

Zusammenfassung 3 - Thermische Eigenschaften der Festkörper

→ Wichtige Größen:

- Innere Energie U : In einem Festkörper mit N Atomen gilt: $U = 3Nk_B T$, da alle N Atome in allen drei Raumrichtungen Schwingungen führen können. Da die Energie der Translation in einer Richtung $k_B T$ ist ($\frac{1}{2}k_B T$ von pot. und kin. Energie), kommt man insgesamt auf $3k_B T$ bei einem Atom.

- Boltzmann-Konstante k_B : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$.

- Wärmekapazität C : Diese ist definiert als die Änderung der inneren Energie pro Änderung der Temperatur:

$$C = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{\partial U}{\partial T} \Rightarrow C = 3Nk_B \text{ (Festkörper mit } N \text{ Atomen)}$$

- Wärmemenge (Wärmeenergie) Q : Es gilt $Q = C \cdot \Delta T$, da Q auch eine Energie beschreibt.

- Spezifische Wärme c : Auf Masse bezogene Wärmekapazität, d.h. die Wärmemenge, die gebraucht wird, um die Temperatur des Festkörpers mit der Masse m um 1 Grad zu erhöhen:

$$c = \frac{1}{m} \cdot C = \frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

- Molwärme c_m : Die auf 1 Mol bezogene Wärmekapazität, d.h. die Wärmemenge, die gebraucht wird, um die Temperatur des 1 Mol Festkörpers (mit N_A (Avogadro-Konst.) Atomen) um 1 Grad zu erhöhen:

$$c_m = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{1}{n} \cdot C \text{ (n: Stoffmenge)} \Rightarrow c_m = 3N_A k_B = 24,9 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \text{ (1 Mol Festkörper)} \text{ (bei hohen Temperaturen)}$$

⇒ Da dieser Wert von c_m stoffunabhängig ist, gilt er bei hohen Temperaturen für alle Stoffe (Dulong-Petit'sches Gesetz).

Siehe auch Bild 3.1 im Skript. Obwohl bei Metallen ΔU auch von der Energie der freien Elektronen neben die der Atome beeinflusst wird, gilt dieses Gesetz auch für Metalle. Der Grund ist, dass nur ein kleiner Bruchteil ($10^{-3} n$) der vorhandenen Elektronendichte n im Metall zur spezifischen Wärme beitragen und damit der Einfluss der Elektronen vernachlässigbar gering bleibt (siehe Skript S. 80-82 für die Herleitung).

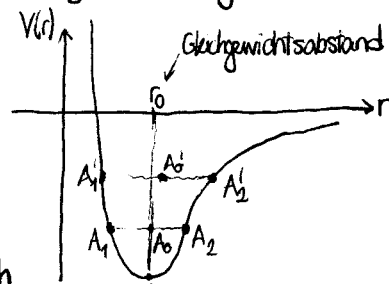
→ Für tiefe Temperaturen:

1) Einstein-Modell: Alle Schwingungen der N Atome sind unabhängige harmonische Oszillatoren, daher nimmt c_m mit abnehmender Temperatur ab, Alle Oszillatoren haben eine einzige Oszillationsfrequenz.

2) Debye Näherung: Die Annahme der einzigen Osz-frequenz ist falsch, das Spektrum der Phononenfrequenzen soll berücksichtigt werden. ⇒ Debye-Näherung stellt die Abnahme $c_m \sim T^3$ besser dar. (siehe Bild 3.2 im Skript)

→ Thermische Ausdehnung: Die thermische Ausdehnung der Festkörper kommt wegen des unsymmetrischen Verlaufs der potentiellen Energie um die Atomzustände.

Wie man beim Bild rechts beobachten kann, schwingt das Atom zwischen A_1 und A_2 um A_0 ($r=r_0$). Bei größeren Temperaturen schwingt es zwischen A_1' und A_2' , da die Energie steigt, um A_0' ($r=r'$), wobei $r' > r_0$ gilt und damit eine Ausdehnung zustandekommt.



→ Wichtige Größen:

- thermische Ausdehnungskoeffizient α : Diese gilt für (Längen-)Körper, die sich nur in einer Richtung ausdehnen und wird als relative Längenänderung $\frac{\Delta l}{l}$ pro Temperaturänderung ΔT definiert:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{1}{\Delta T}$$

- Volumenausdehnungskoeffizient β : Gilt für Volumenkörper, die sich in allen Raumrichtungen ausdehnen. Es gilt:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \beta \cdot \Delta T \text{ und } \beta = 3\alpha \text{ (siehe Skript S. 73 für Herleitung)}$$

- Grüneisenregel (für Metalle): Umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen α und Bindungskraft:

$$\alpha \sim \frac{1}{T_S} \text{ mit } T_S: \text{ Schmelztemp. (nimmt mit steigender Bindungskraft zu)}$$

→ Wärmeleitfähigkeit:

Im thermischen Gleichgewicht besitzen die Festkörper eine homogene Temperaturverteilung.

