinlichkeit lässt sich über aufsummieren des Produktes aus möglichen Energiezuständen und dazugehörigen Wahrscheinlichkeiten, ein Ausdruck für die innere Energie bestimmen:

$$U_{\text{einstein}} = 3N_A \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (7)$$

Aus der Ableitung ergibt sich die Molwärme:

$$C_{V,\text{einstein}} = \frac{3R\hbar^2\omega^2}{k_B^2 T^2} \cdot \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2} \quad (8)$$

Die Molwärme nimmt mit niedrigen Temperaturen exponentiell ab, und geht für hohe Temperaturen gegen $3R$. Dennoch besteht eine größere Abweichung zwischen der theoretischen Kurve nach dem Einstein-Modell und der experimentellen Erwartung bei niedrigen Temperaturen.

2.3 Das Debye-Modell

Die Abweichung der theoretischen Kurve im Einstein-Modell folgt zum Teil aus der Annahme einer gemeinsamen Schwingungsfrequenz der Oszillatoren. Im Debye-Modell wird daher eine Zustandsdichte eingeführt, die alle möglichen Schwingzustände der Atome beinhaltet. Die folgenden Rechnungen basieren auf dem Buch [4]. Wird eine eindimensionale Kette mit N Teilchen betrachtet, lässt sich die Lösung für die Auslenkung u_s bei L -periodischen Randbedingungen als

$$u_s = u(0)\exp(i(sKa - \omega_K t)) \quad (9)$$

schreiben. Dabei steht s für den jeweiligen Oszillator, $u(0)$ für die anfängliche Auslenkung, a für den Abstand zwischen den Teilchen auf der Kette und K für den Wellenvektor. Aus den Randbedingungen dass die Auslenkung für $s = 0$ und $s = N$ gleich null ist, ergeben sich für K die Werte

$$K = 0, \pm\frac{2\pi}{L}, \pm\frac{4\pi}{L}, \dots, \pm\frac{N\pi}{L} \quad (10)$$

annehmen kann. Es treten dabei in einer Dimension drei Polarisierungen auf, zwei transversale und eine longitudinale. Wird stattdessen das gleiche Problem in drei Dimensionen betrachtet, nämlich in einem Würfel der Länge L der periodische Randbedingungen versichert, ergibt sich für die Exponentialfunktion der Auslenkung:

$$\exp(i(K_x x + K_y y + K_z z)) = \exp(i(K_x(x + L) + K_y(y + L) + K_z(z + L))). \quad (11)$$

Es ergeben sich damit die gleichen Werte für K_x, K_y, K_z wie in Gleichung (10). Daraus folgt, dass sich im K -Raum ein erlaubter Wert von \vec{K} pro Volumen $(2\pi/L)^3$ befindet, und damit

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (12)$$

erlaubte \vec{K} -Werte pro Einheitsvolumen. Die Gesamtzahl der Zustände mit einem kleineren Wellenvektor als \vec{K} , ergibt sich aus der Multiplikation von der Anzahl der Zustände pro Einheitsvolumen mit dem Volumen einer Kugel mit Radius K :

$$N = \frac{1}{(2\pi)^3/V} \cdot \frac{4}{3}\pi K^3 \quad (13)$$

Aus N lässt sich durch die Ableitung nach ω dann die Zustandsdichte bestimmen:

$$Z(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{VK^2}{2\pi^2} \cdot \frac{dK}{d\omega}. \quad (14)$$

Diese Zustandsdichte gilt für jede auftretende Polarisation, wobei es für spezifische Kristallrichtungen wie im eindimensionalen Fall nur drei gibt (zwei transversale und eine longitudinale).

