

Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von Gasen und Festkörpern und numerische Berechnung von Zustandssummen

12.11.2003

Sven Siebler
Alexander Zulauf

Allgemeiner Teil:

Allgemein wird Wärmekapazität als die Wärmemenge bezeichnet, die notwendig ist, um ein System um ein Grad zu erwärmen. Bei Zufuhr von Wärme oder Arbeit erhöht sich die Innere Energie eines Stoffes. Das Ausmaß dieser Energieerhöhung hängt von den Bedingungen ab, bei denen der Vorgang stattfindet. Der Vorgang kann isochor oder isobar stattfinden.

Auf diesem Wege kommen wir zu der Unterscheidung zwischen zwei Wärmekapazitäten. Haben wir einen isochoren Vorgang, so kommen wir zu der Wärmekapazität C_V . Andersrum, wenn wir den Druck konstant halten, kommen wir zu der Wärmekapazität C_p .

Formelmäßig ist Wärmekapazität die Steigung in einem Energie-Temperatur-Diagramm. Dies ist nichts anderes als die Ableitung des Graphen, der den Zusammenhang zwischen der Energie und der Temperatur beschreibt.

Um einen Ausdruck für C_V zu finden, schauen wir uns den ersten Hauptsatz der

Thermodynamik an. Dieser lautet $dU = dQ + dW = dQ - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$.

Dabei ist dQ die dem System zugeführte Wärme und dW die dem System zugeführte Arbeit.

Löst man nach dQ auf, ergibt sich

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \text{ Da der Vorgang}$$

isochor ist, folgt $dQ_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ und daraus

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

Schauen wir uns nun die Enthalpie an:

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = dQ + Vdp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp.$$

Umformen nach dQ ergibt $dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp$. Da der Vorgang nun isobar

ist, folgt $dQ_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$ und daraus

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (2)$$

Was ist nun der Unterschied zwischen C_V und C_P ?

Die Erklärung auf Formelbasis sieht so aus:

C_V ist die Ableitung der Inneren Energie nach der Temperatur (siehe (1)), C_P ist die Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur (siehe(2)). Die Innere Energie und Enthalpie stehen wie folgt in Beziehung zu einander:

$$H = U + pV = U + nRT$$

Die Ableitung der Gleichung nach der Temperatur ergibt:

$$\left(\frac{dH}{dT} \right)_P = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V + nR$$

// //

C_P	C_V	$+ nR$
-------	-------	--------

Das heisst also, dass die beiden Wärmekapazitäten sich nur um einen geringen Energiebetrag unterscheiden. Dieser geringer Energiebetrag kommt von der zusätzlichen Volumenarbeit bei einem isobaren Prozess.

Die Wärmekapazität eines Stoffes ist eine extensive Eigenschaft: so haben 100g Wasser eine 100mal so große Wärmekapazität wie 1 g Wasser. Bezieht man die Wärmekapazität auf die Masseneinheit eines Stoffes, so spricht man von der spezifischen Wärmekapazität. Diese wird in $\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ angegeben

Die Wärmekapazität eines Stoffes kann man relativ einfach bestimmen. Dem System wird eine bekannte Wärmemenge, z.B. in Form elektrischer Energie, zugeführt und der daraus resultierende Temperaturanstieg registriert. Die Wärmekapazität ergibt sich dann als Verhältnis der zugeführten Wärmemenge zum Betrag des Temperaturanstiegs.

Ein großer Zahlenwert für die Wärmekapazität bedeutet, dass die Zufuhr einer bestimmten Wärmemenge nur eine relativ kleine Temperaturänderung hervorruft. Hat ein Stoff eine große Wärmekapazität, so hat er eine große Wärmeaufnahmefähigkeit.

Teil I: Die spezifische Wärmekapazität von Gasen.

I.1 Einleitung

Führt man einem Gas Wärme zu, so wird diese in Form Innerer Energie, und zwar in translatorischen, rotatorischen und vibronischen Freiheitsgraden gespeichert. Ein N-atomiges Gasmolekül besitzt 3N Freiheitsgrade. Dabei entfallen drei Freiheitsgrade auf die Translation, zwei bzw. drei auf die Rotation und 3N-5 bzw. 3N-6 Freiheitsgrade auf die Schwingung. Translation bedeutet, dass das Molekül, wenn man es in ein Koordinatensystem bringt, sich in x-, y- und z-Richtung bewegt. Daraus folgt:

$$E_{trans} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \quad (3)$$

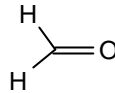
Bei der Rotation bereits muss man zwischen linearen und gewinkelten Molekülen unterscheiden. Gewinkelte Moleküle können sich um x-, y- und z-Richtung drehen, lineare Moleküle jedoch nur um x- und y-Richtung. Die Anregung der Drehung um die z-Achse benötigt zu viel Energie. Es ergibt sich:

$$E_{rot,gewinkelt} = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2$$
$$E_{rot,linear} = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 \quad (4)$$

Für die Schwingung verbleiben für lineare Moleküle $3N-5$, für gewinkelte Moleküle $3N-6$ Freiheitsgrade. Die Schwingungsenergie ist in potentieller und kinetischer Form gespeichert:

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \mathbf{m} \dot{\mathbf{x}}^2 + \frac{1}{2} C x^2 \quad (5)$$

Die obigen Gleichungen sind aus quadratischen Freiheitsgraden aufgebaut. Nach dem Gleichverteilungssatz kommen jedem quadratischen Freiheitsgrad $\frac{1}{2} RT$ pro Mol zu. Betrachtet man nun z.B. Formaldehyd :



Das Molekül besitzt $3 \cdot 4 = 12$ Freiheitsgrade. Drei entfallen auf die Translation, drei auf die Rotation (das Molekül ist gewinkelt) und sechs Freiheitsgrade auf die Schwingung. Die Schwingungsfreiheitsgrade werden doppelt gezählt. Somit besitzt das Molekül eine Energie von $18RT$ und eine Wärmekapazität von $18R$.

