

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

Ziel des Versuches ist es, herauszufinden, ob die Methoden der klassischen Physik zur Darstellung von Teilchenschwingungen in Festkörpern ausreichen oder ob diese quantenmechanisch beschrieben werden müssen. Dazu wird mit einem Mischungskalorimeter die material- und temperaturunabhängige Molwärme verschiedener Proben bestimmt und anschließend die Gültigkeit beider Theorien bewertet.

2 Theorie

Wird ein Körper um eine Temperatur ΔT 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 cm 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 Volumen geschehen. Dann ist die aufgewandte Molwärme C_p bzw. C_v . Verwendet man erneut Gleichung (2) ergibt sich für ein konstantes Volumen

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

Die kinetische Theorie der Wärme beschreibt makroskopische Vorgänge durch das mikroskopische Verhalten von Atomen, indem die einzelnen Energien der Atome summiert und anschließend gemittelt werden. Die gemittelte Gesamtenergie setzt sich aus der potentiellen und kinetischen Energie der Atome zusammen:

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

Wird die Schwingung eines einzelnen Atomes betrachtet, oszilliert 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 der Lösung 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 Schwingungsamplitude A . Eingesetzt

in Gleichung (4) folgt daraus mit dem Äquipartitionstheorem, welches einem Atom im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung die kinetische Energie $\bar{E}_{\text{kin.}} = kT$ pro Bewegungsfreiheitsgrad zuordnet, $\bar{U} = 2\bar{E}_{\text{kin.}} = kT$. Werden nun erneut 1 mol Atome mit je drei Freiheitsgraden betrachtet ergibt sich für die gemittelte innere Energie

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

Die allgemeine Gaskonstante $R = (8.314 \pm 9.1 \cdot 10^{-7}) \text{ J/kgK}$ setzt sich aus der Boltzmann-Konstante $k = (1.38 \cdot 10^{-23} \pm 9.1 \cdot 10^{-7}) \text{ J/K}$ und der Loschmidtschen Zahl $N_{\text{L}} = (2.687 \cdot 10^{25} \pm 0.0000024) \text{ m}^{-3}$ zusammen. N_{L} 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. 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 weitaus höheren Temperaturen $T \approx 1000^\circ\text{C}$. Für sehr geringe Temperaturen verschwindet die Molwärme.

Die klassische Physik nimmt an, dass die Energieaufnahme und -abgabe kontinuierlich geschieht; die Quantentheorie revidiert diese Annahme: Schwingt ein Oszillator mit der Frequenz ω 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. Damit ist

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

und es ergibt sich analog zur klassischen Mechanik eingesetzt in Gleichung (3)

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

Für den Fall geringer Temperaturen gilt wie in der klassischen Physik $C_{\text{V}} = 0$. Wird die Exponential-Funktion mit einer Taylorreihe entwickelt nähert sich ihr Wert für große Temperaturen entsprechend dem Dulong-Petitschen-Gesetz der Konstanten $C_{\text{V}} = 3R$. 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. α ist der Ausdehnungskoeffizient, κ das Kompressionsmodul und V_0 das Molvolumen. Außerdem wird vom Idealfall ausgegangen, die aufgenommene Wärmemenge Q_1 ist gleich der abgegebenen Wärmemenge Q_2 ; es findet kein weiterer Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. 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 hängt über $C = cM$ mit der molaren Masse M mit der Wärmekapazität zusammen.

3 Durchführung

3.1 Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes

Um die spezifische Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes berechnen zu können, müssen die in Gleichung (13) vorkommenden Größen bestimmt werden. Zuerst werden ein Becherglas und das Dewar-Gefäß zu gleichen Teilen mit $\approx 0.3L$ Wasser gefüllt. Die Wassermassen m_y (Becherglas) und m_x (Dewar-Gefäß) werden mit Hilfe einer Schnellwaage bestimmt, indem die Differenz zwischen Leermassen und dem Gewicht der gefüllten Gefäße gebildet wird. Die Wassertemperatur T_x des Wassers im Dewar-Gefäß wird mit einem digitalen Thermometer bestimmt; das Wasser im Becherglas wird mit einer Heizplatte erhitzt, bevor ebenfalls die Temperatur T_y gemessen wird. Anschließend wird das warme Wasser in das Dewar-Gefäß gegossen und die Mischtemperatur T'_m gemessen, welche sich nach kurzer Zeit in Form eines stationären und nur geringen Schwankungen unterlegenen Wertes einstellt. Um diesen Prozess zu beschleunigen wird das Wasser mit einem Rührfisch gemischt.

3.2 Wärmekapazität der Probekörper

Anfangs werden Blei, Graphit und Kupfer als Probekörper gewählt. Die Probe wird in ein Wasserbad gehängt und auf eine Temperatur $T_k \approx 80^\circ C$ erhitzt. Währenddessen wird das Dewar-Gefäß mit Wasser der Temperatur T_w und Masse m_w gefüllt. Nach messen

von T_k wird die Probe in das Wasser des Dewar-Gefäßes eingetaucht und die Wassertemperatur T_m so lange gemessen, bis keine maßgeblichen Schwankungen mehr auftreten und die Probe mit dem Wasser im thermischen Gleichgewicht steht. Die Probenmassen werden ebenfalls mit Hilfe der Schnellwaage bestimmt. Der gesamte Messvorgang wird für Blei drei Mal wiederholt, um eine Aussage über die Genauigkeit der Messung treffen zu können; die restlichen Proben werden nur ein Mal verwendet.

4 Auswertung

4.1 Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes

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

Tabelle 1: Messwerte der Kalorimetrie des Dewargefäßes.

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 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 (13) und mit dem Literaturwert[NO] der spezifischen Wärmekapazität von Wasser

$c_w = 4,18 \text{ J/(g K)}$ wird die Wärmekapazität des Dewargefäßes zu

$$c_g m_g = 218,02 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (14)$$

bestimmt.

4.2 Wärmekapazität und Molwärme 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 (12) benutzt, um die spezifische Wärmekapazität der Proben zu ermitteln. Die Messwerte sind in der Tabelle 2 aufgetragen.

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.

Es wird der Zusammenhang zwischen den beiden Festlegungen für Molwärmen C_p und C_V nach Gleichung (11) 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 ± 0.08	63.7 ± 16.5	61.242 ± 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

$$\sigma_x = \sqrt{\sigma_x^2} := \sqrt{\frac{1}{n^2 - n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (15a)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (15b)$$

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

4.4 Vergleich der Molwärme mit dem Dulong–Petit-Gesetz

Nach Kapitel 2 werden die ermittelten Molwärmen C_V bei konstantem Volumen mit dem Wert

$$C_V = 3 \cdot R \quad (16)$$

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 ± 0.08	dto.	140.31 ± 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 ± 11	500.54	256.74

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

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] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*.
URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>. Version 2.4.5.

Die Berechnungen wurden mit *Python-Numpy* mithilfe eines Rechners unternommen und Fehlerrechnung mithilfe von *Python-uncertainties*[1] durchgeführt.