Wenn aber dieses Gleichgewicht durch Erwärmung an einem Ende gestört wird, dann leitet der Körper die Wärmeenergie

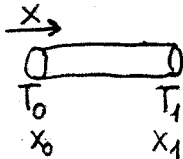
vom heißen zum kalten Ende, um das Gleichgewicht wieder herzustellen. Das geschieht in Isolatoren mittels Phononen und in Metallen mittels Phononen und freier Elektronen, die am heißen Ende die Energie aufnehmen, sich bis zum kalten Ende bewegen und dort durch Streuprozesse ihre Wärmeenergie abgeben. Die dabei transportierte Wärmemenge wird gegeben durch:

$$\Delta Q = -\lambda A \nabla T \Delta t \Leftrightarrow \frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\lambda A \nabla T \Leftrightarrow \dot{Q} = -\lambda A \nabla T$$

(zeitliche Änderung der Wärmemenge = -Wärmeleitfähigkeit · Fläche · Temp.-gradient)
(gilt für Wärmeleitung)

→ Der Temperaturgradient

z.B. (1-dim.):



$$\nabla T = \frac{T_1 - T_0}{x_1 - x_0}$$

vektoriell: $\vec{\nabla} T = \nabla T \cdot \begin{cases} \vec{e}_x, \text{ für } T_0 < T_1 \\ -\vec{e}_x, \text{ für } T_0 > T_1 \end{cases}$

zeigt in die Richtung des steilsten Temperaturanstiegs, d.h. vom kalten zum heißen Ende.

⇒ Deswegen gibt es bei der Gleichung für Wärmestrom \dot{Q} ein negatives Vorzeichen, weil Wärmestrom genau in die umgekehrte Richtung gerichtet ist, d.h. vom heißen zum kalten Ende.

→ $W = \dot{Q} = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$ nennt man die Wärmestromdichte.

→ λ (Wärmeleitfähigkeit) wird wie oben entweder nur von Phononen (Isolator) oder von Phononen und freien Elektronen verursacht. Für den Beitrag der Phononen gilt:

$$\lambda_{ph} = \frac{1}{3} C_{ph} v \cdot l$$

mit C_{ph} : Wärmekap. der Phononen pro Volumeneinheit
 v : Schallgeschw.
 l : freie Weglänge der Phononen

(siehe Skript S.74 für die Herleitung)

⇒ Je größer die Wärmekap., desto wärmeleitfähiger ist der Festkörper.

⇒ Da l von der Streuung, im Gitter durch Kristalldefekte und Streuung bei anderen Phononen beeinflusst wird, gilt: Je reiner der Festkörper, umso größer ist l und umso wärmeleitfähiger ist der Festkörper.

⇒ λ ist temperaturabhängig und diese Abhängigkeit hat meistens rechts im Bild ermittelten Verlauf. Der Grund ist:

→ Wenn T sinkt, dann sinkt C_{ph} auch, wenn T zu hoch ist, dann sinkt l , da es viele Phononen erzeugt werden, die wiederum eine erhöhte Streuung verursachen.

→ Bei Metalle kommt der Beitrag der Elektronen dazu, der für die hohe Wärmeleitfähigkeit der Metalle verantwortlich ist. Es gilt:

$$\lambda_{el} = \frac{1}{3} C_{el} v_{el} \cdot l_{el}$$

→ Das freie Elektronengas: Elektronen sind Fermionen und gehorchen daher der Fermi-Statistik, d.h. die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines Zustands im thermodynamischen Gleichgewicht ist:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

mit E_F : Fermienergie, für das $f(E_F, T) = \frac{1}{2}$ gilt.

⇒ Die Elektronendichte n berechnet man, indem diese Besetzungswahrsch.dichte mit der Zustandsdichte (Dichte der erlaubten Zustände) multipliziert und dann dieses Produkt integriert wird:

$$n = \int_0^{\infty} D(E) f(E, T) dE$$

(siehe Bild 3.8 und 3.9 im Skript)

-Es wird sehr hohe Temperaturen benötigt, um Elektronen im Fermi-See anzuregen, daher werden i.d.R. nur 10^{-2} der Elektronen angeregt. Daher gilt, dass C_{el} klein ist, aber trotzdem v_{el} ist sehr groß und damit auch λ_{el} ist relativ groß

→ Wiedemann-Franz'sches Gesetz: Verknüpft die Wärmeleitfähigkeit λ mit der elektrischen Leitfähigkeit σ :

$$\frac{\lambda_{el}}{\sigma \cdot T} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} = 2,44 \cdot 10^{-8} \frac{V^2}{K^2}$$

(siehe Skript S.83 für die Herleitung)