Diese Energie und Wärmekapazität jedoch wird vom Molekül erst bei sehr hohen Temperaturen erreicht. Tatsächlich beobachtet man eine starke Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität. Strebt die Temperatur gegen Null, so tut dies auch die Wärmekapazität. Das ist dadurch zu erklären, dass die Energien für die einzelnen Freiheitsgrade gequantelt sind. Dieses bedeutet, dass die Translation schon bei niedrigen Temperaturen angeregt ist. Will man nun die Rotation oder gar Schwingung anregen, muss man jeweils eine bestimmte Energie dem System zuführen. Das bedeutet andererseits, dass bei sehr kleinen Temperaturen die zugeführte Wärmemenge sogar für die Anregung der Translationsfreiheitsgrade nicht ausreicht und somit die Wärmeaufnahme eines Gases nicht gegeben ist. Um die Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie und somit auch der Wärmekapazität exakter voraussagen zu können, müssen wir uns der Konzepte der statistischen Thermodynamik bedienen.

Die statistische Thermodynamik betrachtet Zustandssummen, d.h. die Zahl der Zustände, die bei gegebener Temperatur erreichbar sind.

I.2 Die Zustandssumme der Translation

Den allgemeinen Ausdruck der Zustandssumme liefert uns die statistische Thermodynamik:

$$q_n = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta e_i} \quad (6)$$

Aus dem Modell des Teilchens im Kasten erhalten wir für die Energie:

$$e = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (7)$$

Zunächst wollen wir die Zustandssumme für eine Dimension berechnen. Wir setzen die Energie in die Zustandssumme ein und beachten $\mathbf{b} = 1/k_B T$:

$$q_{n,x} = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{h^2 n_x^2}{k_B T 8mL_x^2} \right\} .$$

Ist das Volumen groß, so rücken die einzelnen Energieniveaus dicht zusammen und wir können in sehr guter Näherung die Summe durch ein Integral ersetzen:

$$q_{n,x} = \int_0^{\infty} \exp \left\{ -\frac{h^2 n_x^2}{k_B T 8mL_x^2} \right\} dn \quad (8)$$

Wir lösen durch Substitution:

$$q_{n,x} = \int_0^{\infty} e^{-y^2} dn; y = \sqrt{\frac{\hbar^2}{k_B T m L^2}} n \Rightarrow \frac{dy}{dn} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{k_B T m L^2}} \Rightarrow dn = \sqrt{\frac{k_B T m L^2}{\hbar^2}} dy \Rightarrow$$

$$q_{n,x} = \sqrt{\frac{k_B T m L^2}{\hbar^2}} \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy \xrightarrow{\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2}} q_{n,x} = \sqrt{\frac{k_B T m L^2}{\hbar^2}} \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

Der Übergang ins dreidimensionale liefert:

$$q^3 = \frac{L^3}{h^3} (2m p k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

Mit $L^3=V$ kommt man schließlich zu der Zustandssumme der Translation, die auch die Volumenabhängigkeit deutlich zeigt:

$$q_{trans} = \frac{V}{h^3} (2m p k_B T)^{\frac{3}{2}} \quad (9)$$

I.3 Die Zustandssumme der Rotation

Die Quantenmechanik liefert uns für die Rotation $e_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$. (10)

Es gilt $m = -1, \dots, +1$, womit sich $(2l+1)$ entartete Rotationsniveaus ergeben. Für einen großen Trägheitsmoment geht die Summe wie bei der Translation ins Integral über. Damit ergibt sich beim Einsetzen in die Gleichung (6):

$$q_{rot} = (2l+1) \int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)\right\} dl \quad (11)$$

Wir lösen durch Substitution:

$$q_{rot} = (2l+1) \int_0^{\infty} e^{-y} dl; y = \frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1) \Rightarrow \frac{dy}{dl} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B T} (2l+1) \Rightarrow dl = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2 (2l+1)} dy \Rightarrow$$

$$q_{rot} = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \int_0^{\infty} e^{-y} dy \xrightarrow{\int_0^{\infty} e^{-y} dy = 1} q_{rot} = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2}. \text{ Mit der Rotationstemperatur } \Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B T}$$

ergibt sich die Zustandssumme für die Rotation:

$$q_{rot} = \frac{T}{\Theta_{rot}} \quad (12)$$

I.4 Die Zustandssumme der Schwingung

Aus der Quantenmechanik folgt für die Schwingungsenergie $e_v = \hbar \omega_0 (\mathbf{n} + 1/2)$. (13)

Einsetzen in die Gleichung (6) führt zu

$$q_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\hbar \omega_0 (\mathbf{n} + 1/2)}{k_B T}\right\}. \quad (14)$$

Im Gegensatz zur Rotation und Translation liegen bei der Schwingung die Niveaus so weit auseinander, dass man die Summe nicht zu einem Integral vereinfachen kann. Man muss die Summe direkt bestimmen.

