

Anfängerpraktikum V201

## **Das Dulong–Petit-Gesetz**

Helena Nawrath  
helena.nawrath@tu-dortmund.de

Carl Arne Thomann  
arnethomann@me.com

Durchführung: 18. November 2014      Abgabe: 25. November 2014

TU Dortmund – Fakultät Physik

## 1 Ziel

Versuchsziel ist es, herauszufinden, ob die Methoden der klassischen Physik zur Beschreibung von Teilchenschwingungen in Festkörpern ausreichen oder ob diese quantenmechanisch beschrieben werden müssen. Dazu wird mit einem Mischungskalorimeter die material- und temperaturunabhängige Molwärme bestimmt, die klassisch nach dem Dulong-Petit-Gesetz konstant  $C_V = 3R$  beträgt.

## 2 Theorie

Wird ein Körper um eine Temperatur  $\Delta T$  erhitzt, wird dazu die Wärmemenge

$$\Delta Q = cm\Delta T \quad (1)$$

aufgewandt. Die materialabhängige Konstante  $c$  bezeichnet die Wärmekapazität. Bezogen auf die erwärmte Masse  $m$  des Körpers, wird von der spezifischen Wärmekapazität gesprochen. Wenn keine Arbeit zum Erwärmen des Körpers aufgebracht wird kann nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta A \quad (2)$$

mit  $\Delta A = 0$  die Wärmemenge auch als Energieform aufgefasst werden. Damit ist die Einheit der Wärmekapazität  $[c] = \text{J/kgK}$ .

Erhitzt man 1 mol Atome mit  $dQ$  um  $dT$  kann das bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen geschehen. Dann ist die aufgewandte Molwärme  $C_p$  bzw.  $C_V$ . Verwendet man erneut Gleichung (2) ergibt sich für ein konstantes Volumen

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT}. \quad (3)$$

Diese Tatsache erklärt die kinetische Theorie der Wärme; sie beschreibt makroskopische Vorgänge durch das mikroskopische Verhalten von Atomen, indem die einzelnen Energien der Atome summiert und anschließend gemittelt werden. Daraus ergibt sich die gemittelte innere Energie

$$\bar{U} = \bar{E}_{\text{kin.}} + \bar{E}_{\text{pot.}}. \quad (4)$$

Wird die Schwingung eines einzelnen Atomes betrachtet, schwingt es aufgrund zweier Kräfte – Trägheits- und rücktreibende Kraft – um seine Ruhelage.

$$F_T + F_R = m\ddot{x} + Dx = 0. \quad (5)$$

Diese Bewegungsgleichung beschreibt einen harmonischen ungedämpften Oszillator. Durch Integration ergibt sich sowohl für die potentielle, als auch für die kinetische Energie  $\bar{E}_{\text{pot.}} = \frac{1}{4}DA^2 = \bar{E}_{\text{kin.}}$  mit der Amplitude  $A$  der Lösung der Differentialgleichung. Eingesetzt in Gleichung (4) folgt daraus mit dem Äquipartitionstheorem  $\bar{U} =$

$2\bar{E}_{\text{kin.}} = kT$ . Jenes besagt, dass ein Atom im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung eine kinetische Energie  $\bar{E}_{\text{kin.}} = kT$  pro Bewegungsfreiheitsgrad besitzt.  $k = (1.38 \cdot 10^{-23} \pm 9.1 \cdot 10^{-7})\text{J/K}$  ist die Boltzmann-Konstante. Wird nun erneut 1mol Atome betrachtet, die jeweils drei Freiheitsgrade besitzen ergibt sich für die gemittelte innere Energie

$$\tilde{U} = 3N_{\text{L}}\bar{U} = 3N_{\text{L}}kT = 3R. \quad (6)$$

$N_{\text{L}} = (2.687 \cdot 10^{25} \pm 0.0000024)\text{m}^{-3}$  ist die Lohschmidtsche Zahl und gibt die Anzahl der Atome innerhalb einer Volumeneinheit an. Wird der Ausdruck für die gemittelte innere Energie der Atome in Gleichung (3) eingesetzt ist

