

201

Das Dulong-Petitsche Gesetz

Helena Nawrath
helena.nawrath@tu-dortmund.de

Carl Arne Thomann
arnethomann@me.com

Durchführung: 18. November 2014
2014

Abgabe: 25. November

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 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 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 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.

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

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. α ist der Ausdehnungskoeffizient, κ 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. Die Massen der Gefäße

Masse des Becherglases 196 g

Masse des Dewargefäßes 852 g

wird dabei von den Messwerten abgezogen. Es ergeben sich dadurch die Werte für die Bestimmung der Wärmekapazität. Gemäß der Formel ??

| 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.

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

und mit dem Literaturwert[NO] der spezifischen Wärmekapazität von Wasser $c_w = 4,18 \text{ J/K}$ 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

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 Messwert sind in der Tabelle 2 aufgetragen. Mithilfe des Zusammenhanges nach Gleichung (??)

| Probe | m_w | m_k | T_w | T_k | T_m |
|---------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | g | g | K | K | K |
| Blei | 574 | 385.55 | 23.5 | 82.9 | 25.9 |
| | 537 | 385.55 | 21.8 | 91.0 | 25.2 |
| | 583 | 385.55 | 22.3 | 75.7 | 24.5 |
| Graphit | 544 | 107.23 | 22.5 | 83.3 | 25.6 |
| Kupfer | 562 | 139.77 | 22.1 | 82.3 | 26.4 |

Tabelle 2: Messwerte der Kalorimetrie der Proben.

zwischen den beiden Festlegungen für Molwärmen C_p und C_V wird die experimentell schwierig zu bestimmende Molwärme C_V mit den errechneten Werten von C_p für jede Probe bestimmt.

| | 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.

Durch 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 Werte

4.3 Vergleich mit dem Dulong-Petit-Gesetz

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

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

verglichen, der durch das Dulong-Petit-Gesetz vorausgesagt wird. $R = (8,314\,462\,1 \pm 0,000\,007\,5) \text{ J K/mol}$ ist die allgemeine Gaskonstante. Die Abweichungen vom erwarteten Wert ist in Tabelle ?? aufgetragen.

| | Abweichung % |
|-----------------|-----------------|
| Blei, gemittelt | 146 ± 11 |
| Graphit | 500.54 |
| Kupfer | 256.74 |

Tabelle 4: Abweichungen vom erwarteten Wert nach Dulong-Petit-Gesetz

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 verwendeten Plots wurden mit *matplotlib*[1] und die Grafiken mit *GIMP*[5] erstellt sowie die Berechnungen mit *Python-Python-Numpy*, [4], *Python-Scipy*[2] und *Python-uncertainties*[3] durchgeführt.