Wir ersetzen $x = \frac{\hbar \omega_0}{k_B T}$ und erhalten

$$q_v = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\{-x(n+1/2)\}. \quad (15)$$

Beide Seiten der Gleichung werden nun mit e^{-x} multipliziert und man kommt zu:

$$q_v * e^{-x} = \sum \exp\{-x(n+3/2)\} \quad (16)$$

Wir subtrahieren nun die Gleichung (16) von der Gleichung (15):

$$q_v(1 - e^{-x}) = e^{-x/2} \Rightarrow q_v = \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}} \Rightarrow q_v = \frac{\exp\left\{-\frac{\hbar \omega_0}{2k_B T}\right\}}{1 - \exp\left\{-\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}\right\}}.$$

Mit der Schwingungstemperatur $\Theta_v = \frac{\hbar \omega_0}{k_B}$ kommt man schließlich zu der Zustandssumme

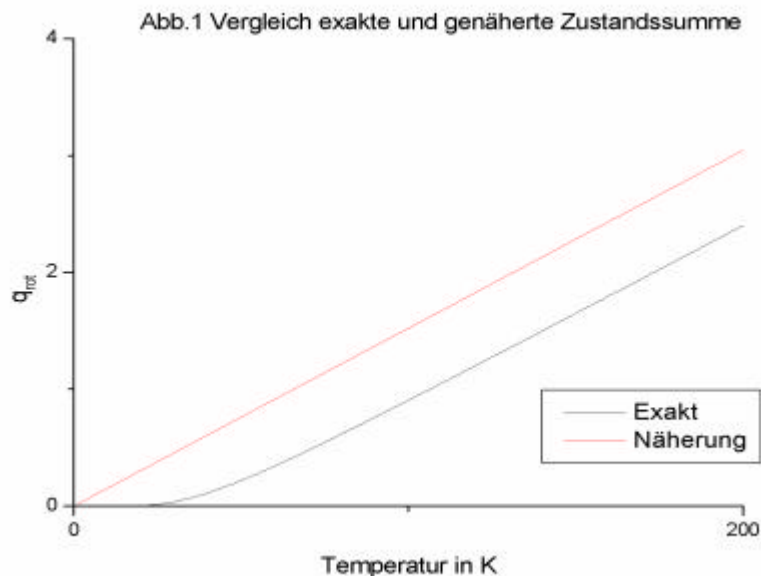
der Schwingung:

$$q_v = \frac{e^{-\frac{\Theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}} \quad (17)$$

Anhand der Rotation wollen wir nun für ein HD-Molekül einmal die Zustandssumme unter Verwendung des exakten Ausdrucks (Gl.11) und einmal unter Verwendung der Näherung (Gl.12) berechnen und das Ergebnis anschließend diskutieren.

Die Berechnung der Zustandssummen erfolgt numerisch mit Origin.
(Der dazugehörige Script findet sich im Anhang)

Das Ergebnis wird in Abb.1 dargestellt:



Man kann dem Graphen eine schöne Übereinstimmung zwischen Näherung und exakter Berechnung entnehmen. Es gibt lediglich bei sehr kleinen Temperaturen Abweichungen. Das bedeutet also, dass wir mit der Näherung, die ja einfacher zu handhaben ist, auch für die Innere Energie und die Wärmekapazität exakte Werte bekommen.

Folglich soll die Wärmekapazität für das HD-Molekül numerisch berechnet werden. Der Ausdruck für die Wärmekapazität ist folgender:

$$C_{v,\text{gesamt}} = C_{v,\text{trans}} + C_{v,\text{rot}} + C_{v,\text{vib}}$$

Wir müssen also aus den Zustandssummen (Gl.9,12,17) zuerst die Energien berechnen und daraus dann durch Ableiten die einzelnen Wärmekapazitäten.

$C_{v,\text{trans}}$:

Es gilt folgender Zusammenhang:

$$U_{\text{trans}} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v; \text{ wobei } Q = \frac{1}{N!} q_{\text{trans}}^N$$

Aus dieser Beziehung und Gleichung 9 folgt:

$$U_{\text{trans}} = 3/2 RT \text{ und somit } C_{v,\text{trans}} = 3/2 R$$

$C_{v,\text{rot}}$:

Hier gilt folgender Zusammenhang:

$$U_{\text{rot}} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v; \text{ wobei } Q = q_{\text{rot}}^N$$

Mit Gleichung 12 folgt dann:

$$U_{\text{rot}} = RT \text{ und } C_{v,\text{rot}} = R$$

$C_{v,\text{vib}}$:

Für U_{vib} und Q gilt die gleiche Beziehung wie unter $C_{v,\text{rot}}$, sodass mit Gleichung 17 folgt:

$$U_{vib} = \frac{1}{2} N_A * h\nu + \frac{N_A * h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \text{ und somit } C_{vib} = R * \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2}$$

$$\text{Es folgt also } C_{v,gesamt} = 3/2R + R + R * \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2}$$

Mithilfe dieses Ergebnisses wird nun ein dazugehöriger Origin-Script geschrieben (s. Anhang).

Das Gesamtergebnis stellt folgende Graphik dar:

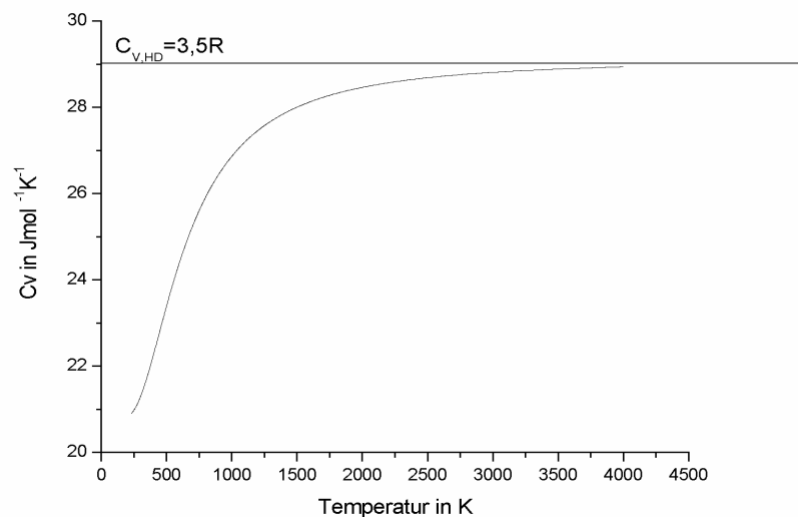


Abb.2

II. Spezifische Wärme einfacher Körper

Einleitung

Wir wollen uns nun die Festkörpern, wie es zum Beispiel Metalle sind, ansehen. Wir müssen uns überlegen in welcher Form ein Festkörper die Energie speichern kann. Festkörper besitzen eine Kristallstruktur. Die Atome sind sehr dicht gepackt, man spricht auch von Kugelpackungen. Wenn man so eine Kugelpackung vor seinem geistigen Auge vorstellt, kann man leicht nachvollziehen, dass die Atome keinerlei Möglichkeiten haben in der Packung sich in den drei Raumrichtungen zu bewegen oder zu rotieren. Das hat zur Folge, dass die Atome lediglich die Schwingungsfreiheitsgrade zur Verfügung haben, um Energie zu speichern.

Wir können uns die Atome auch als eine Ansammlung von N harmonischen Oszillatoren vorstellen.

Wir wollen nun sehen welche Werte die Energie und die Wärmekapazität annehmen können.

II.1 Die Regel von Dulong-Petit

Wir betrachten das Modell von N harmonischen Oszillatoren zunächst klassisch. Wie wir uns schon überlegt haben, gibt es nur Schwingungsfreiheitsgrade. Demzufolge ergibt sich:

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{2} mv^2$$

Aus dem Gleichverteilungssatz folgt, dass jedem quadratischen Freiheitsgrad $\frac{1}{2} k_B T$ zukommen. Wir erhalten daraus $E_{\text{vib}} = k_B T$. Bei dieser Überlegung haben wir jedoch nur einen Oszillator und eine Raumrichtung betrachtet. Für Ein Mol Oszillatoren und für alle drei Raumrichtungen folgt:

$$E = 3N_A k_B T = 3RT \quad (18)$$

Und somit die Wärmekapazität

$$C_{V,\text{vib}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3R \quad (19)$$

Wie wir bei Gasen erkannt haben, gilt auch für Festkörper, dass der Wert 3R nur bei hohen Temperaturen erreicht werden kann, wenn bereits alle Freiheitsgrade angeregt sind.

Wir beobachten auch bei Festkörpern eine starke Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität, die ebenfalls gegen Null strebt, wenn die Temperatur auf Null Kelvin sinkt. Das heißt also, dass wir bei hohen Temperaturen auf Dulong und Petit vertrauen können, für sehr kleine Temperaturen uns jedoch eine andere Lösung überlegen müssen.

II.2 Das Einstein-Modell

Einstein hat angenommen, dass die Atome in einer Kugelpackung sich unabhängig voneinander bewegen. Er hat sich also nur die Bewegung eines Teilchens angeschaut und die Nachbaratome als eingefroren betrachtet.

Zur Berechnung der Wärmekapazität bemühen wir die Zustandssumme einer Schwingung (Gl. 17). Für die mittlere Schwingungsenergie gilt

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V ; Q = q^N \quad (20)$$

Setzen wir also Gleichung 17 in Gleichung 20 ein und beachten, dass in diesem Modell jedes Atom drei Schwingungsfreiheitsgrade besitzt, so ergibt sich:

$$U_{\text{vib}} = k_B T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \ln \left\{ \left(\frac{e^{-h\nu/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \right)^{3N} \right\} \right]_V$$

Vereinfachen des natürlichen Logarithmus und Ableiten nach T ergibt:

$$U_{vib} = 3Nk_B T^2 \left[\frac{h\nu}{2k_B T^2} + \frac{\frac{h\nu}{k_B T^2} * e^{-h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \right]$$

Wir erweitern den zweiten Summanden mit $e^{h\nu/k_B T}$, dividieren die Gleichung durch ν und vereinfachen:

$$U_{vib} = \frac{3}{2} N_A h\nu + \frac{3N_A h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

Beachten der Schwingungstemperatur führt schließlich zu:

$$U_{vib} = \frac{3}{2} N_A h\nu + \frac{3R\Theta_v}{e^{\Theta_v/T} - 1} \quad (21)$$

Durch Differenzieren nach der Temperatur erhalten wir daraus die Wärmekapazität:

$$C_{vib} = 3R \frac{\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 e^{\Theta_v/T}}{\left(e^{\Theta_v/T} - 1\right)^2} \quad (22)$$

Experimentell beobachtet man, dass wenn $T \rightarrow 0$ strebt, so strebt auch $C_V \rightarrow 0$ und wenn $T \rightarrow \infty$, so strebt C_V nach Dulong-Petit gegen $3R$. Um zu überprüfen, inwieweit die Einsteinsche Theorie diesen Beobachtungen gerecht wird, betrachten wir die Grenzwerte. Unter Anwendung des Verfahrens nach l'Hospital erhalten wir

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{vib} = \lim_{T \rightarrow 0} 3R \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\Theta/T}}{\left(e^{\Theta/T} - 1\right)^2} = 0; \quad \lim_{T \rightarrow \infty} C_{vib} = \lim_{T \rightarrow \infty} 3R \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\Theta/T}}{\left(e^{\Theta/T} - 1\right)^2} = 3R.$$

