

TU Dortmund

V201 - Das Dulong-Petitsche Gesetz

Markus Stabrin
markus.stabrin@tu-dortmund.de

Kevin Heinicke
kevin.heinicke@tu-dortmund.de

Versuchsdatum: 30. April 2013

Abgabedatum: 7. Mai 2013

1 Einleitung

In diesem Versuch wird untersucht, ob die Beschreibung der Atombewegungen in Festkörpern durch klassische Theorien zufriedenstellend ist oder ob nur die Quantenmechanik eine korrekte Erklärung der Vorgänge liefert.

Die Stoffeigenschaft Molwärme C kann durch das Dulong-Petitsche Gesetz, sowie durch die Quantenmechanik berechnet werden und stellt damit eine Vergleichsgröße beider Theorien dar. Sie wird in diesem Versuch gemessen und mit den theoretischen Werten verglichen.

2 Theorie

Bevor die Aussagen des Dulong-Petitschen Gesetzes und die der Quantenmechanik über die Molwärme verglichen werden können, müssen zunächst die Begriffe der Wärmekapazität c und der Molwärme C geklärt werden.

2.1 Spezifische Wärmekapazität c und Molwärme C

Die Wärmemenge ΔQ , die ein Körper aufnimmt, wenn er erhitzt wird, ist durch den einfachen Zusammenhang

$$\Delta Q = c \Delta T$$

gegeben. Dabei bezeichnet ΔT den Temperaturunterschied des Körpers vor und nach dem Erhitzen. Die spezifische Wärmekapazität c ist eine Stoffspezifische Proportionalitätskonstante mit Dimension

$$[c] = \frac{\text{J}}{\text{kg K}}.$$

Die Molwärme C bezeichnet die Wärmemenge dQ , die einem Mol eines Stoffes zugeführt werden muss, um diesen um die Temperatur dT zu erwärmen.

Da diese Eigenschaften von äußeren Bedingungen abhängen, unterscheidet man die Wärmekapazität C_V bei konstantem Volumen V von der Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck p .

Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik folgt zudem

$$c_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (1)$$

Mit der inneren Energie U eines Mols eines Stoffes vom Volumen V .

2.2 Aussage des Dulong-Petitschen Gesetzes

Nach der klassischen Vorstellung sind die Aufenthaltsorte von Atomen im Festkörper auf bestimmte Gitterplätze beschränkt. Auf diesen Plätzen können sie Schwingungen

ausführen. Für die innere Energie U ist jedoch der über einige Zeit τ gemittelte Wert \bar{U} von Interesse. Die mittlere innere Energie \bar{U} ist dann

$$\bar{U} = \bar{E}_{\text{kin}} + \bar{E}_{\text{pot}} ,$$

die Summe aus kinetischer und potentieller Energie. Die Bewegung der Atome entspricht näherungsweise einer harmonischen Oszillation um die Gitterplätze. Dies führt auf die klassische Differentialgleichung

$$m\ddot{x} + Dx = 0$$

Die Lösung dieser Gleichung führt zu

$$\begin{aligned} E_{\text{pot}} &= E_{\text{kin}} \\ \Rightarrow \bar{U} &= 2E_{\text{kin}} . \end{aligned}$$

Zusätzlich lässt sich aus der kinetischen Theorie der Wärme das Äquipartitionstheorem ableiten. Hiernach besitzt ein Atom im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung der Temperatur T pro Freiheitsgrad die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}kT ,$$

mit k , der Boltzmannschen Konstante. Ein Mol eines bestimmten Stoffes hat dann für alle drei Freiheitsgrade die mittlere innere Energie

$$\bar{U} = 3RT ,$$

mit der Loschmidtschen Zahl $N_L = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$ und der allgemeinen Gaskonstante

$$R = kN_L .$$

Das Dulong-Petitsche Gesetz besagt nach Gleichung (??), dass der Betrag der Atomwärme c_V im festen Aggregatzustand für jedes Element

$$C_V = 3R \tag{2}$$

beträgt.

2.3 Quantenmechanische Betrachtung

Die Quantenmechanik macht im Gegensatz zum einfachen Zusammenhang (2) eine kompliziertere Aussage über die Abhängigkeit von mittlerer Energie \bar{U} von der Temperatur T . Ihr zu Grunde liegt die Tatsache, dass ein Molekül, das mit der Frequenz ω in einer Dimension schwingt, nur Energie in Beträgen von

$$\Delta u = \hbar\omega$$

aufnehmen kann. Die Summation über alle möglichen Energien, multipliziert mit ihrer Auftretenswahrscheinlichkeit führt auf eine geometrische Reihe, die die Mittlere Energie beschreibt:

$$\bar{u} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}.$$

Für alle drei Freiheitsgrade und die Menge eines Mols folgt also

$$\bar{U} = \frac{3N_L\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (3)$$

Es fällt dabei auf, dass die Aussage (2) des Dulong-Petitschen Gesetzes für den Fall $T \rightarrow \infty$ in der Taylorentwicklung von (3) erhalten ist, also

$$\bar{U} = \frac{3N_L\hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{kT} + \dots - 1} \approx 3RT.$$

Weil für die Frequenz ω der Schwingenden Moleküle gilt, dass

$$\omega \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$$

ist, beschreibt die obige Näherung das Verhalten vieler Stoffe schon bei Zimmertemperatur. Stoffe mit geringer Atommasse m , wie Bor lassen sich erst bei Temperaturen ab $T = 1000^\circ\text{C}$ durch die Näherung beschreiben.

