

Nr.201

Das Dulong-Petitsche Gesetz

Sara Krieg
sara.krieg@udo.edu

Marek Karzel
marek.karzel@udo.edu

Durchführung: 13.11.2018

Abgabe: 20.11.2018

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	3
1.1	Die Molwärme	3
1.2	Klassische Berechnung der Molwärme	3
1.3	Quantenmechanische Ergänzungen	4
1.4	Mischungskalometrie	5
2	Durchführung	5
3	Auswertung	5
4	Diskussion	6

1 Theorie

Bei diesem Versuch soll die Molwärme verschiedener Festkörper ermittelt werden und daraus geschlossen werden, ob das Dulong-Petitsche Gesetz als gute Näherung angesehen werden kann oder eine quantenmechanische Betrachtung sinnvoller ist.

1.1 Die Molwärme

Unter dem Begriff Molwärme C versteht man die Wärmemenge dQ , die von einem Stoff aufgenommen werden muss, um ein Mol dieses Stoffes um dT zu erhitzen. Daraus ergibt sich der Zusammenhang:

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Wenn keine Arbeit an dem Stoff verrichtet wird, ergibt sich nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik die Gleichheit von Wärmemenge und Energie.

$$dU = dQ + dA$$

Die Wärmemenge kann unter verschiedenen Bedingungen zugeführt werden. In diesem Zusammenhang wird zwischen konstanten Druckverhältnissen und konstantem Volumen des Testkörpers unterschieden. Letztere Bedingung führt zu:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad (1)$$

Das Dulong-Petitsche Gesetz sagt nun aus, dass ein Stoff unabhängig vom chemischen Charakter stets eine Molwärme von $C_V = 3R$ hat. Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante mit $R = 9,314\,462\,1 \text{ J}/(\text{mol K})$.

1.2 Klassische Berechnung der Molwärme

Für die klassische Berechnung der Molwärme wird ein Festkörper als eine regelmäßige Anordnung von Atomen modelliert, welche harmonisch schwingen. Diese harmonischen Oszillatoren haben je drei Freiheitsgrade (je einer in x-, y- oder z-Richtung). Somit tragen die Oszillatoren zur Gesamtenergie bzw. zu der im Körper gespeicherten Wärme bei. Das Äquipartitionstheorem der klassischen Thermodynamik besagt, dass jedes Molekül pro Freiheitsgrad im thermischen Gleichgewicht eine mittlere kinetische Energie von $E_{kin} = \frac{1}{2}k_B T$ trägt. Somit ist die mittlere kinetische Energie jedes Atoms gegeben durch

$$E_{kin} = \frac{3}{2}k_B T. \quad (2)$$

Außerdem trägt auch die potentielle Energie der einzelnen Freiheitsgrade zur Gesamtenergie des Festkörpers bei. Im zeitlichen Mittel hat diese genau den gleichen Betrag, wie die jeweilige kinetische Energie. Dies folgt aus dem Virialsatz. Dieser besagt, dass das Potential des eindimensionalen harmonischen Oszillators proportional zum Quadrat der Auslenkung ist. Somit ergibt sich für die gesamte Energie eines Atomes:

$$E_{ges} = E_{kin} + E_{pot} = 2 \cdot E_{kin} = 3k_B T$$

Multipliziert man dieses Ergebnis nun mit der Avogadrokonstante N_A , so erhält man die gesamte Energie in einem Mol eines Stoffes:

$$U = 3 \underbrace{N_A k_B}_{=R} T = 3RT \quad (3)$$

Nach 1 ergibt sich somit für die Molwärme:

$$C_V = 3R$$

1.3 Quantenmechanische Ergänzungen

Auffällig ist, dass bei tiefen Temperaturen die klassische Betrachtung nicht mehr hinreichend zutreffend ist. Dies lässt sich mit der Quantenmechanik erklären. Die entscheidende Änderung liegt darin, dass die mit der Frequenz ω schwingenden Atome gemäß der Quantentheorie ihre Gesamtenergie nur um diskrete Werte