Trotz der sehr guten Übereinstimmung von Einstein mit Dulong-Petit und dem Experiment, beobachtet man bei sehr kleinen Temperaturen eine ganz andere Proportionalität zwischen C_p und der Temperatur. Dann ist $C_p \sim T^3$! Einstein kann diesen Zusammenhang nicht erklären. Diese Unzulänglichkeit der Einsteinschen Theorie liegt sicherlich darin, dass Einstein nur ein Teilchen betrachtet hat. Berücksichtigt man die Bewegung der Nachbarpartikel, so sind die Kräfte, die auf ein ausgewähltes Teilchen wirken, nicht länger lediglich von der Verschiebung eben dieses Teilchens abhängig, sondern auch von der Verschiebung der Nachbarpartikel. Ist dies der Fall, so kann man nicht mehr davon ausgehen, dass alle Teilchen mit nur einer festen Frequenz ν schwingen. An diesem Punkt setzt das Debyesche Modell des Festkörpers ein.

II.3 Das Debye-Modell

An dieser Stelle betrachten wir lediglich die Grundzüge dieses Modells. Anschließend diskutieren wir seine Korrelation mit den experimentellen Beobachtungen.

Das Frequenzspektrum der Teilchen des Festkörpers wird im Rahmen dieser Theorie mit einer ähnlichen Methode hergeleitet, mit der man auch das Frequenzspektrum der schwarzen Strahlung berechnet. Dabei spielt der Begriff der spektralen Verteilungsfunktion oder Zustandsdichte $D(\nu)$ eine wichtige Rolle. Durch Multiplikation der Zustandsdichte mit der

Schwingungsenergie eines einzelnen Teilchens (21) und Integration von $v = 0$ bis $v = v_{\max}$ erhält man die molare Schwingungsenergie des elementaren Festkörpers:

$$U_{\text{vib}} = \int_0^{n_{\max}} U_{\text{Teilchen}} \cdot D(\mathbf{n}) d\mathbf{n} = \frac{9}{8} N_A h \mathbf{n}_{\max} + \frac{9hN_A}{\mathbf{n}_{\max}^3} \int_0^{\mathbf{n}_{\max}} \frac{\mathbf{n}^3}{e^{\frac{h\mathbf{n}}{kT}} - 1} d\mathbf{n} \quad (23)$$

Es wurde weiterhin N durch $N_A \cdot n$ ersetzt und durch n dividiert. Substituieren wir $h\nu/kT$ durch x und führen für $h\nu_{\max}/k$ die sogenannte Debye-Temperatur Θ_D ein, so vereinfacht sich (23) zu

$$U_{\text{vib}} = \frac{9}{8} R \cdot \Theta_D + 9R \cdot T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (24)$$

Dabei wurde $N_A \cdot k$ durch R ersetzt. Durch differenzieren nach T erhält man schließlich für die molare Wärmekapazität

$$C_{\text{vib}} = 9R \left(\frac{T^3}{\Theta_D^3} \right) \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (25)$$

Für die Grenzwertbetrachtung wird zunächst von (25) ausgegangen und nach passender Reihenentwicklung auf das Verhalten der Wärmekapazität rückgeschlossen. Es ergeben sich die folgenden Zusammenhänge:

$T \rightarrow \infty$:

Für hohe Temperaturen findet man folgende Reihenentwicklung:

$$C_{\text{vib}} = 3R - \frac{3}{20} \frac{R\Theta^2}{T^2} \pm \dots \quad (26)$$

Da wir hohe Temperaturen betrachten, können wir nach dem ersten Glied abbrechen und erhalten den Dulong-Petitschen Wert $3R$.

$T \rightarrow 0$:

Für die molare Wärmekapazität bei sehr tiefen Temperaturen ergibt sich

$$C_{\text{vib}} \underset{T \rightarrow 0}{=} 233,8 \cdot R \frac{T^3}{\Theta_D^3}. \quad (27)$$

Dies steht im Einklang mit dem experimentellen Befund der T^3 -Abhängigkeit der Wärmekapazität für sehr kleine Temperaturen.

II.4 Das Elektronengas

Theoretisch können wir erwarten, dass die Wärmekapazität von Metallen $4.5 R$ betragen muss ($3R$ Vibration + $\frac{3}{2}R$ Translation der Elektronen). Tatsächlich finden wir aber eine Wärmekapazität von $3R$. Um diesen Effekt beschreiben zu können, müssen wir uns der Fermi-Dirak-Statistik zuwenden, was wir an dieser Stelle jedoch nicht tun wollen. Es sei nur erwähnt, dass aus dieser Statistik sich für die Elektronen folgendes ergibt:

$$C_{vib, Elektronen} = \frac{p^2}{2} R \cdot \frac{kT}{e_F} = gT \quad (28)$$

e_F = Fermi-Energie

In g wurden alle Konstanten zusammengefasst.

Betrachtet man im Vergleich dazu die Leitungselektronen klassisch, so erhält man:

$$C_{vib} = \frac{3}{2} R \quad (29)$$

C_{vib} ist also unabhängig von T .

Die Kernaussage dieser Statistik ist, dass bei extrem kleinen Temperaturen ($T < 1K$) die Elektronen tatsächlich zur der Wärmekapazität, und zwar fast ausschließlich, beitragen. Doch bereits ab $1K$ überwiegt der Schwingungsanteil den Elektronenanteil.

Das bedeutet, dass dieser Effekt in unserem Experiment irrelevant ist, weil wir höchstens eine Temperatur von $77K$ erreichen.