3 Versuchsaufbau und Durchführung

Es werden in diesem Versuch die Wärmekapazitäten c_p verschiedener Metalle bei konstantem Druck gemessen. Weil die Messung der Wärmekapazität c_v bei konstantem Volumen schwierig ist, kann darauf mit dem Zusammenhang

$$c_p - c_v = 9\alpha^2\kappa V_0 T, \quad (4)$$

geschlossen werden. Dabei bezeichnet α den linearen Ausdehnungskoeffizienten, $\kappa = V\partial_V\rho$ das Kompressionsmodul und V_0 das Molvolumen.

3.1 Mischungskalorimeter

Die Messung erfolgt mit Hilfe eines Mischungskalorimeters. Eine röhrenförmige Probe wird dabei im Wasserbad erhitzt. Die heiße Probe der Masse m_k wird dann in ein mit einer Wassermenge m_W befülltes Dewargefäß getaucht. Nach etwa einer Minute unter leichtem Rühren, sind die Temperatur des Wassers T_W und der Probe T_k angeglichen und es stellt sich die Mischtemperatur T_m ein. Zusätzlich hat das Gefäß eine bestimmte Wärmemenge Q_g aufgenommen, die berücksichtigt werden muss. Unter der Näherung,

dass die Messapparatur ein geschlossenes System darstellt – die Umgebungsluft also keine Energie aufnimmt – gilt für die spezifische Wärmekapazität c_k der Probe:

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g) (T_m - T_w)}{m_k (T_k - T_m)}. \quad (5)$$

Die Wärmekapazität $c_g m_g$ des Kalorimeters wird dabei bestimmt, indem zwei gleiche Wassermengen m_x und m_y unterschiedlicher Temperatur $T_x < T_y$ im Gefäß gemischt werden. Das kältere Wasser der Temperatur T_x befindet sich dabei schon im Kalorimeter. Nachdem sich nach der Mischung eine Konstante Temperatur T_z eingestellt hat, lässt sich die Wärmekapazität des Kalorimeters durch

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T_z) - c_w m_x (T_z - T_x)}{T_z - T_x} \quad (6)$$

bestimmen. Dabei ist die spezifische Wärmekapazität von Wasser bekannt mit $c_w = 4,18 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ [1] bei etwa $T = 40^\circ\text{C}$.

3.2 Temperaturmessung mit Hilfe eines Thermoelementes

Zur Temperaturmessung wird bei diesem Versuch ein Thermoelement genutzt.

Zwei Metalle A und B mit verschiedener Elektronenaustrittsarbeit werden an zwei Stellen in Kontakt gebracht. Dort wandern die Ladungsträger vom Metall der geringeren Austrittsarbeit in das jeweils andere, bis sich ein Kontaktpotential einstellt, das den Elektronenfluss kompensiert. Eine Kontaktstelle wird ein Eiswasser getaucht und hat damit stets die Temperatur $T_1 = 0^\circ\text{C}$, während die andere Kontaktstelle zur Messung in das Kalorimeter, bzw. das Wärmebad getaucht wird.

Die Temperatur lässt sich dann aus der anliegenden Spannung U_{th} errechnen, wobei sich empirisch der folgende Zusammenhang ergibt:

$$T = 25,157 U_{\text{th}} - 0,19 U_{\text{th}}^2. \quad (7)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur T nur im Bereich von 0°C bis 100°C gemessen werden können.

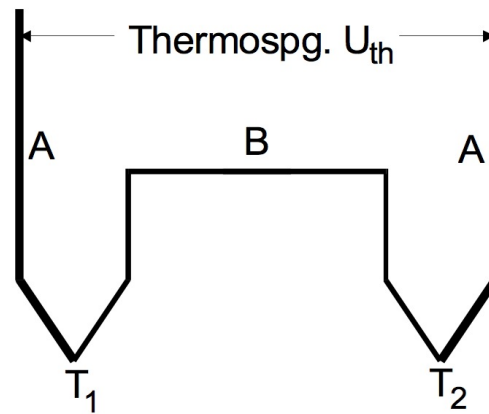


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Thermoelements [1].

4 Auswertung

4.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Probe	$U_{\text{kalt}}[\text{mV}]$	$T[^\circ]$	$U_{\text{warm}}[\text{mV}]$	$T[^\circ]$	$U_{\text{m}}[\text{mV}]$	$T[^\circ]$	$m_{\text{warm}}[\text{g}]$	$m_{\text{kalt}}[\text{g}]$
Wasser	0.89	22.24	2.55	62.91	1.68	41.73	301	300

Tabelle 1: Messwerte zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters.