$$\Delta E = n\hbar\omega$$

ändern können. Daraus ergibt sich, dass die Energie nun nicht mehr proportional zur Temperatur ist. Zur Berechnung der Energie muss über alle möglichen Energiezustände, gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens, summiert werden. Die Wahrscheinlichkeit ist durch die Boltzmann-Verteilung festgelegt:

$$W(E) = \frac{e^{\left(-\frac{E}{k_B T}\right)}}{k_B T}$$

Damit ergibt sich:

$$U = \frac{3N_A \hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

Zur Untersuchung dieses Terms wird eine Taylorentwicklung der Exponentialfunktion durchgeführt.

$$U = \frac{3N_A \hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} + \mathcal{O}(T^{-2}) - 1} = \frac{3N_A k_B T}{1 + \mathcal{O}(T^{-2})} = \frac{3RT}{1 + \mathcal{O}(T^{-2})}$$

So erkennt man sehr einfach, dass die somit erhaltene innere Energie kleiner ist, als die in (3) betrachtete. Somit ist auch die Molwärme geringer als der klassische Wert von $3R$. Wenn jedoch im Fall $T \rightarrow \infty$ der Restterm verschwindet, ergibt sich wieder der klassische Wert. Man erkennt außerdem, dass dieser Grenzfall für schwere Atome bei niedrigeren Temperaturen bereits erreicht wird. Dies liegt daran, dass der Exponent der e-Funktion wegen $\omega \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$ für große Massen kleiner wird und somit die Taylorentwicklung eine bessere Näherung darstellt.

1.4 Mischungskalometrie

Da die Konstanz des Volumens nur unter enormen Drücken gewährleistet werden kann, wird stattdessen der Druck konstant gehalten. Die Messung der spezifischen Wärmekapazität c_k eines Festkörpers bei $p = \text{const}$ kann mit einem Mischungskalorimeter ermittelt werden. Dazu wird ein aufgeheizter Probekörper der Masse m_k und Temperatur T_k in ein mit Wasser der Masse m_w gefülltes Dewargefäß getaucht. Zuvor sind Wasser und Gefäß in einem thermischen Gleichgewicht mit der Temperatur T_w . Nach dem Eintauchen stellt sich erneut ein thermisches Gleichgewicht mit der Mischtemperatur T_m ein. Setzt man voraus, dass es sich um ein abgeschlossenes System handelt und an diesem keine mechanische Arbeit verrichtet wird, oder Energie entweicht, kann mit der Formel

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w)}{m_k(T_k - T_m)} \quad (4)$$

die spezifische Wärmekapazität c_k bei konstantem Druck berechnet werden. Dabei bezeichnet c_w die spezifische Wärmekapazität des Wassers und $c_g m_g$ die Wärmekapazität des Kalorimeters. Dabei können alle Werte direkt gemessen werden, außer $c_g m_g$. Um diesen Wert zu ermitteln, müssen im Kalorimeter zwei Wassermengen mit Massen m_x und m_y und Temperaturen T_x und T_y zu der Mischtemperatur T_m' vermischt werden. Dann gilt:

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T_m') - c_w m_x (T_m' - T_x)}{T_m' - T_x} \quad (5)$$

Wenn c_k bekannt ist, kann daraus die Molwärme C_V bei konstantem Volumen gemäß

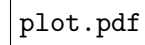
$$C_V = \underbrace{c_k \cdot M}_{=c_p} - 9\alpha^2 \kappa V_o T \quad (6)$$

berechnet werden. Hierbei sind α , κ und V_o körperspezifische Konstanten. Die Größe α wird als linearer Ausdehnungskoeffizient, κ als Kompressionsmodul und V_o als molares Volumen bezeichnet.

[sample]

2 Durchführung

3 Auswertung



plot.pdf

Abbildung 1: Plot.

4 Diskussion