III. Versuchsdurchführung

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität eines Aluminiumzylinders ($m=552g$) soll untersucht werden.

Dazu kühlt man den Zylinder auf Stickstofftemperatur ab. Der Zylinder befindet sich anschließend in einem Dewar-Gefäß. Die Messung erfolgt unter Vakuum, so dass der Vorgang isochor und isobar verläuft. Man nimmt zuerst eine Eichkurve auf, um später von der Spannung auf die Temperatur umrechnen zu können. Anschließend wird dem Aluminiumzylinder elektrische Wärme zugeführt und dabei die Temperaturänderung registriert. Dabei ergibt sich die zugeführte Wärmemenge :

$$Q = U \cdot I \cdot t$$

Und daraus die spezifische Wärmekapazität:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta T}; n = \frac{m}{M}; M = 26,98 g \cdot mol^{-1}$$

IV. Messwerte und Auswertung

Messwerte für die Eichkurve :
Tabelle1

Graph für die Eichkurve:

Spannung in V	Temperatur in K
1,08816	81,1
1,60469	119,75
3,62984	273,15
4,66435	350,85

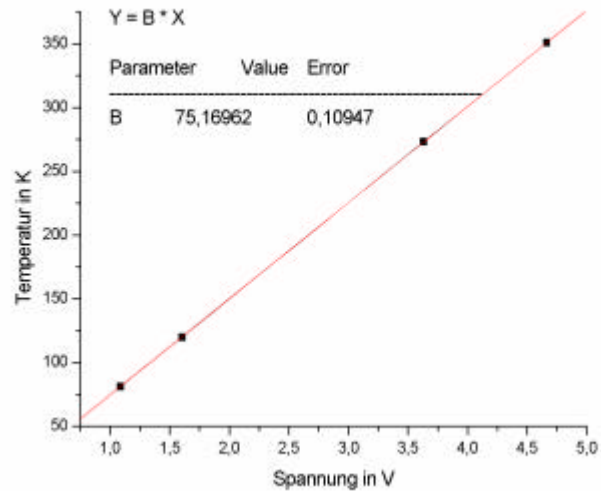


Abb.3

Aus der Eichkurve ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Spannung und der Temperatur:

$$T = 75,16962U$$

Messwerte für Aluminium

ΔT in V	ΔT in K	T in V	T in K	I in A	U in V	t in s	C_v in $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0,08403	6,317	1,3144	98,803	0,794	60,5	30	11,151025
0,07162	5,384	1,4519	109,139	0,79	60,6	30	13,038831
0,05655	4,251	1,5816	118,888	0,789	60,7	30	16,51986
0,07314	5,498	1,7249	129,660	0,789	60,8	40	17,058374
0,07085	5,326	1,8899	142,063	0,789	60,8	40	17,609732
0,04938	3,712	2,036	153,045	0,789	60,8	30	18,949719
0,04238	3,186	2,1744	163,449	0,788	60,8	30	22,051702
0,04621	3,474	2,3058	173,326	0,79	60,8	30	20,275332
0,04481	3,368	2,4298	182,647	0,789	60,9	30	20,916674
0,0371	2,789	2,5648	192,795	0,789	60,8	30	25,222025
0,04071	3,060	2,6707	200,756	0,789	60,9	30	23,023241
0,03523	2,648	2,7523	206,889	0,788	60,9	30	26,57077
0,03734	2,807	2,8392	213,422	0,788	60,9	30	25,069315
0,03363	2,528	2,9233	219,743	0,788	60,9	30	27,834916
0,03953	2,971	2,9968	225,268	0,788	60,9	30	23,680451
0,03879	2,916	3,0666	230,515	0,788	60,8	30	24,092579
0,0396	2,977	3,1387	235,935	0,787	60,9	30	23,608593

Tabelle2

Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität für Aluminium

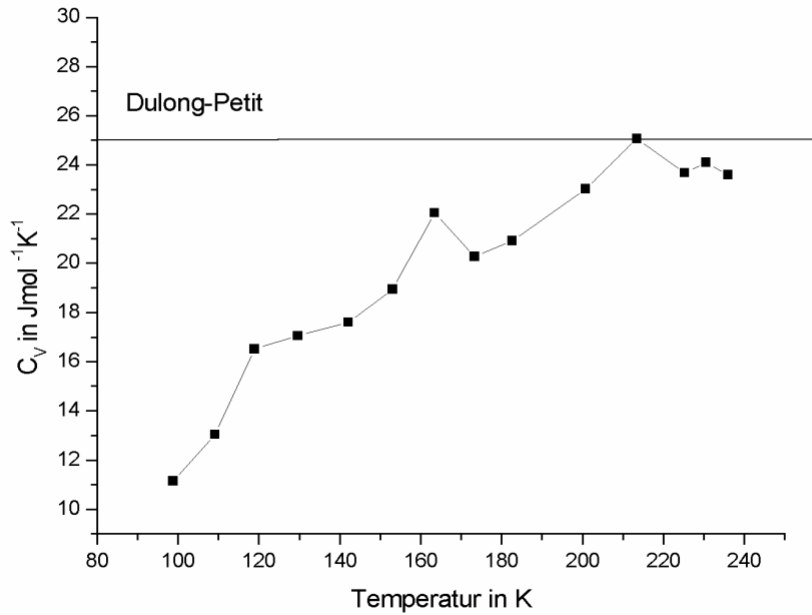


Abb.4

Die Wertepaare 10, 12 und 14 wurden rausgenommen, weil diese deutlich daneben liegen.

