

Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum

Spezifische Wärme

– Vorbereitung –

Armin Burgmeier Robert Schittny

In diesem Versuch wollen wir die spezifische Wärme eines Festkörpers, in unserem Fall *Dysprosium*, bei verschiedenen Temperaturen messen und analysieren.

1 Thermodynamische Grundlagen

1.1 Die spezifische Wärme eines Festkörpers

Ein thermodynamisches System kann durch drei Zustandsgrößen vollständig bestimmt werden, z.B. mit Druck p , Volumen V und Temperatur T . Mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV \quad (1)$$

lässt sich allgemein eine Wärmekapazität definieren (U : innere Energie; Q : dem System zugeführte Wärme; S : Entropie; W : am System geleistete Arbeit):

$$C_X = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_X \quad (2)$$

Dabei wird die Variable X festgehalten und stellt eine weitere Zustandsgröße dar, die konstant ist. Die Wärmekapazität beschreibt die Änderung der Temperatur bei einer gewissen Energieänderung. Wichtig sind insbesondere die Wärmekapazität C_V bei konstantem Volumen sowie die Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck (jeweils bezogen auf eine Stoffmenge von 1 Mol):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

2 Phasenübergänge

Der Unterschied zwischen C_V und C_p ist bei einem Festkörper äußerst gering, sodass er meist vernachlässigt werden kann.

Um zur stoffmengenunabhängigen *spezifischen Wärme* zu gelangen, dividieren wir noch durch die Stoffmenge n :

$$c_V = \frac{C_V}{n} \quad c_p = \frac{C_p}{n} \quad (4)$$

1.2 Latente Wärme

Als *latente Wärme* bezeichnet man die Wärmemenge, die bei einem Phasenübergang aufgenommen oder abgegeben wird. Sie heißt *latent* (lat. für *verborgen*), weil dabei keine Temperaturänderung stattfindet.

1.3 Freie Energie

Die *freie Energie* F ist ein thermodynamisch Potential (auch *Helmholtz-Potential*) und beschreibt die Energie, die man benötigt, um ein System zu erstellen, das bei einer bestimmten Temperatur T im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht. Sie ist wie folgt definiert:

$$F = U - TS \quad (5)$$

Dabei ist U die innere Energie, T die Temperatur und S die Entropie.

2 Phasenübergänge

Phasenübergänge werden genutzt, um qualitative Zustandsänderungen eines Materials bei Änderung der Umgebungsbedingungen zu beschreiben. Allgemein gehen bei einem Phasenübergang makroskopische Ordnungsformen ineinander über. So sind z.B. Wechsel zwischen Aggregatzuständen (fest, flüssig, gasförmig) Phasenübergänge, aber auch der Wechsel der Kristallstruktur oder die Änderung des magnetischen Verhaltens sind Phasenübergänge.

Man spricht dabei von einem Phasenübergang n -ter Ordnung, wenn die n -te Ableitung der freien Energie F unstetig, die $n - 1$ „vorherigen“ Ableitungen aber stetig sind.

1. Ordnung Ein Phasenübergang 1. Ordnung zeichnet sich durch eine Unstetigkeit der ersten Ableitung ($\partial G/\partial T$) der freien Energie aus. Dies ist gleichbedeutend mit einer *latenten Wärme* am Phasenübergang.

2. Ordnung Die spezifische Wärme beim Phasenübergang 2. Ordnung kann insbesondere das Verhalten am kritischen Punkt T_c betreffend hinreichend gut mit dem *Skalengesetz* beschrieben werden:

$$c = \frac{A_{\pm}}{\alpha} |t|^{-\alpha} + Et + B \quad (6)$$

3 Magnetismus in Festkörpern

Dabei ist t die reduzierte Temperatur $t = (T - T_N)/T_N$ mit der *Neél-Temperatur* T_N , an der der Phasenübergang auftritt; der Vorfaktor A_{\pm} ist verschieden für den Temperaturbereich unterhalb (A_-) und oberhalb (A_+) von T_N . α ist der sog. *kritische Exponent*, $Et+B$ beschreibt das nichtkritische Verhalten des Systems. Der kritische Exponent sowie die Neél-Temperatur können also nach Abzug nichtkritischer Beiträge aus der Auftragung von c über T ermittelt werden.