Im Debye-Modell wird angenommen dass die Schallgeschwindigkeit konstant sei, und die Ausbreitungsrichtung nur drei Polarisationsmöglichkeiten zulässt. Es ergibt sich die Dispersionsrelation

$$\omega = v K, \quad (15)$$

wird sie nach K umgeformt und in Gleichung 14 eingesetzt, ergibt sich unter beachtung der Polarisierungen folgende Gleichung:

$$Z(\omega) = 3 \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3}. \quad (16)$$

Durch Einführen der spektralen Verteilung $Z(\omega)$ der Eigenschwingungen, ergibt sich:

$$Z(\omega)d\omega = 3 \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega. \quad (17)$$

Da es im Kristall mit N_L Atomen insgesamt $3N_L$ Eigenschwingungen gibt, existiert eine Grenzfrequenz ω_D , auch Debye-Frequenz genannt. Diese ergibt sich als obere Grenze bei der Integration über die spektrale Verteilung der Eigenschwingungen, und lautet:

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2 v^3 N_L}{V}. \quad (18)$$

Unter Berücksichtigung von

$$C_V = \frac{d}{dT} \int_0^{\omega_D} Z(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega, \quad (19)$$

und der Definitionen

$$x := \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

$$\frac{\theta_D}{T} := \frac{\hbar\omega_D}{k_B T},$$

ergibt sich damit die spezifische Wärmekapazität nach dem Debye-Modell:

$$C_{V,\text{debye}} = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (20)$$

Die Funktion $C_{V,\text{debye}}(\theta_D/T)$ ist unabhängig von den Eigenschaften des Kristalls, und somit universal anwendbar. Die Debye-Temperatur θ_D ist dagegen vom Material abhängig. Wie schon beim Einstein-Modell strebt die Molwärme für hohe T gegen $3R$. Auffällig ist dagegen, dass sie für niedrige Temperaturen mit einer T^3 Abhängigkeit abnimmt, und damit wesentlich näher mit der Erwartung übereinstimmt als das Einstein-Modell.

Für eine noch genauere Näherung könnte der Effekt der Leitungselektronen auf die spezifische Wärmekapazität mit betrachtet werden, aber dies wird hier nicht behandelt.

3 Durchführung

Der Versuch wird an dem Aufbau in Abbildung 1 durchgeführt.

Zuerst wird der Rezipient mit der Probe evakuiert, und danach mit Helium gefüllt, um einen möglichst hohen Wärmeaustausch zwischen der Probe und dem umgebenden Zylinder zu gewährleisten. Anschließend wird flüssiger Stickstoff solange in das Dewar-Gefäß gegeben, bis sowohl die Probe als auch der Kupfermantel der die Probe umgibt auf 80K gekühlt wurde. Zuletzt wird der Rezipient wieder evakuiert um den Wärmeverlust möglichst gering zu halten. Im nächsten Schritt wird der Probe über eine Heizwicklung elektrische Energie zugeführt. Um die Höhe der elektrischen Energie zu bestimmen, muss die Spannung an der Heizwicklung, der aufliegende Strom und die Heizdauer bekannt sein. Die Heizdauer wird konstant auf 5 Minuten gehalten, und die Spannung bzw. der Strom während der Messung abgelesen. Durch die elektrische Energie entsteht eine Temperaturerhöhung, die mittels Pt-100-Messwiderständen in Form von Ohm über eine Regression bestimmt wird.

Die Probe wird von 80K auf 300K erwärmt und dabei möglichst die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und dem Kupferzylinder minimal gehalten. Dafür wird das Dewar-Gefäß ständig mit Stickstoff gekühlt. Während der Messung werden alle 5 Minuten die Widerstände, Spannung und Stromstärke notiert.