Nun wollen wir das Einstein-Modell an unsere Messwerte anpassen. Dieses geschieht numerisch durch Variation der charakteristischen Temperatur Θ_V und Minimierung der Fehlerquadratsumme (Origin-Script im Anhang).

Die folgende Abbildung stellt die charakteristische Temperatur Θ_V als Funktion der Fehlerquadratsumme dar:

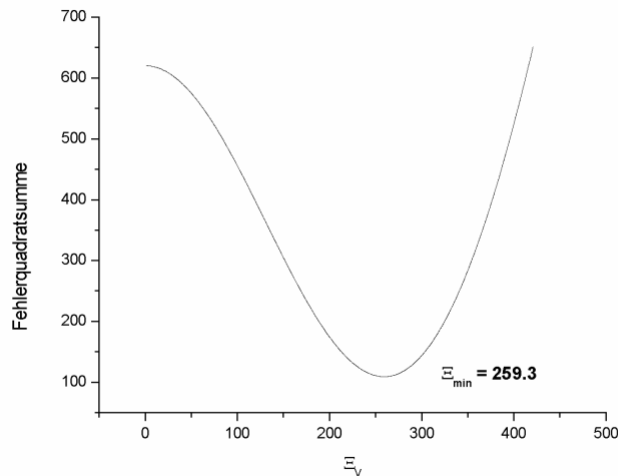


Abb.5

Aus dieser Berechnung ergibt sich aus dem Minimum des Graphen die Einsteintemperatur $\Theta_V = 259,3$ K. Wir verwenden diese Temperatur und die Gleichung 22, um das Einstein-Modell an unsere Werte anzupassen. Die Anpassung ergibt folgende Zahlenwerte:

T in K	Cv (wir) [JK ⁻¹ mol ⁻¹]	Debye [JK ⁻¹ mol ⁻¹]	Einstein [JK ⁻¹ mol ⁻¹]
98,803	11,15103	10,17472	14,4747
109,139	13,03883	12,83962	15,90369
118,888	16,51986	14,74331	17,02744

129,66	17,05837	16,36775	18,06153
142,063	17,60973	17,79982	19,03561
153,045	18,94972	18,78826	19,74452
163,449	22,0517	19,54692	20,31005
173,326	20,27533	20,14445	20,76911
182,647	20,91667	20,62177	21,14474
200,756	23,02324	21,36629	21,74697
213,422	25,06932	21,77828	22,08904
225,268	23,68045	22,10243	22,3627
230,515	24,09258	22,2303	22,47177
235,935	23,60859	22,35352	22,57748

Tabelle3

Die folgende Abbildung zeigt einen Vergleich zwischen unseren Messwerten und den an das Einstein-Modell angepassten Werten:

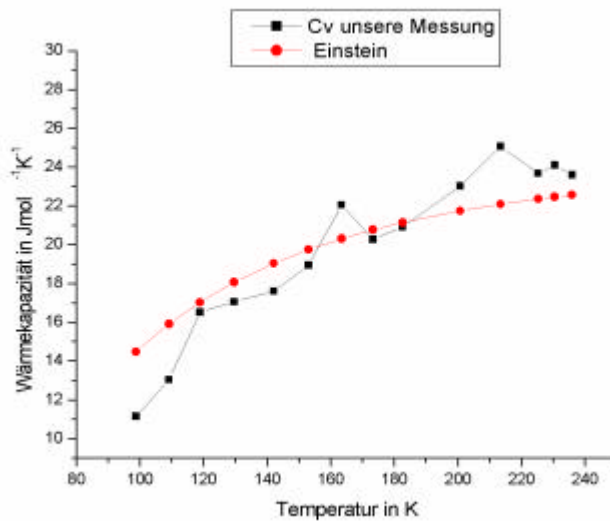


Abb.6

Wir wollen nun analog zum Einstein-Modell das Debye-Modell an unsere Werte anpassen. Die Minimierung der Fehlerquadratsumme (Origin-Script im Anhang) ergab als Minimum für die Debye-Temperatur $\Theta_D=340$ K. Die anhand dieser Temperatur berechneten Werte können der Tabelle 3 entnommen werden. Die folgende Abbildung zeigt die Abhängigkeit zwischen der Debye-Temperatur und der Fehlerquadratsumme.

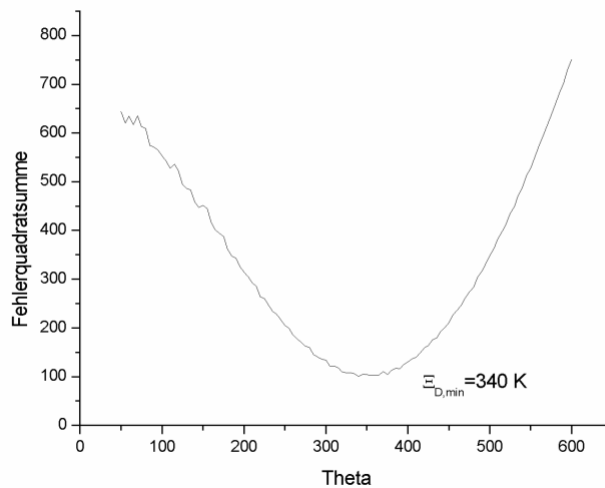


Abb.7

Hier noch ein Vergleich zwischen unseren Werten und den nach Debye berechneten:

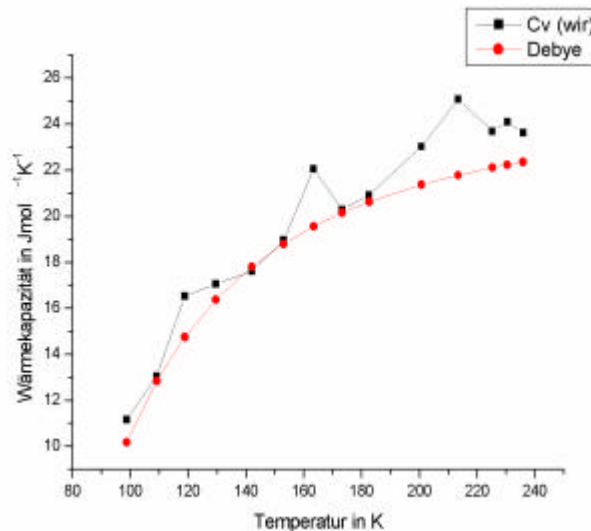


Abb.8

An den Abb.6 und 8 wird deutlich, dass die beiden Modelle sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen. Man sieht auch, dass Debye deutlich näher an das Experiment rankommt als Einstein. Bei Einstein gibt es vor allem bei niedrigen Temperaturen große Abweichungen. Die Ursache dafür wurde in II.2 diskutiert.

V. Literatur

- 1 G. Wedler, „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 4.Auflage, Wiley-VCH, 1997
- 2 P.W.Atkins, „Physikalische Chemie“, 3. korrigierte Auflage, Wiley-VCH, 2001

Anhang

Berechnung der Zustandssummen für ein HD-Molekül (Aufgabe I.5.2)

// erzeugung des ergebnis-worksheets:

window -n data ergebnis;

worksheet -a 3;

worksheet -t 1 4;

worksheet -t 2 1;

worksheet -t 3 1;

/**hier stehen die Konstanten ****

// I= my * r^2

$I = \frac{(1.673 \cdot 10^{-27}) \cdot (3.348 \cdot 10^{-27})}{(1.673 \cdot 10^{-27}) + (3.348 \cdot 10^{-27})} \cdot (7.4136 \cdot 10^{-11})^2$;

// theta= h^2/(2*I*kb)

$\theta = \frac{(1.05457 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot I \cdot (1.38066 \cdot 10^{-23})}$;

```

for (T=1;T<=1000;T++) { //T = Temperatur
endw=0;           //Wert der Zustandssumme fuer neue Temp. zuruecksetzen

// Bdg, Schleife nur solange tew <> 0. While Schleife ...

    for (j=1;j<=200;j++) { //J = Rotationsquantenzahl

        ew=(theta/T)*j*(j+1);
        tew=(2*j+1)*exp(-ew);
        endw=endw+tew;
    };

endw2=T/theta;

ergebnis_a[T]=T;
ergebnis_b[T]=endw; // Exakte Lösung
ergebnis_c[T]=endw2; // Naeherung

};

```

Numerische Berechnung des Temperaturverlaufes der Wärmekapazität für HD (Aufgabe I.5.3)

```

// erzeugung des ergebnis-worksheets:
window -n data ergebnis;
worksheet -a 2;
worksheet -t 1 4;
worksheet -t 2 1;

//***hier stehen die Konstanten *****

R=8.314510;
// theta= (h*omega)/k
theta=((1.05457*10^(-34))*(2.57795*10^(14))/(1.38066*10^(-23)));
for (T=230;T<=4000;T++) { //T = Temperatur

    ew=(theta/T);
    Cv=(R*(ew^(2))*(exp(ew))/(exp(ew)-1)^2);
    endw=Cv+(2.5*R);

```

```
ergebnis_a[T]=T;  
ergebnis_b[T]=endw; // Exakte Lösung
```

```
};
```

```
//*****
```

// Minimierung der Fehlerquadratsumme (Aufgabe II.4.5)

```
// die messdaten muessen in worksheet data1 stehen  
// mit x-achse in data1_a;
```

```
/**hier stehen die Konstanten*****
```

```
R=8.314510;
```

```
nmess=17; // Anzahl Messwerte
```

```
nfit=300; // Anzahl Fitparameter
```

```
window -n data ergebnis; // erzeugung des ergebnis-worksheets:
```

```
worksheet -a 2;
```

```
worksheet -t 1 4;
```

```
worksheet -t 2 1;
```

```
/** Deklaration *****
```

```
create sumfqs_a nfit; // FitTemperatur X-Koordinate Array mit 300 Pos
```

```
create sumfqs_b nfit; // Fehlerquadratsumme Y-Koordinate Array mit 300 Pos
```

```
create tempfunc nmess; // DS für die Ergebnisse (Funkt) zum Ausgeben
```

```
create tempfqs nmess; // DS für die Ergebnisse (Fehlerquadrat) zum Ausgeben
```

```

theta=1; // startwert des fitparameters

for (ii=1;ii<=nfit;ii++) { //Anzahl an Anpassungen

    for (x=1;x<=nmess;x++) { //für alle Messwerte... (17 mal)

        ewert=theta/data1_T[x];
        tempfunc[x]=(3*R*(ewert)^2*exp(ewert))/(exp(ewert)-1)^2; // funktion mit
momentanem fitparam.(alle Exp Werte)

        tempfqs[x]=(tempfunc[x]-data1_cv[x])^2; // enthaelt momentane fehlerquadrate über
alle Exp. Werte

    };
    // Benutzung der ORIGIN- implementierten function sum zum
// aufsummieren eines datansatzes
    sum(tempfqs); // summieren der fehlerquadrate
    sumfqs_b[ii]=sum.total;
    sumfqs_a[ii]=theta;
    theta=theta+1;
};

// ausgabe des ergebnisses
ergebnis_c=sumfqs_a;
ergebnis_d=sumfqs_b;

```