Außerdem zeigen beide Phasenübergänge einen Sprung oder eine Divergenz in der spezifischen Wärme:

$$c = -T \left(\frac{d^2 F}{dT^2} \right) \quad (7)$$

3 Magnetismus in Festkörpern

Wir wollen hier kurz die verschiedenen Formen von Magnetismus vorstellen, die bei Festkörpern beobachtet werden können, da das in diesem Versuch untersuchte Element Dysprosium Phasenübergänge zwischen verschiedenen Arten des Magnetismus aufweist.

Die makroskopisch beobachtbare Magnetisierung setzt sich dabei additiv aus den Beiträgen der einzelnen Bausteine des Festkörpers zusammen, Magnetismus ist also ein *kooperatives Phänomen*.

3.1 Diamagnetismus

Bringt man einen diamagnetischen Festkörper in ein äußeres Magnetfeld \mathbf{B} , so induziert dieses atomare magnetische Momente in den Bausteinen des Festkörpers. Diese sind dem äußeren Feld entgegengerichtet, der Festkörper erfährt also eine rücktreibende Kraft, wenn er in das Magnetfeld eingebracht wird.

3.2 Paramagnetismus

Paramagnetische Materialien besitzen auch ohne äußeres Feld bereits atomare magnetische Momente, die jedoch ungeordnet vorliegen und somit zu keiner makroskopischen Magnetisierung führen. Ein äußeres Feld richtet diese Momente aus, sodass das Feld im Festkörper verstärkt wird. Ein paramagnetischer Körper wird also von einem äußeren Magnetfeld angezogen.

3.3 Ferromagnetismus

Beim Ferromagnetismus sind die magnetischen Momente einzelner Teilchen nicht unabhängig voneinander, sondern richten sich in gewissen Bereichen, den sog. *Weißschen Bezirken*, parallel aus. Die statistische Verteilung und Orientierung dieser Bezirke bewirkt aber, dass auch hier im Normalfall keine makroskopische Magnetisierung existiert.

Ein äußeres Magnetfeld bewirkt nun, dass bestimmte Weißsche Bezirke auf Kosten anderer wachsen, sodass sich mehr und mehr atomare magnetische Momente parallel zum angelegten Magnetfeld ausrichten. Die Stärke dieser Ausrichtung ist dabei abhängig

4 Eigenschaften von Dysprosium

von der Stärke des äußeren Feldes. Schaltet man das äußere Magnetfeld wieder ab, so bleibt die Magnetisierung des ferromagnetischen Festkörpers teilweise erhalten. Diese Restmagnetisierung nennt man *Remanenz*. Um wieder eine statistische Verteilung zu erzeugen, wird ein Gegenfeld benötigt, welches *Koerzitivfeld* genannt wird.

Die permanente Magnetisierung von Ferromagneten ist temperaturabhängig, oberhalb einer kritischen Temperatur T_C (*Curie-Temperatur*) wird diese Magnetisierung vollständig zerstört.

3.4 Antiferromagnetismus

Die atomaren magnetischen Momente sind auch beim Antiferromagnetismus nicht unabhängig voneinander, richten sich aber spontan antiparallel aus. Antiferromagnetische Körper zeigen daher nach außen kein magnetisches Verhalten. Oberhalb der sog. *Neél-Temperatur* stört die Wärmebewegung jedoch diese Ordnung und der Körper verhält sich wie ein Paramagnet.

4 Eigenschaften von Dysprosium

Dysprosium ist ein chemisches Element mit dem Symbol Dy und der Ordnungszahl 66. Es gehört zu den Metallen der *seltene Erden*.