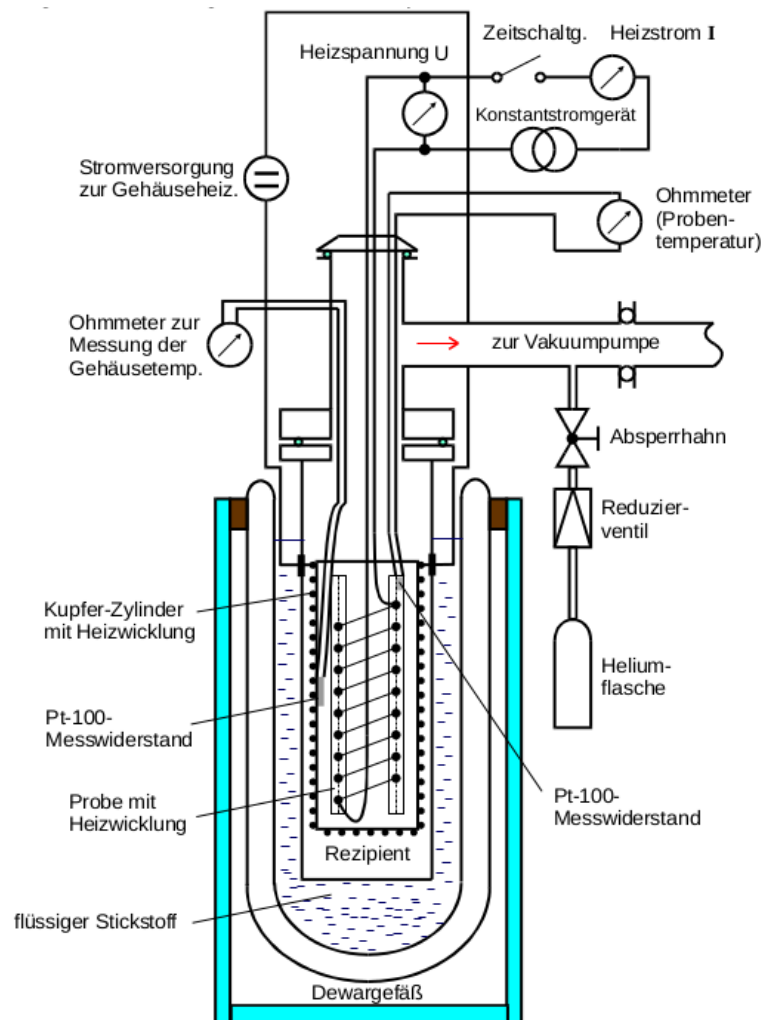


Abbildung 1: Darstellung vom Aufbau des Versuches [2].

4 Auswertung

In Tabelle 1 befinden sich die Widerstände, welche an den Pt-100-Elementen der Probe und des Zylinders im Abstand von jeweils 5 Minuten aufgenommen werden. Die Widerstände werden mithilfe der Formel

$$T = 0,00134 R^2 + 2,296 R - 243,02 + 273,15$$

in Temperaturen umgerechnet.

Die Temperaturverläufe der Probe und des Zylinders sind in Abb. 2 dargestellt.