$$C_{\text{V}} = \frac{3RT}{dT} = 3R. \quad (7)$$

Dies ist die Aussage des Dulong-Petit-Gesetzes der klassischen Physik : Bei konstantem Volumen beträgt die Molwärme  $C_{\text{V}} = 3R$ ;  $R = (8.314 \pm 9.1 \cdot 10^{-7})\text{J/kgK}$  ist dabei die allgemeine Gaskonstante. Die Molwärme ist für die meisten Elemente schon bei  $T = 20^{\circ}\text{C}$  konstant – nur für Atome mit gerigem Atomgewicht wie Blei oder Bohr gilt dies erst ab  $T \approx 1000^{\circ}\text{C}$ . Für sehr geringe Temperaturen  $\lim_{T \rightarrow 0} C_{\text{V}} = 0$ .

Die klassische Physik nimmt an, dass die Energieaufnahme und -abgabe kontinuierlich geschieht. Die Quantentheorie revidiert diese Annahme: Schwingt ein Oszillator mit der Frequenz  $\omega$  werden nur Energiepakete der Form  $\Delta U = n\hbar\omega$  abgegeben, wobei  $n$  Element der natürlichen Zahlen ist. Die mittlere innere Energie aller Atome ist nicht mehr proportional zur Temperatur  $T$  und es ergibt sich die komplizierte Abhängigkeit

$$\bar{U} = \hbar\omega(\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1)^{-1}, \quad (8)$$

die Energie dargestellt als geometrische Reihe.

$$\tilde{U} = 3N_{\text{L}}\bar{U}. \quad (9)$$

Analog zur klassischen Mechanik eingesetzt in (3) ergibt sich

$$C_{\text{V}} = \frac{3N_{\text{L}}\bar{U}}{dT}. \quad (10)$$

Für den Fall geringer Temperaturen gilt dasselbe wie in der klassischen Physik  $\lim_{T \rightarrow 0} C_{\text{V}} = 0$ , im Falle hoher Temperaturen gilt  $\lim_{T \rightarrow \infty} C_{\text{V}} = 3R$ , wenn die e-Funktion mit der Taylor-Entwicklung genähert wird.

Dies zeigt, dass das Dulong-Petit-Gesetz für extrem hohe Temperaturen einer geeigneten Näherung entspricht und der quantisierte Energieaustausch durch einen kontinuierlichen dargestellt werden kann. Dies ist dann der Fall, wenn  $\hbar\omega \ll kT$  ist. Für geringe Atomgewichte gilt die Näherung erst für entsprechend große Temperaturen, weil die Frequenz  $\omega \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$  ist.

Im Versuch soll die Molwärme bei konstantem Druck  $C_p$  gemessen werden. Diese steht über

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 \kappa V_0 T \quad (11)$$

mit der Molwärme bei konstantem Volumen  $C_V$  in Beziehung.  $\alpha$  ist der Ausdehnungskoeffizient,  $\kappa$  das Kompressionsmodul und  $V_0$  das Molvolumen. Außerdem wird vom Idealfall ausgegangen, dass die aufgenommene Wärmemenge  $Q_1$  gleich der abgegebenen Wärmemenge  $Q_2$  ist und kein weiterer Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Mit Gleichung (1) und einigen Umformungen ergibt sich

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w)}{m_k(T_k - T_m)} \quad (12)$$

für die Wärmekapazität der Probe. In einer separaten Messung muss zuvor die spezifische Wärmekapazität

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y(T_y - T'_m) - c_w m_x(T'_m - T_x)}{(T'_m - T_x)} \quad (13)$$

des Dewar-Gefäßes bestimmt werden. Die Molwärme kann über  $C = cM$  mit der molaren Masse  $M$  bestimmt werden.