Unterhalb der Curietemperatur von $T_C = 90$ K hat Dysprosium eine ferromagnetische Ordnung, die oberhalb der Curietemperatur in eine helikale antiferromagnetische Ordnung übergeht. Dieser Übergang ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Phasenübergang 1. Ordnung, der mit einer latenten Wärme verbunden ist.

Oberhalb der Neél-Temperatur von $T_N = 180$ K zeigt sich ein zweiter Phasenübergang zu einem Paramagneten. Dieser ist ein Phasenübergang 2. Ordnung. Für die hier verwendete polykristalline Dy-Probe ergeben sich für den kritischen Bereich $|t| < 0,2$ folgende Faktoren im Skalengesetz (siehe Formel 6):

$$E = 2,63 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \quad B = 8,716 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \quad (8)$$

5 Versuchsbeschreibung

Im Versuch „Spezifische Wärme“ wollen wir die spezifische Wärme des Stoffes Dysprosium (*Dy*) in verschiedenen Temperaturbereichen bestimmen. Besonders interessiert uns dabei das Verhalten an einem Phasenübergang erster Ordnung bei der Curie-Temperatur ($T_C \approx 90\text{K}$) und an einem Phasenübergang zweiter Ordnung bei der Neél-Temperatur ($T_N \approx 180\text{K}$).

Die latente Wärme verbunden mit dem Phasenübergang erster Ordnung wollen wir auch bestimmen.

6 Versuchsaufbau

Wir verwenden ein Kryostat, mit dessen Hilfe die Temperaturregelung durchgeführt wird. Zunächst wird der Kryostat auf unter 10–4mbar evakuiert, sodass der Wärmeaustausch durch Strömung minimiert wird. Die eigentliche Probe befindet sich in einem heizbaren Becher, der mit flüssigem Stickstoff umspült wird. Eine Kupferplatte zwischen Becher und Kryostatboden sorgt für gute Wärmeleitung.

Um Strahlungsverluste zu vermeiden wird die Temperatur des Bechers während des gesamten Versuchs der Temperatur der Probe angepasst. Zur Messung der Temperaturen verwenden wir einen temperaturabhängigen Widerstand, der von einem bekannten Messstrom durchflossen wird.

Der Versuch wird mit einem *LABVIEW*-Programm gesteuert, das die Messdaten automatisch protokolliert. Nach Vorgabe von Heizleistung P und Temperaturschrittweite ΔT sorgt es automatisch dafür, dass alle ΔT Temperaturschritte ein Messwert aufgenommen und im Anschluss die Bechertemperatur der Proben temperatur angepasst wird.

7 Versuchsdurchführung

Nach der Abkühlung auf etwa $T = 77\text{K}$ testen wir zuerst die Stabilität der Proben temperatur. Dazu heizen wir den Becher auf $T = 87\text{K}$ und beobachten, wie die Proben temperatur wegen der Wärmestrahlung des Bechers langsam den gleichen Wert annimmt.

Dann messen wir bei konstanter Heizleistung den Temperaturverlauf über der Zeit bis wir die Curietemperatur überschritten haben. Aus dem Verlauf können wir die latente Wärme am Phasenübergang bestimmen.

Im Anschluss bestimmen wir die spezifische Wärme im Bereich um T_C . Dazu führen wir der Probe elektrisch einen gewissen Energiebetrag ΔU zu und beobachten den dadurch hervorgerufenen Temperaturanstieg ΔT . Ist die Stoffmenge des untersuchten Material bekannt, so ergibt sich nach Gleichung 4 daraus die spezifische Wärmekapazität. Genau genommen wird im Versuch eher der Druck des Probematerials konstant bleiben und nicht das Volumen, das heißt wir messen eigentlich c_p . Aber für Festkörper gilt $c_p \approx c_v$, sodass wir diesen Umstand ignorieren können.

Wir sind besonders interessiert an c_v im Bereich des ersten Phasenübergangs, da wir daraus auch die latente Wärme bestimmen können. Mit dem gleichen Verfahren bestimmen wir die spezifische Wärme aber auch in einem großen Temperaturbereich bis etwa $T = 250\text{K}$.

