

Versuchsprotokoll zum Versuch Nr. 201

Das Dulong-Petitsche Gesetz

Johannes Kollek Jean-Marco Alameddine
johannes.kollek@udo.edu jean-marco.alameddine@udo.edu

Durchführung: 03.11.2015

TU Dortmund – Fakultät Physik

1 Theorie

Das Dulong-Petitsche Gesetz besagt, dass die Molwärme eines aus Atomgittern bestehenden Stoffes material- und temperaturunabhängig ist. Sie beträgt immer

$$C = 3R, \quad (1)$$

wobei C die Molwärme und R die allgemeine Gaskonstante ist. Zwischen der Atomwärme bei konstantem Volumen und der Wärmemenge Q eines Stoffes besteht der Zusammenhang

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V. \quad (2)$$

Da bei diesem isochoren Zusammenhang keine Arbeit verrichtet wird, ist laut dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik

$$dU = dQ + dA \quad (3)$$

dQ identisch dU und es folgt

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (4)$$

Die innere Energie U lässt sich jedoch über die klassische Physik oder durch die Quantenmechanik beschreiben. Allgemein setzt sich jene Energie aus der kinetischen und potentiellen Energie der Atome zusammen, welche auf Grund von Gitterkräften im Material nur eine Schwingung der Frequenz ω ausführen können. Die innere Energie wird nun gemittelt.

In der klassischen Physik, auf die sich das Dulong-Petitsche Gesetz stützt, wird davon ausgegangen, dass die Atome kontinuierlich Energie austauschen können. Demnach folgt

$$\langle U_{kl} \rangle = 3RT \quad (5)$$

für die gemittelte innere Energie.

Die Quantenmechanik andererseits verlangt, dass die Energien nur in diskreten Portionen, also gequantelt, ausgetauscht werden können. Nach einem komplizierteren Zusammenhang zwischen U und T ergibt sich

$$\langle U_{qu} \rangle = \frac{3N_L \hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1} \quad (6)$$

mit $N_L = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Loschmidtsche Zahl), der Planck-Konstante \hbar und der Boltzmannkonstante k .

Wird der quantenmechanische Ausdruck 6 für $T \rightarrow \infty$ getaylort, ergibt sich ungefähr der klassische Ausdruck 5, da für hohe Temperaturen, also viel Teilchenbewegung, der Energieaustausch annähernd kontinuierlich wird. Ansonsten gilt

$$\langle U_{qu} \rangle < \langle U_{kl} \rangle = C_V T. \quad (7)$$

Der klassische Begriff verfehlt die realen Werte bei geringen Temperaturen und geringen Atommassen, da er von beliebig kleinem Energieaustausch ausgeht.

Um nun den Wert der Atomwärme zu überprüfen wird am besten ein Experiment gewählt, das auf einer isobaren Bedingung basiert. Daher eignet sich ein Kalorimeter. Um später wieder von dem errechneten C_P auf C_V zu kommen wird der Zusammenhang

$$C_P - C_V = 9\alpha^2 \kappa V_0 T, \quad (8)$$

ausgenutzt. Dabei ist α der lineare Ausdehnungskoeffizient, κ das Kompressionsmodul und V_0 das Molvolumen. Zudem geht man im Versuch von der spezifischen Wärmekapazität c aus, für die

$$c m = C n \quad (9)$$

gilt. Dabei ist n die Stoffmenge und m die Masse des gesamten zu untersuchenden Körpers. Das Verfahren beim Mischungskalorimeter basiert wieder auf dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik (3). Wenn man nun zwei Materialien mit unterschiedlichen Temperaturen vermischt, gilt

$$Q_1 = Q_2, \quad (10)$$

da dA jeweils Null ist und keine Energie aus dem System verloren geht. Daraus folgt weiterhin

$$c_1 m_1 (T_1 - T_m) = c_2 m_2 (T_m - T_2). \quad (11)$$

Somit ist es möglich, wenn die Masse und die spezifische Wärmekapazität von einem der Stoffe bekannt ist, mit Hilfe der Mischtemperatur T_m auf die Wärmekapazität des jeweils anderen zu schließen. Durch 11, 8 und 9 kann das Dulong-Petitsche Gesetz überprüft werden.

[1]

2 Durchführung



Abbildung 1: Versuchsaufbau.

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_k der Festkörper erfolgt mittels Mischungskalometrie.