### 3 Durchführung

Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Etiam lobortis facilisis sem. Nullam nec mi et neque pharetra sollicitudin. Praesent imperdiet mi nec ante. Donec ullamcorper, felis non sodales commodo, lectus velit ultrices augue, a dignissim nibh lectus placerat pede. Vivamus nunc nunc, molestie ut, ultricies vel, semper in, velit. Ut porttitor. Praesent in sapien. Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Duis fringilla tristique neque. Sed interdum libero ut metus. Pellentesque placerat. Nam rutrum augue a leo. Morbi sed elit sit amet ante lobortis sollicitudin. Praesent blandit blandit mauris. Praesent lectus tellus, aliquet aliquam, luctus a, egestas a, turpis. Mauris lacinia lorem sit amet ipsum. Nunc quis urna dictum turpis accumsan semper.

## 4 Auswertung

### 4.1 Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes

Zur Bestimmung der Wärmekapazität des verwendeten Dewar-Gefäßes, deren Wert für die folgenden Berechnungen notwendig ist, wird die Temperatur  $T_x$  und die Masse  $m_x$  der Wassermenge im Gefäß, die Temperatur  $T_y$  und die Masse  $m_y$  der hinzugefügten Wassermenge und die Mischungstemperatur  $T_m$  bestimmt. Zur Bestimmung der Massen  $m_x$  und  $m_y$  werden die Wassermengen zusammen mit den jeweiligen Gefäßen gewogen und

Masse $m_x$ g	Masse $m_y$ g	Temperatur $T_x$ K	Temperatur $T_y$ K	Temperatur $T_m$ K
270	296	364.35	294.75	325.15

**Tabelle 1:** Messwerte der Kalorimetrie des Dewargefäßes.

die Massen der Gefäße ( $m_{\text{Becherglas}} = 196 \text{ g}$  und  $m_{\text{Dewargefäß}} = 852 \text{ g}$ ) von den gemessenen Werten abgezogen. Es ergeben sich dadurch die Werte für die Bestimmung der Wärmekapazität in Tabelle 1.

Gemäß der Formel ??

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T'_m) - c_w m_x (T'_m - T_x)}{(T'_m - T_x)} \quad (14)$$

und mit dem Literaturwert[NO] der spezifischen Wärmekapazität von Wasser  $c_w = 4,18 \text{ J/(g K)}$  wird die Wärmekapazität des Dewargefäßes zu

$$c_g m_g = 218,02 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (15)$$

bestimmt.

## 4.2 Wärmekapazität und Molwärme der Proben

Probe	$m_w$ g	$m_k$ g	$T_w$ K	$T_k$ K	$T_m$ K
Blei	574	385.55	296.65	356.05	299.05
	537	385.55	294.95	364.15	298.35
	583	385.55	295.45	348.85	297.65
Graphit	544	107.23	295.65	356.45	298.75
Kupfer	562	139.77	295.25	355.45	299.55

**Tabelle 2:** Messwerte der Kalorimetrie der Proben.

$m_k$  ist die Masse der Probe,  $T_w$  ist die Temperatur der Probe, nachdem sie erhitzt und bevor sie in das Dewargefäß gelassen wird.  $m_w$  ist die Masse des Wassers im Dewar-Gefäß,  $T_w$  ist seine Temperatur. Es wird die Formel ??

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w)}{m_k(T_k - T_m)} \quad (16)$$

benutzt, um die spezifische Wärmekapazität der Proben zu ermitteln. Die Messwerte sind in der Tabelle 2 aufgetragen.

Es wird der Zusammenhang zwischen den beiden Festlegungen für Molwärmen  $C_p$  und  $C_V$  nach Gleichung (??) benutzt, um die experimentell schwierig zu bestimmende Molwärme  $C_V$  mit den errechneten Werten von  $C_p$  für jede Probe zu bestimmen. Durch

	spez. Wärmekapazität $c_k$ J/(K kg)	Molwärme $C_p$ J/K	Molwärme $C_V$ J/K
Blei	0.286	59.225	57.490
	0.330	68.386	66.655
	0.296	61.308	59.581
Blei, gemittelt	$0.31 \pm 0.08$	$63.7 \pm 16.5$	$61.242 \pm 2.773$
Graphit	1.249	149.826	149.796
Kupfer	1.413	89.717	88.983

