

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 Darstellung von Teilchenschwingungen in Festkörpern ausreichen oder ob diese quatenmechanisch 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  $\Delta T$  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  $cm$  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

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

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  $N_L = (2.687 \cdot 10^{25} \pm 0.0000024) \text{ m}^{-3}$  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

$$C_V = \frac{3RT}{dT} = 3R. \quad (7)$$

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  $\omega$  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. Damit ist

$$\tilde{U} = 3N_L \bar{U} \quad (9)$$

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

$$C_V = \frac{3N_L \bar{U}}{dT}. \quad (10)$$

Für den Fall geringer Temperaturen gilt wie in der klassischen Physik  $C_V = 0$ . Wird die Exponential-Funktion mit einer Taylorreihe entwickelt nähert sich ihr Wert für große Temperaturen entsprechend dem Dulong-Petitschen-Gesetz der Konstanten  $C_V = 3R$ . 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.  $\alpha$  ist der Ausdehnungskoeffizient,  $\kappa$  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

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.

## 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.