2.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Damit die Mischungskalometrie für die Festkörper durchgeführt werden kann, muss zunächst die Wärmekapazität $c_g \cdot m_g$ des Kalorimeters bestimmt werden. Dieses besteht aus einem Dewargefäß, welches thermisch isoliert ist.

Es werden nun zwei in etwa gleich große, abgemessene Mengen Wasser benötigt. Die erste Menge wird in das Dewargefäß gefüllt, so dass dieses die gleiche Temperatur T_1 wie die Außenwände erhält. Die zweite Menge wird auf einer Heizplatte auf eine Temperatur T_2 erwärmt. Beide Mengen werden nun im Dewargefäß gemischt, bis sich eine konstante Mischtemperatur T_m eingestellt hat. Damit sich im Gefäß eine gleichmäßige Temperaturverteilung ergibt, wird das Wasser mithilfe eines rotierenden Magnetrührstäbchens umgerührt.

Aus den Werten T_1 , T_2 , T_m , den Gewichten des Wassers und der spezifischen Wärmekapazität vom Wasser ergibt sich die Wärmekapazität des Kalorimeters (11).

Es ist darauf zu achten, dass bei der Messung die Füllhöhe des Dewargefässes in etwa mit der Füllhöhe im späteren Versuchsverlauf übereinstimmt, da ansonsten Abweichungen auftreten können.

2.2 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

Zunächst wird die Masse der zu untersuchende Probe mittels einer Schnellwaage zu m_k bestimmt. Um die Probe nun zu erwärmen, wird diese in ein mit Wasser gefülltes Becherglas getaucht und auf eine Heizplatte gestellt. Der Körper erhält nun eine Temperatur von T_k .

Die Temperaturmessung wird dabei mit einem Thermoelement durchgeführt. Dieses besteht aus zwei Kontaktstellen, von denen eine in Eiswasser gelegt wird, dessen Temperatur 0°C ist. Die andere Kontaktstelle wird an dem zu messenden Probekörper befestigt. Aus der entstehenden Thermospannung U_{th} lässt sich die Temperaturdifferenz berechnen. Gleichzeitig wird eine zu m_w abgemessene Menge Wasser in das Dewargefäß gefüllt. Dessen Temperatur wird kurz vor dem Mischvorgang mithilfe des Thermoelementes zu T_w bestimmt. Nun wird der Probekörper aus dem Becherglas genommen und in das Dewargefäß gestellt. Es wird gewartet, bis der Temperaturausgleich abgeschlossen ist und sich eine feste Mischtemperatur T_m eingestellt hat.

Aus den Massen m_w und m_k , den Temperaturen T_k , T_w und T_m sowie den Wärmekapazitäten $c_g \cdot m_g$ und c_w kann die spezifische Wärmekapazität der Probe berechnet werden (11). Durch Kenntnis der Stoffmenge n des Materials lässt sich somit die gesuchte Molwärme ermitteln (9).

3 Auswertung

Für die Untersuchung des Dulong-Petitschen Gesetzes wird ein Mischungskalorimeter verwendet. Die Temperaturmessung wird über ein Thermoelement durchgeführt. Zuerst muss jedoch der Offset U_{offset} des Elementes bestimmt werden. Er beträgt $U_{\text{offset}} = -0.02 \text{ mV}$. Um die gemessenen Spannungen in Temperaturen umzurechnen, wird die Formel

$$T = 25,157 \cdot U_{\text{th}} - 0,19 \cdot U_{\text{th}}^2, \quad (12)$$

T in $^{\circ}\text{C}$ und U_{th} in mV, verwendet. Damit ergeben sich die Daten aus Tabelle 1.

Tabelle 1: Messdaten

Probe	$m_w[\text{g}]$	$m_k[\text{g}]$	$U_w[\text{mV}]$	$T_w[\text{K}]$	$U_k[\text{mV}]$	$T_k[\text{K}]$	$U_m[\text{mV}]$	$T_m[\text{K}]$
477.70	385.20	0.90	295.69	2.61	337.57	0.96	297.18	
485.47	231.81	0.90	295.69	2.15	326.41	0.99	297.92	
461.57	231.81	0.95	296.93	2.92	345.04	0.99	297.92	
430.22	231.81	0.94	296.68	3.02	347.44	1.00	298.17	
495.61	107.41	0.86	294.69	2.08	348.88	0.93	296.43	

