

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
2.1 klassische Methode	3
2.2 quantenmechanische Methode	4
3 Durchführung	4
3.1 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten verschiedener Stoffe . . .	4
3.2 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters	5
4 Auswertung	6
4.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters	6
4.2 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten verschiedener Stoffe . . .	6
4.3 Bestimmung der Molwärmen der Stoffe	8
5 Diskussion	8
Literatur	9

1 Zielsetzung

Überprüfung, ob die Schwingungsbewegungen von Atomen, beziehungsweise Molekülen, in Festkörpern auf klassische Methode oder über die Methode der Quantenmechanik berechnet werden können. Dies soll mit Hilfe der Molwärme getestet werden.

2 Theorie

2.1 klassische Methode

Die Molwärme C beschreibt den Zusammenhang zwischen der Wärmemenge Q und der Temperatur T . Wenn ein Mol eines Stoffes um dT erwärmt wird, nimmt er die Wärmemenge dQ auf. Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (1)$$

Wird an dem Stoff keine Arbeit verrichtet, so ergibt sich mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik die Gleichheit von der Wärmemenge und der Energie. Bei der Erwärmung wird unter anderem unterschieden, ob diese unter konstanten Druckverhältnissen oder bei konstantem Volumen des Testkörpers stattfindet. Zur Verdeutlichung, welche Größe konstant gehalten wird, erhält Gleichung (1) im Folgenden passende Indizes:

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \quad \text{und} \quad C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \quad (2)$$

Der Unterschied zwischen der Molwärme bei konstantem Druck und der Molwärme bei konstantem Volumen lässt sich einfach berechnen. Wird dabei betrachtet, dass die Molwärme über den Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärmekapazität c_K und der molaren Masse berechnet werden kann[2], ergibt sich die Formel

$$\begin{aligned} C_V &= C_P - 9\alpha^2 \kappa V_0 T \\ &= c_K \cdot M - 9\alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} T, \end{aligned} \quad (3)$$

mit V_0 als Molvolumen und α und κ als Materialkonstanten hinsichtlich der Volumenänderung.

Die spezifische Wärmekapazität ist dabei der Proportionalitätsfaktor, der ausschlaggebend ist, wie sich die Wärmemenge bei einer Temperaturänderung ändert

$$\Delta Q = m c_K \cdot \Delta T. \quad (4)$$

Dabei ist c_K bereits auf die Masse des Körpers bezogen.

Nach Aussage des Dulong-Petitschen Gesetzes beträgt die Molwärme, unabhängig von den Stoffeigenschaften eines Körpers, immer $3 \cdot R$, wobei R die allgemeine Gaskonstante $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ [2] ist. Nach den Methoden der klassischen Mechanik lässt sich dieser

Wert berechnen, indem die durch die wärmebedingten Bewegungen der Atome entstehenden Energien betrachtet werden. Da diese Atome eigentlich an feste Plätze im Festkörper gebunden sind, führen diese lediglich harmonische Schwingungen durch. Werden die üblichen Energiebetrachtungen für den harmonischen Oszillator durchgeführt, so wird festgestellt, dass die kinetische und die potentielle Energie im zeitlichen Mittel gleich groß sind. Die Gesamtenergie eines Atoms ergibt sich damit aus

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = 2 \cdot E_{\text{kin}}. \quad (5)$$

Vergleicht man diese Formel mit dem Äquipartitionstheorem, also dass ein Atom, wenn es keinen Temperaturunterschied zur Umgebung erfährt, pro Freiheitsgrad die mittlere kinetische Energie $\frac{1}{2} \cdot kT$ besitzt, so ergibt sich für die Gesamtenergie kT . Dabei ist k die Boltzmannsche Konstante. Betrachtet man alle Atome und den Fakt, dass jedes Atom sich in 3 Raumrichtungen bewegen kann, so ergeben sich mit Gleichung (1) die zur Überprüfung stehenden Formeln:

$$E = 3RT \quad \text{bzw.} \quad C_V = 3R \quad (6)$$

2.2 quantenmechanische Methode

Auffällig ist, dass die Molwärme bei niedrigen Temperaturen nicht mehr den zuvor hergeleiteten Wert von $3R$ annimmt. Dies lässt sich mit der Quantenmechanik erklären. Ein mit der Frequenz ω oszillierendes Atom kann nach dieser Theorie lediglich Energien von bestimmten Größen

$$\Delta E = n \cdot \hbar \cdot \omega \quad (7)$$

aufnehmen oder abgeben. Dadurch ergibt sich nun anstelle eines linearen Zusammenhangs zwischen der mittleren Energie und der Temperatur ein deutlich komplizierterer:

$$E = \frac{3N_A \hbar \omega}{\exp[\frac{\hbar \omega}{kT}] - 1}, \quad (8)$$

mit N_A als Avogadrokonstante. Daran zeigt sich, dass in dem Fall $kT \gg \hbar \omega$ die Energie erneut gegen $3R$ strebt. Dies ist wegen $\omega \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$ für kleine Massen erst bei hohen Temperaturen erfüllt.