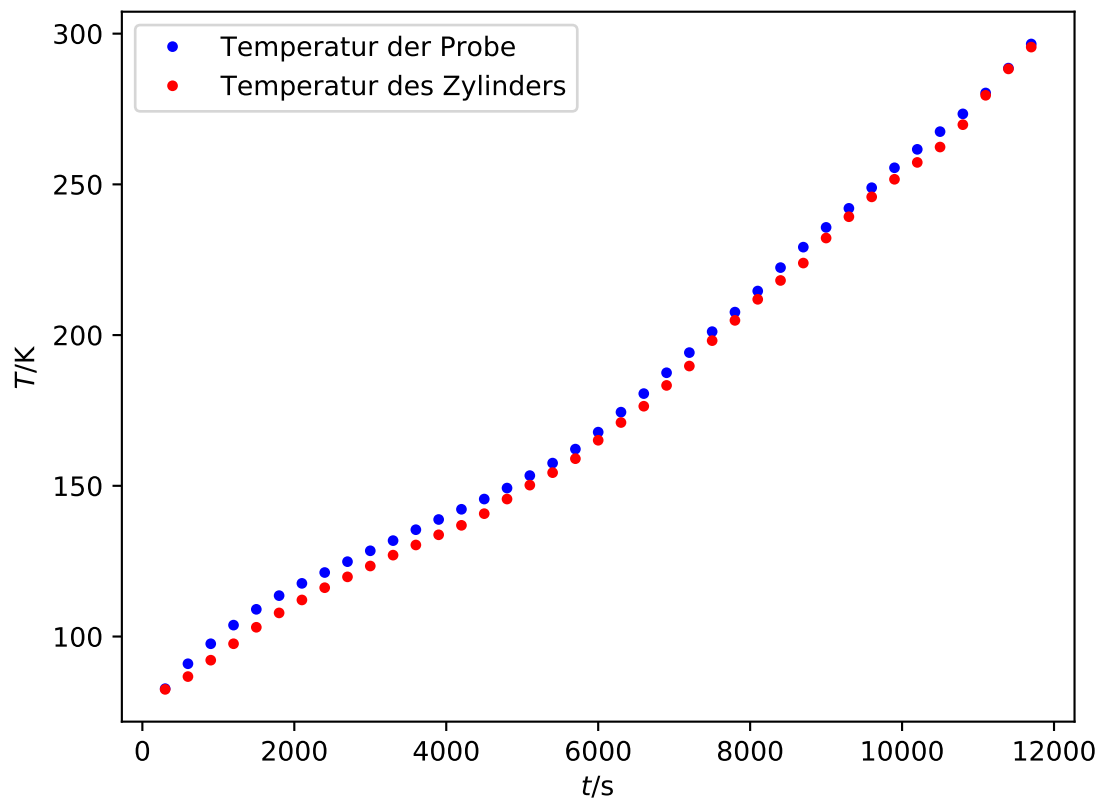


Abbildung 2: Temperaturkurven der Probe und des Zylinders.

Tabelle 2 beinhaltet die Temperaturdifferenzen zwischen jeweils zwei Messpunkten im Abstand von $\Delta t = 300$ s. Außerdem können die Heizspannung und der dazugehörige Strom abgelesen werden, durch welche die entsprechende Temperaturdifferenz zustande kommt.

R_{Probe}/Ω	$R_{\text{Zylinder}}/\Omega$	$T_{\text{Probe}}/\text{K}$	$T_{\text{Zylinder}}/\text{K}$
22,6	22,5	82,70	82,47
26,1	24,3	90,97	86,71
28,9	26,6	97,60	92,15
31,5	28,9	103,78	97,60
33,7	31,2	109,03	103,07
35,6	33,2	113,57	107,83
37,3	35,0	117,64	112,13
38,8	36,7	121,23	116,20
40,3	38,2	124,84	119,79
41,8	39,7	128,44	123,39
43,2	41,2	131,82	127,00
44,7	42,6	135,44	130,37
46,1	44,0	138,82	133,75
47,5	45,3	142,21	136,89
48,9	46,9	145,61	140,76
50,4	48,9	149,25	145,61
52,1	50,8	153,39	150,22
53,8	52,5	157,53	154,36
55,7	54,4	162,17	159,00
58,0	56,9	167,81	165,11
60,7	59,3	174,43	170,99
63,2	61,5	180,59	176,40
66,0	64,3	187,50	183,30
68,7	66,9	194,19	189,73
71,5	70,3	201,14	198,16
74,1	73,0	207,62	204,88
76,9	75,8	214,62	211,87
80,0	78,3	222,39	218,12
82,7	80,6	229,17	223,89
85,3	83,9	235,73	232,20
87,8	86,7	242,05	239,27
90,5	89,3	248,89	245,85
93,1	91,6	255,50	251,69
95,5	93,8	261,62	257,28
97,8	95,8	267,50	262,38
100,1	98,7	273,39	269,80
102,8	102,5	280,32	279,55
106,0	105,9	288,56	288,30
109,1	108,7	296,57	295,54

Tabelle 1: Gemessene Werte für die Widerstände und daraus errechnete Temperaturen.

Aus diesen Werten kann mithilfe der Formel

$$C_p = \frac{U \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta T}$$

die Molwärme bei konstantem Druck berechnet werden, welche ebenfalls in Tabelle 2 zu finden ist.

Die Molwärme bei konstantem Volumen lässt sich aus der Molwärme bei konstantem Druck mithilfe der Formel

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

berechnen. Der Kompressionsmodul κ hat eine Größe von $14 \cdot 10^{10}$ Pa [3]. Für das Molvolumen V_0 wird die Größe $7.0922 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ [1] verwendet. Einige Werte für den linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ können der Versuchsanleitung [2] entnommen werden. Damit jedem Temperaturwert ein α zugeordnet werden kann, werden die gegebenen Werte mit einem Polynom dritten Grades gefittet (siehe Abb.3).