8 Bestimmung der latenten Wärme

8.1 Bestimmung aus dem Temperaturverlauf

Tragen wir die Temperatur der Probe über der Zeit auf, so werden wie im Bereich der Curie-Temperatur einen Abschnitt sehen, in dem die Temperatur nahezu konstant sein sollte. Hier bewirkt die zugeführte Wärme nicht eine Erhöhung der Temperatur, sondern

9 Bestimmung der Entropie und Spinentropie

den Phasenübergang. Ist die Heizleistung konstant, dann entspricht die latente Wärme der Heizleistung multipliziert mit dem Zeitraum in dem die Temperatur konstant ist:

$$Q_L = Pt \quad (9)$$

Praktisch wird es aber so sein, dass die Temperatur nicht konstant ist, da z.B. durch beschränkte Wärmeleitfähigkeit des Dysprosiums der Phasenübergang nicht an jeder Stelle der Probe gleichzeitig stattfindet. Stattdessen werden wir einen Bereich erkennen, in dem die Kurve flacher verläuft als in der Umgebung. Dies ist der Bereich in dem der Phasenübergang stattfindet, allerdings wird nicht alle zugeführte Energie für den Übergang verwendet, da auch ein Teil in die Temperaturerhöhung geht. Daher gilt Gleichung 9 in dieser Form nicht mehr.

8.2 Bestimmung aus der spezifischen Wärme

Aus der Auftragung der spezifischen Wärme über der Temperatur können wir auch die latente Wärme ermitteln. Dazu gehen wir von Gleichung 4 aus, aus der sich nach Integration

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT \quad (10)$$

ergibt. Dies entspricht der gesamten, dem System zugeführten Wärme bei Temperaturanstieg von T_1 auf T_2 . Kennen wir die Wärme, die zur Temperaturerhöhung aufgewandt wird (zum Beispiel in dem wir den Verlauf der Kurve kurz vor und nach dem Bereich der Curie-Temperatur in diesen hinein extrapolieren), dann ergibt sich die latente Wärme aus der Differenz dieser beiden Größen.

9 Bestimmung der Entropie und Spinentropie

Die Entropie ist definiert als

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (11)$$

oder

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (12)$$

Da wir an der mit dem Phasenübergang verbundenen Entropie interessiert sind, entspricht die Wärmeänderung ΔQ der latenten Wärme. T ist die Curie-Temperatur, die wir durch eine Mittelwertbildung der Temperatur in dem Bereich bestimmen können, in dem die spezifische Wärme im c/T -Diagramm vom gewöhnlichen Verlauf abweicht.

Den so berechneten Wert vergleichen wir mit dem theoretischen Wert für die Spinentropie

$$S = R \log(2J + 1) \quad (13)$$

10 Bestimmung des kritischen Exponenten und der kritischen Temperatur

wobei R die Gaskonstante bezeichnet.

Der Gesamtdrehimpuls J wird bestimmt durch die zehn $4f$ -Elektronen des Dysprosioms. Nach den Hundschen Regeln verteilen sich die ersten sieben Elektronen in gleiche Spinrichtung. Dies führt zu einem Spin von $S_1 = \frac{7}{2}$, die Drehimpulsquantenzahlen addieren sich zu $L_1 = 0$. Die verbleibenden drei Elektronen werden in anderer Spinrichtung absteigend nach Drehimpulsquantenzahl aufgefüllt, sodass sich hier $L_2 = 6$ und $S_2 = -\frac{3}{2}$. Summation aller Zwischenergebnisse liefert $J = 8$.

10 Bestimmung des kritischen Exponenten und der kritischen Temperatur

Zur Bestimmung dieser beiden Größen genügt es den Verlauf der spezifischen Wärme im Bereich um die Néel-Temperatur an die Modellfunktionen aus Gleichung 6 zu fitten. Da dieses Modell das Verhalten für etwa $|t| < 0,2$ gut beschreibt und wir die Néel-Temperatur bei etwa 180K erwarten, verwenden wir dazu die Daten zwischen 144K und 216K.