**Tabelle 3:** Ermittelte Eigenschaften der Proben.

mehrfaches Messen bei der Blei-Probe ist eine Fehlerrechnung möglich. Via Mittelwertbildung und der Bestimmung der Standardabweichung des Mittelwertes

$$\sigma_x = \sqrt{\sigma_x^2} := \sqrt{\frac{1}{n^2 - n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (17a)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (17b)$$

mit  $x \in \{c_k, C_p, C_V\}$  ergeben sich für Blei die gemittelten Werte in Tabelle 3

### 4.3 Vergleich der spezifischen Wärmekapazität mit der Literatur

	Spezifische Wärmekapazität $c_k$ der Proben		
	Gemessen J/(K kg)	Literatur J/(K kg)	Abweichung [%]
Blei	0.286	0.129	121.71
	0.330	dto.	155.81
	0.296	dto.	129.46
Blei, gemittelt	$0.31 \pm 0.08$	dto.	$140.31 \pm 37.98$
Graphit	1.249	0.715	74.69
Kupfer	1.413	0.381	270.87

**Tabelle 4:** Abweichung der spezifischen Wärme von der Literatur[SpeziWaerme].

Abweichung [%]		
Blei, gemittelt	Graphit	Kupfer
$146 \pm 11$	500.54	256.74

**Tabelle 5:** Abweichungen vom erwarteten Wert nach Dulong–Petit-Gesetz.

#### 4.4 Vergleich der Molwärme mit dem Dulong–Petit-Gesetz

Nach Kapitel ?? werden die ermittelten Molwärmen  $C_V$  bei konstantem Volumen mit dem Wert

$$C_V = 3 \cdot R \quad (18)$$

verglichen, der durch das Dulong–Petit-Gesetz vorausgesagt wird.

$R = (8,314\,462\,1 \pm 0,000\,007\,5) \text{ J}/(\text{mol K})$  ist die (allgemeine) Gaskonstante [Gaskonstante]. Die Abweichungen vom erwarteten Wert sind in Tabelle 5 aufgetragen.

Die Unsicherheiten in den Werten von Graphit und Kupfer stammen nur von der Unsicherheit in der Gaskonstante  $R$ . Die Größenordnung der Unsicherheiten ist  $10^{-4}\%$  und damit vernachlässigbar klein.

## 5 Diskussion

Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Etiam lobortis facilisis sem. Nullam nec mi et neque pharetra sollicitudin. Praesent imperdiet mi nec ante. Donec ullamcorper, felis non sodales commodo, lectus velit ultrices augue, a dignissim nibh lectus placerat pede. Vivamus nunc nunc, molestie ut, ultricies vel, semper in, velit. Ut porttitor. Praesent in sapien. Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Duis fringilla tristique neque. Sed interdum libero ut metus. Pellentesque placerat. Nam rutrum augue a leo. Morbi sed elit sit amet ante lobortis sollicitudin. Praesent blandit blandit mauris. Praesent lectus tellus, aliquet aliquam, luctus a, egestas a, turpis. Mauris lacinia lorem sit amet ipsum. Nunc quis urna dictum turpis accumsan semper.

## Literatur

- [1] John D. Hunter. „Matplotlib: A 2D Graphics Environment“. In: *Computing in Science and Engineering* 9.3 (2007), S. 90–95. URL: <http://link.aip.org/link/?CSX/9/90/1>. Version 1.3.1.
- [2] Eric Jones, Travis Oliphant, Pearu Peterson u. a. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. 2001. URL: <http://www.scipy.org/>. Version 0.14.0.

- [3] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>. Version 2.4.5.
- [4] Travis E. Oliphant. „Python for Scientific Computing“. In: *Computing in Science and Engineering* 9.3 (2007), S. 10–20. URL: <http://link.aip.org/link/?CSX/9/10/1>. Version 1.8.1.
- [5] The GIMP Team. *GIMP: GNU Image Manipulation Program*. URL: <http://www.gimp.org/>. Version 2.8.10.

Die Berechnungen wurden mit *Python-Numpy* mithilfe eines Rechners unternommen und Fehlerrechnung mithilfe von *Python-uncertainties*[3] durchgeführt.