Für T wird der Mittelwert aus der Start- und Endtemperatur der jeweiligen Messung verwendet. Die berechneten Molwärmen bei konstantem Volumen mit den zugehörigen Temperaturmittelwerten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

In Abb. 4 sind die Werte von C_V in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Für Werte unter 170 K soll nun aus den entsprechenden Molwärmen die Debye-Temperatur berechnet werden. Allerdings lassen sich dazu die Werte der Molwärme, welche über $24,9430 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ liegen, nicht verwenden, da dieser Wert der maximalen Molwärme von $3R$ entspricht. Höhere Molwärmen sind im Rahmen der Theorie demnach eigentlich nicht möglich.

Für Werte der Molwärme unter $3R$ lässt sich das Verhältnis von der Debye-Temperatur zur herrschenden Temperatur ablesen. In Tabelle 4 sind die Molwärmen mit den zugehörigen Verhältnissen und den daraus berechneten Debye-Temperaturen angegeben.

Da die Werte teilweise um fast 200 K auseinanderliegen, hat der Mittelwert der Debye-Temperaturen (173,15 K) keine hohe Aussagekraft.

Eine Näherung der Debye-Frequenz kann aus dem Ausdruck

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

gewonnen werden. Aus dem Einsetzen der Geschwindigkeiten von Longitudinal- und Transversalwellen $v_l = 4,7 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ [2] und $v_{tr} = 2,26 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ [2], der Loschmidtschen Zahl $N_L = 3,24 \cdot 10^{24}$ und $L^3 = 3,82 \cdot 10^{-5}$ folgt $\omega_D \approx 4,35 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{s}}$.
Über die Beziehung

T_{Diff}/K	I/mA	U/V	$C_p / \text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$
8,26	150,8	15,8	16,06
6,64	150,0	15,7	19,77
6,18	149,8	15,7	21,20
5,24	145,6	15,3	23,67
4,54	140,0	14,7	25,26
4,07	134,3	14,1	25,92
3,60	130,3	13,7	27,64
3,60	130,7	13,7	27,68
3,61	130,8	13,8	27,86
3,37	130,9	13,8	29,82
3,62	131,0	13,8	27,81
3,38	131,0	13,8	29,75
3,39	130,8	13,8	29,66
3,40	130,9	13,8	29,64
3,64	131,0	13,8	27,64
4,14	135,1	14,2	25,83
4,14	135,4	14,3	26,02
4,64	143,5	15,1	26,01
5,63	154,8	16,3	24,96
6,63	164,5	17,4	24,05
6,16	165,2	17,4	26,01
6,91	171,5	18,1	25,01
6,69	172,2	18,2	26,11
6,95	172,3	18,2	25,12
6,48	172,4	18,2	26,98
7,00	172,5	18,2	25,00
7,77	182,1	19,2	25,07
6,79	182,8	19,3	28,95
6,55	182,9	19,3	30,00
6,32	183,0	19,3	31,13
6,84	183,2	19,3	28,78
6,61	183,2	19,3	29,80
6,12	183,3	19,3	32,21
5,88	183,3	19,3	33,53
5,89	183,3	19,3	33,45
6,93	183,4	19,3	28,44
8,24	190,4	20,1	25,86
8,01	191,0	20,1	26,69

Tabelle 2: Differenzen zwischen zwei Messpunkten mit Heizspannung, Strom und zugehöriger Molwärme bei konstantem Druck.