Die Wärmekapazität des Dewargefäßes beträgt nun mit Hilfe von Zusammenhang 11

$$c_g m_g = \frac{c_w m_2 (T_2 - T'_m) - c_w m_1 (T'_m - T_1)}{T'_m - T_1}, \quad (13)$$

wie in der Durchführung beschrieben (2). Mit den folgenden Werten,

$$T_1 = 20.75 \text{ } ^{\circ}\text{C} \quad (14)$$

$$T_2 = 72.80 \text{ } ^{\circ}\text{C} \quad (15)$$

$$T'_m = 43.93 \text{ } ^{\circ}\text{C} \quad (16)$$

$$m_1 = 237.99 \text{ g} \quad (17)$$

$$m_2 = 234.33 \text{ g} \quad (18)$$

$$c_w = 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad (19)$$

ergibt sich nach 13 für die Wärmekapazität des Dewargefäßes

$$c_g m_g = 224.84 \text{ J K}^{-1}. \quad (20)$$

Nun können die spezifischen Wärmekapazitäten der Probekörper über

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w)}{m_k(T_k - T_m)} \quad (21)$$

berechnet werden. Aus den Messungen folgt auf die zweite Nachkommastelle gerundet

$$c_{\text{Blei}} = 0.21 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (22)$$

für Blei, sowie

$$c_{\text{Graphit}} = 0.71 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (23)$$

für Graphit. Für Zinn ergeben die drei Messungen

$$c_{\text{Zinn},1} = 0.76 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad (24)$$

$$c_{\text{Zinn},2} = 0.20 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad (25)$$

$$c_{\text{Zinn},3} = 0.26 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (26)$$

Der Mittelwert der Zinnmessungen wird über die Formel

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (27)$$

zu

$$\bar{c}_{\text{Zinn}} = 0.41 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (28)$$

bestimmt. Somit folgt mit der Formel für die Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{\bar{x}^2 - \bar{x}^2}, \quad (29)$$

dass der Fehler

$$c_\sigma = 0.25 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (30)$$

beträgt.

Nach Anwenden der Formeln 8 und 9,

$$C_k = c_k M - 9\alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} T_m, \quad (31)$$

folgen die Molwärmen bei konstantem Volumen zu

$$C_{\text{Graphit}} = 8.48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad (32)$$

$$C_{\text{Blei}} = 42.36 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad (33)$$

$$C_{\text{Zinn},1} = 88.59 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad (34)$$

$$C_{\text{Zinn},2} = 21.42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad (35)$$

$$C_{\text{Zinn},3} = 29.58 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (36)$$

Die spezifischen Werte der Molmassen M , Dichten ρ , Kompressionsmodule κ und Ausdehnungskoeffizienten α der einzelnen Stoffe sind im Anhang beigefügt. Zuletzt ergibt der gemittelte Wert 27 mit Abweichung 29 der Zinnrechnung

$$C_{\text{Zinn}} = (48.31 \pm 29.93) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (37)$$

4 Diskussion

Nun werden die Auswertungsergebnisse in Bezug auf das Dulong-Petitsche Gesetz untersucht. Vorher werden die Werte aber noch mit den Idealwerten aus der Literatur verglichen. Zunächst zur Bleimessung. Diese war unsere erste und sie lief in Bezug auf systematische Fehler nicht problemlos. Da die Kabel unseres Thermoelements einen Wackelkontakt aufwiesen, fiel es uns nicht leicht, schnell und exakt die Temperatur des aufgeheizten Bleis zu messen. Unser gemessener Wert für die Atomwärme von Blei beträgt deshalb $C_{\text{Blei}} = 44.12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, eine Abweichung von 67% vom Idealwert $C_{\text{Blei,ideal}} = 26.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Dieses Phänomen ereignete sich auch bei unserer ersten Zinnmessung (34), wodurch unser errechneter Wert auf $C_{\text{Zinn}} = (48.31 \pm 29.93) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ fällt. Nach der ersten Zinnmessung konnten wir auf nicht sporadische Kabel zurückgreifen. Dies verbesserte unsere Messung, sodass wir ohne den Wert der ersten Messung auf $C_{\text{Zinn,gut}} = (27.28 \pm 4.08) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kommen. Aber auch mit der ersten Messung liegt der ideale Wert $C_{\text{Zinn,ideal}} = 26.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ in der Fehlertoleranz. Die Graphitmessung hingegen lief ohne Probleme, wodurch wir einen Wert von $C_{\text{Graphit}} = 8.51 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ präsentieren können. Eine Abweichung von nur 0,23% zum Idealwert von $C_{\text{Graphit,ideal}} = 8.53 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.[2]