3 Durchführung

Für die Berechnung der Molwärme müssen zunächst die spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen Proben experimentell bestimmt werden. Die Molwärme lässt sich dann ohne weitere experimentelle Durchführungen errechnen.

3.1 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten verschiedener Stoffe

Am Anfang wird die Masse m_K der Probe mit einer Schnellwaage ermittelt. Danach wird diese in einem Wasserbad auf eine Temperatur T_K von mindestens 60°C erhitzt.

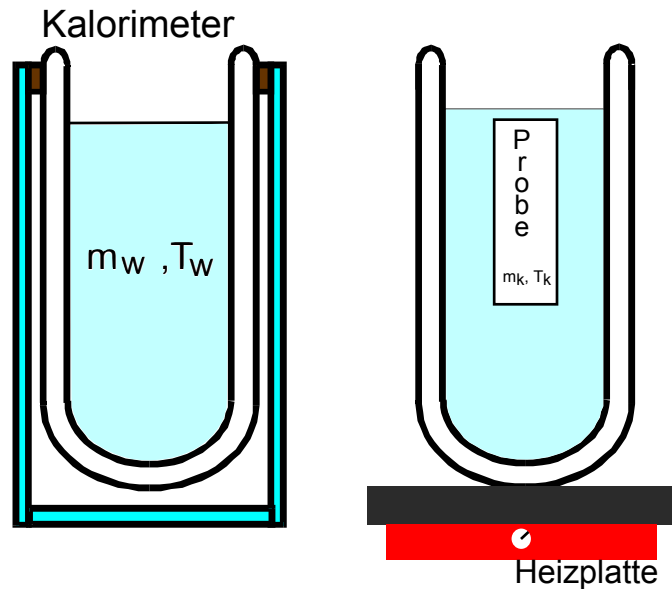


Abbildung 1: Schematischer Aufbau[1, S. 158].

Das Kalorimeter wird mit Wasser von der zuvor bestimmten Masse m_W gefüllt. Nach ein paar Minuten, wenn sich die Temperaturen des Wassers und der Wand vom Kalorimeter angeglichen haben, wird diese Temperatur T_W gemessen. Die erhitzte Probe wird aus dem Wasserbad entnommen und in das Kalorimeter gegeben. Die sich einstellende Mischtemperatur T_M wird, sobald sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, gemessen. Dieser Vorgang wird drei mal mit einer Bleiprobe, einmal mit einer Graphitprobe und einmal mit einer Aluminiumprobe durchgeführt. Dabei wird das Wasser im Kalorimeter ausgetauscht, sobald es annähernd 30°C warm ist.

3.2 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Vor der Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters wird dieses zunächst geleert. Die Masse des neu hinzuzufügenden Wassers wird erneut mit einer Schnellwaage ermittelt. Wenn sich die Temperatur der Wand des Kalorimeters erneut an die Wassertemperatur angeglichen hat, so wird diese Temperatur T_x gemessen. Ungefähr die Hälfte des Wassers wird entnommen und gewogen, um daraus die Masse m_x des im Kalorimeter verbleibenden Wassers zu bestimmen. Das entnommene Wasser wird auf eine Temperatur T_y erhitzt und die Masse m_y wird mit der Schnellwaage gewogen. Dieses erhitzte Wasser wird wieder dem Kalorimeter hinzugefügt. Die entstehende Mischtemperatur T_M wird erneut, sobald sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, ermittelt.

4 Auswertung

4.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Wie später zu sehen ist, wird für die Berechnung der spezifischen Wärmekapazitäten der Stoffe die Wärmekapazität des Kalorimeters benötigt. Deswegen wird dieser Versuchsteil zuerst ausgewertet

Die Berechnung eben dieser Wärmekapazität erfolgt, indem die vom erhitzten Wasser abgegebene Wärmemenge

$$Q_{\text{erhitzt}} = c_W m_y (T_y - T_M) \quad (9)$$

mit derjenigen gleichgesetzt wird, die vom kalten Wasser und von den Wänden des Kalorimeters aufgenommen wird:

$$Q_{\text{kalt+Wand}} = (c_W m_x + c_g m_g) (T_M - T_x) \quad (10)$$

Mit den folgenden Daten und der bekannten spezifischen Wärmekapazität $c_W = 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g K}}$ [1, S. 159] ergibt sich damit für $c_g m_g$:

$$T_x = 295,95 \text{ K}$$

$$m_x = 277,89 \text{ g}$$

$$T_y = 365,55 \text{ K}$$

$$m_y = 209,90 \text{ g}$$

$$T_M = 322,65 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} c_g m_g &= \frac{c_W m_y (T_y - T_M) - c_W m_x (T_M - T_x)}{(T_M - T_x)} \\ &= 248,15 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{aligned} \quad (11)$$

4.2 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten verschiedener Stoffe

Die Berechnung der Wärmekapazitäten c_K der Stoffe erfolgt analog wie im vorherigen Auswertungsteil, indem die abgegebenen und aufgenommenen Wärmemengen gleichgesetzt werden. Dadurch ergibt sich folgende Formel:

$$c_K = \frac{(c_W m_W + c_g m_g) (T_M - T_W)}{m_K (T_K - T_M)} \quad (12)$$

Bei den drei Messungen für Blei ergeben sich folgende Werte:

	Messung 1	Messung 2	Messung 3
m_W/g	537,63	537,63	537,63
m_K/g	588,01	588,01	588,01
T_W/K	294,85	296,25	297,45
T_K/K	336,15	334,35	340,65
T_M/K	297,05	297,75	299,05
$c_K/\frac{J}{gK}$	0,239	0,174	0,163

Die Werte für die spezifische Wärmekapazität werden mit

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i \quad (13)$$

gemittelt. Der zugehörige Fehler bestimmt sich durch

$$\Delta\bar{x} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}. \quad (14)$$

$$\Rightarrow c_K = (0,19 \pm 0,02) \frac{J}{gK}$$

Dies entspricht einer Abweichung von 47,7% vom Literaturwert[3, S. 811] $c_K = 0,130 \frac{J}{gK}$. Für Graphit wird erneut die Formel (12) benutzt. Die Daten lauten

$$\begin{aligned} m_W &= 537,63 \text{ g} \\ m_K &= 106,85 \text{ g} \\ T_W &= 298,95 \text{ K} \\ T_K &= 341,05 \text{ K} \\ T_M &= 300,45 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow c_K = 0,86 \frac{J}{gK},$$

mit einer Abweichung von 31,9% vom Literaturwert[3, S. 811] $c_K = 0,709 \frac{J}{gK}$. Für Aluminium ergeben sich mit Formel (12) die Werte

$$\begin{aligned} m_W &= 501,93 \text{ g} \\ m_K &= 113,95 \text{ g} \\ T_W &= 296,05 \text{ K} \\ T_K &= 347,45 \text{ K} \\ T_M &= 296,55 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow c_K = 0,20 \frac{J}{gK},$$

mit einer Abweichung von -77,5% vom Literaturwert[3, S. 811] $c_K = 0,897 \frac{J}{gK}$.

4.3 Bestimmung der Molwärmern der Stoffe

Die Molwärme C von Blei ergibt sich nach Gleichung (3):

$$\Rightarrow C_V = c_K \cdot M - 9\alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} T_M$$

Die Werte von M , α , κ und ρ werden aus der Versuchsanleitung entnommen[1, S. 159]. Mit der Benutzung von den drei berechneten Werten für c_K und den jeweils dazugehörigen Mischtemperaturen T_M ergeben sich drei Werte für C_V . Diese werden mit Gleichung (13) gemittelt. Der zugehörige Fehler wird mit (14) berechnet:

$$\begin{aligned} C_{V,1} &= 47,8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ C_{V,2} &= 34,3 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ C_{V,3} &= 32,1 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ \Rightarrow C_V &= (38,0 \pm 0,4) \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \end{aligned}$$

Dies ergibt eine Abweichung von 52,5% von den erwarteten $3R$ aus dem Dulong-Petitschen Gesetz. Die Molwärme von Graphit lautet entsprechend

$$\Rightarrow C = 22,2 \frac{\text{J}}{\text{mol K}},$$

mit einer Abweichung von -11,1% von $3R$. Zuletzt lautet die Molwärme von Aluminium

$$\Rightarrow C = 2,0 \frac{\text{J}}{\text{mol K}},$$

mit einer Abweichung von -92,0% von $3R$.

5 Diskussion

Die Abweichungen der gemessenen Molwärmern von den durch das Dulong-Petitsche Gesetz erwarteten $3R$ lassen keine Aussage über die Richtigkeit der klassischen Methode zu. Dies ist so, weil schon bei den spezifischen Wärmekapazitäten, die als Zwischenergebnis gebraucht wurden, sehr große Abweichungen zu den Literaturwerten auftreten. Eine mögliche Fehlerquelle ist bereits die Annahme beim Aufstellen der Formeln (11) und (12), dass die beiden Wärmemengen eins zu eins in einander übergehen. Eine solche Annahme würde nur in abgeschlossenen Systemen gelten. In diesem Versuch ist vermutlich Wärme an die Umgebungsluft abgegeben worden. Zudem ist besonders bei Graphit und Aluminium die Anzahl der Messungen zu gering um statistische Fehler auszuschließen. Systematische Fehler können auch bei der Kalibrierung der Waage und des Thermometers aufgetreten sein. Zusätzlich ist nicht auszuschließen, dass die Proben wegen der teilweise kurzen Heizdauer eine oberflächlich gemessene Temperatur hatten, die von der Temperatur im Inneren abgewichen ist.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung zu Versuch V201, Das Dulong-Petitsche Gesetz*. 2014.
- [2] TU Dresden. *Spezifische Wärmekapazität*. 2. Nov. 2014. eprint: https://tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_mathematik_und_naturwissenschaften/fachrichtung_physik/studium/lehrveranstaltungen/praktika/pdf/KA.pdf.
- [3] David R. Lide. „Heat capacity of the elements at 25°C“. In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2005. URL: <http://www.hbcpnetbase.com>. Internet Version 2005.