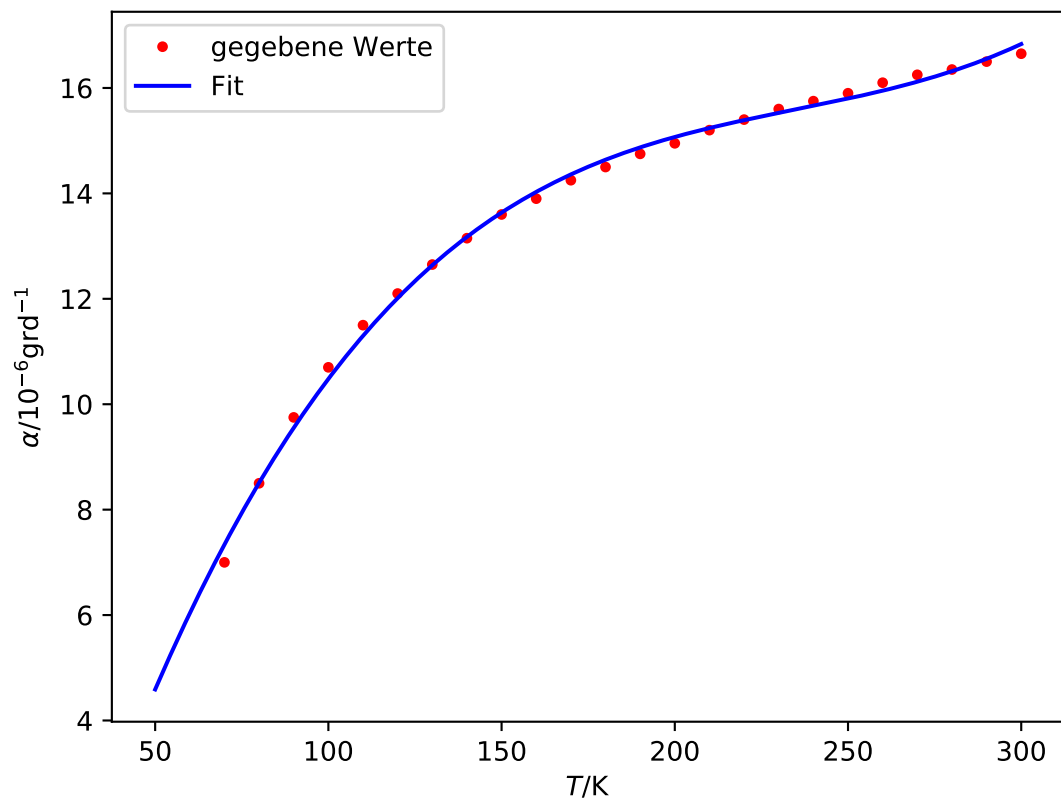


Abbildung 3: Fit der gegebenen Werte für den linearen Ausdehnungskoeffizienten.

T_{mittel}	C_V
86,84	16,00
94,29	19,69
100,69	21,10
106,41	23,55
111,30	25,13
115,60	25,78
119,43	27,49
123,03	27,52
126,64	27,68
130,13	29,64
133,63	27,61
137,13	29,54
140,52	29,44
143,91	29,41
147,43	27,40
151,32	25,58
155,46	25,76
159,85	25,72
164,99	24,66
171,12	23,74
177,51	25,68
184,05	24,65
190,85	25,73
197,67	24,72
204,38	26,57
211,12	24,56
218,50	24,61
225,78	28,47
232,45	29,49
238,89	30,61
245,47	28,23
252,20	29,23
258,56	31,63
264,56	32,93
270,44	32,82
276,85	27,78
284,44	25,18
292,57	25,97

Tabelle 3: Temperaturmittelwerte und daraus errechnete Molwärmen bei konstantem Volumen.