Es bleibt zu erwähnen, dass das Dulong-Petitsche Gesetz besonders bei schweren Atomen im Gittermodell präzise ist. Die allgemeine Gaskonstante beträgt $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [3], somit sind $3R = 24.942 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Im Bezug auf Blei sollte es also zustimmen, da es mit 82 units ein relativ schweres Element ist und eine Gitterstruktur aufweist. Verglichen mit dem Idealwert lässt sich das Gesetz bestätigen, wir können dies aber mithilfe unserer Messung nicht ausreichend untermauern. Ganz im Gegensatz zu unserer Zinnmessung ohne den ersten Wert. Zinn ist auch ein schweres Element (50 units) mit solider Gitterstruktur und unser Wert bestätigt das Dulong-Petitsche Gesetz. Graphit hingegen gehört zu den Halbmetallen, es ist mit 6 units (1 unit mehr als Bor) sehr leicht und es hat eher eine kristalline Struktur. Es unterliegt laut unserer Messung nicht dem Gesetz.

Abschließend lässt sich sagen, dass sich das Dulong-Petitsche Gesetz quasi als eine Faustregel für schwere Metalle eignet. Um aber genaue Werte zu errechnen sollte auf den quantenmechanischen Zusammenhang zurückgegriffen werden.

5 Anhang

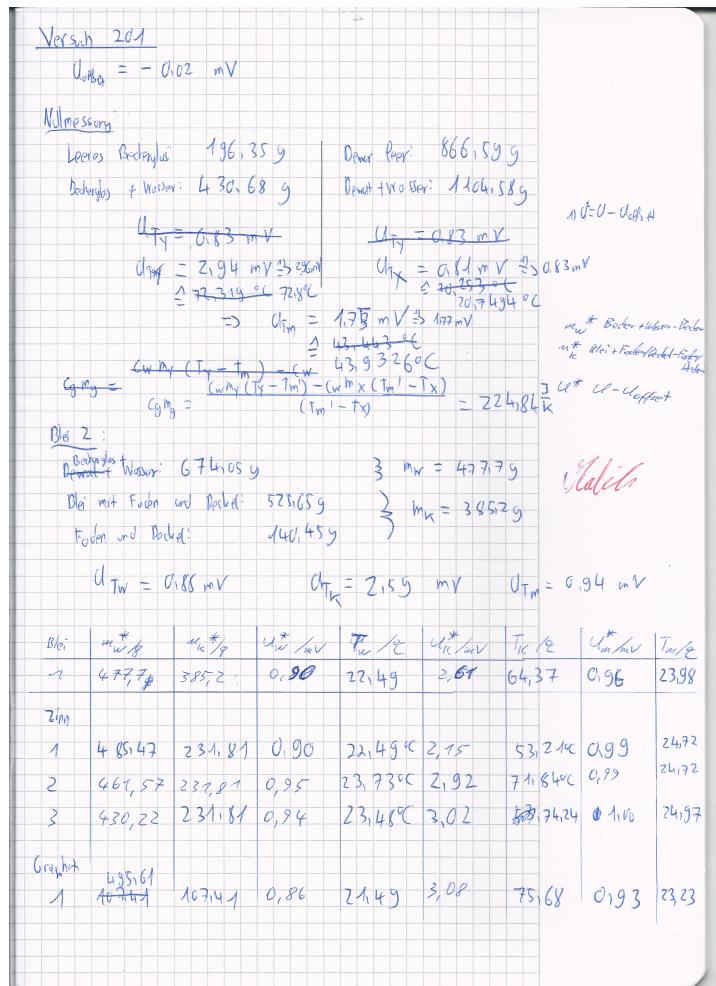


Abbildung 2: Originaldaten.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung, Versuch Nr. 201*. 2015.
- [2] Idealwerte Wikipedia. *Heat capacity*. 2015. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Heat_capacity (besucht am 08.11.2015).
- [3] Codata. 2015. URL: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html> (besucht am 07.11.2015).