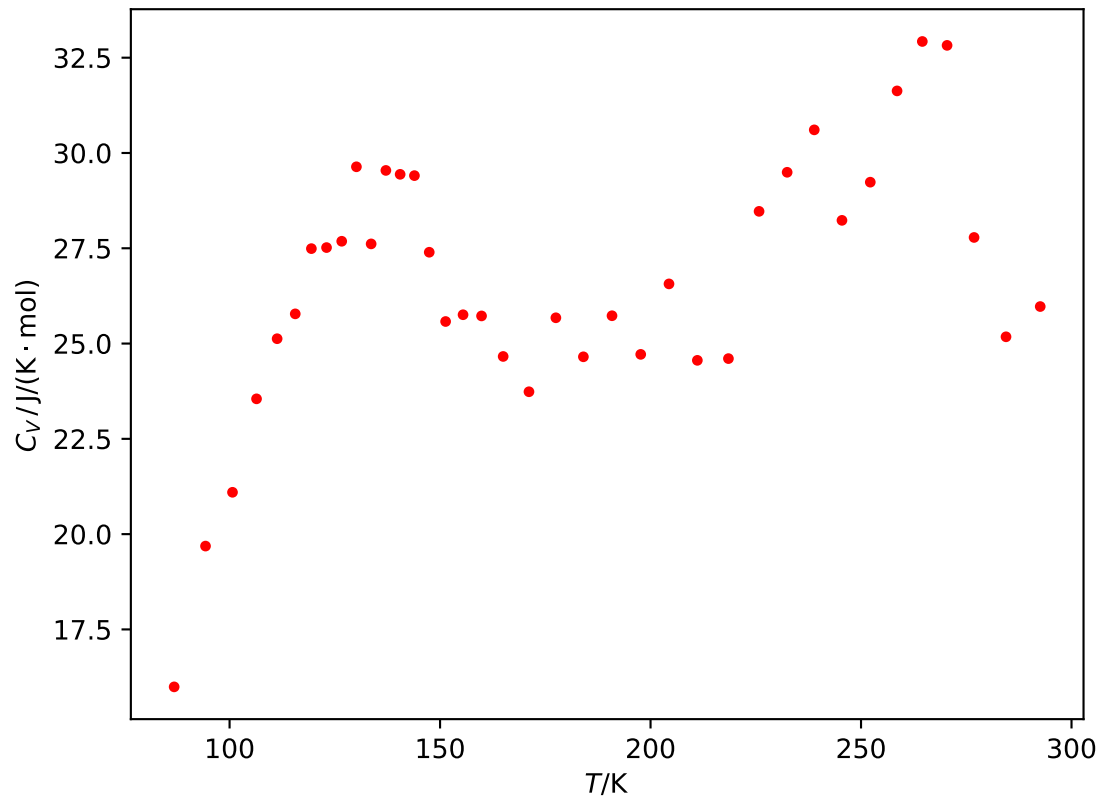


Abbildung 4: Molwärme bei konstantem Volumen in Abhängigkeit von der Temperatur.

C_V	$\frac{\Theta_D}{T}$	T/K	Θ_D/K
16,00	3,10	86,84	269,19
19,69	2,20	94,29	207,43
21,10	1,85	100,69	186,28
23,55	1,15	106,41	122,37
24,66	0,50	164,99	82,50
23,74	1,00	171,12	171,12

Tabelle 4: Molwärme und errechnete Debye-Temperatur.

$$\Theta_{\text{D}} = \frac{\hbar\omega_{\text{D}}}{k_B}$$

ergibt sich $\Theta_{\text{D}} \approx 332,33 \text{ K}$.

5 Diskussion

Beim Blick auf die Widerstände von Probe und Zylinder fällt auf, dass gerade im unteren Bereich die Differenz $2\,\Omega$ oder mehr beträgt. Dies führt zu einer Verfälschung des Ergebnisses, da ein Teil der zugeführten Energie nicht zur Heizung der Probe, sondern zur Heizung des Zylinders verbraucht wird. Insofern ist es nicht verwunderlich, dass einige Messwerte über der $3R$ -Grenze liegen.

Ein weiterer verfälschender Faktor ist das Abklemmen der Vakuumpumpe, da durch undichte Stellen Luft in den Raum zwischen Probe und Zylinder gelangt und nicht abgepumpt wird. Dadurch ist die Isolation nicht mehr so gut, wie wenn dort ein Vakuum vorläge, sodass ebenfalls Energie verloren geht.

Durch diese beiden Einflüsse sind auch die Messwerte mit einer Molwärme unter $3R$ verfälscht, was zum einen erklärt, dass die Molwärme mit steigender Temperatur nicht nur zu- sondern teilweise abnimmt, und zum anderen begründet, wieso sich die errechneten Debye-Temperaturen in einem Intervall von fast 200 K bewegen.

Der aus den Messdaten errechnete Mittelwert weicht dementsprechend auch um etwa 48% vom theoretisch errechneten Wert ab.

Literatur

- [1] URL: <https://www.webqc.org/molecular-weight-of-Cu.html>.
- [2] TU Dortmund. *Versuchsanleitung zu Versuch Nr. 47 Molwärme von Festkörpern*. 2019. URL: <http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/BACHELOR/FP/SKRIPT/V47.pdf>.
- [3] Rudolf Gross und Achim Marx. *Festkörperphysik* -. 3. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter GmbH und Co KG, 2018. ISBN: 978-3-110-55928-6.
- [4] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 15. Aufl. Oldenbourg Verlag, 2013.