Bei der Bestimmung der Wärmekapazität $c_g m_g$ des Kalorimeters ergaben sich die Größen aus Tabelle 1. Mithilfe der Gleichung (6) ergibt sich für $c_g m_g$:

$$c_g m_g = 113,88 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (8)$$

Dabei werden die Temperaturen mittels der Gleichung (7) aus der Spannung errechnet.

4.2 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität bei Graphit, Blei und Zinn

Probe	$m[\text{g}]$	$U_{\text{w}}[\text{mV}]$	$T[^\circ]$	$U_{\text{p}}[\text{mV}]$	$T[^\circ]$	$U_{\text{m}}[\text{mV}]$	$T[^\circ]$	$m_{\text{w}}[\text{g}]$
Graphit	248.24	0.88	21.99	2.51	61.65	0.97	24.22	600
Graphit	248.24	0.91	22.74	3.45	84.53	1.00	24.97	601
Graphit	248.24	0.89	22.24	3.20	78.56	0.99	24.72	601
Blei	730.28	0.93	23.23	2.67	65.81	1.01	25.21	601
Blei	730.28	0.92	22.98	3.23	79.27	1.02	25.46	601
Blei	730.28	0.93	23.23	3.20	78.56	1.03	25.71	600
Zinn	378.47	0.91	22.74	3.50	85.72	1.03	25.71	600
Zinn	378.47	0.94	23.48	3.01	74.00	1.01	25.21	601
Zinn	378.47	0.95	23.73	3.18	78.08	1.02	25.46	600

Tabelle 2: Messwerte zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität.

Probe	$c_k[\frac{\text{J}}{\text{gK}}]$	Probe	$c_k[\frac{\text{J}}{\text{gK}}]$	Probe	$c_k[\frac{\text{J}}{\text{gK}}]$
Graphit	0.625	Blei	0.176	Zinn	0.343
Graphit	0.396	Blei	0.166	Zinn	0.247
Graphit	0.487	Blei	0.168	Zinn	0.228

Tabelle 3: Werte für die spezifische Wärmekapazität aus den Messungen von Graphit, Blei und Zinn.

Die Daten für die Messung der spezifischen Wärmekapazität sind in Tabelle 2 aufgelistet. Mit der Gleichung (5) ergeben sich daraus und dem zuvor errechneten $c_g m_g$ die in Tabelle 3 aufgelisteten Werte für die spezifische Wärmekapazität. In Tabelle 4 sind die Mittelwerte der spezifischen Wärmekapazität abgebildet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Wert für Graphit nicht besonders repräsentativ ist, da die Werte recht weit auseinander liegen.

Probe	$\bar{c}_k[\frac{\text{J}}{\text{g K}}]$	$\Delta \bar{c}_k[\frac{\text{J}}{\text{g K}}]$	T[K]	$\Delta T[\text{K}]$
Graphit	0.503	0.067	297.77	0.22
Blei	0.170	0.003	298.59	0.14
Zinn	0.273	0.036	298.59	0.14

Tabelle 4: Mittelwerte der spezifischen Wärmekapazität der verschiedenen Stoffe.

4.3 Bestimmung der Molwärme C_V bei konstantem Volumen

Probe	$\rho[\text{g}/\text{cm}^3]$	$M[\frac{\text{g}}{\text{mol}}]$	$\alpha[10^{-6} \text{ 1/K}]$	$\kappa [10^9 \text{ N/m}^2]$
Graphit	2.25	12.0	≈ 8.0	33
Blei	11.35	207.2	29.0	42
Zinn	7.28	118.7	27.0	55

Tabelle 5: Dichte ρ , Molmasse M , linearer Ausdehnungskoeffizient α und Kompressionsmodul κ der Proben.

Für die folgenden Berechnungen werden die Werte aus Tabelle 5 verwendet. Die Molwärme C_P bei konstantem Druck lässt sich aus der spezifischen Wärmekapazität errechnen:

$$C_P = c_k M \quad . \quad (9)$$

Aus dieser Größe ergibt sich für die Molwärme C_V bei konstantem Druck:

$$C_V = C_P - 9\alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} T \quad (10)$$

Dabei wird für T die gemittelte Mischtemperatur eingesetzt.

Es ergeben sich für die Molwärme die in Tabelle 6 aufgelisteten Werte.

Probe	$C_P[\frac{\text{J}}{\text{K mol}}]$	$\Delta C_P[\frac{\text{J}}{\text{K mol}}]$	$C_V[\frac{\text{J}}{\text{K mol}}]$	$\Delta C_V[\frac{\text{J}}{\text{K mol}}]$
Graphit	6.032	0.799	6.002	0.799
Blei	35.224	0.633	33.491	0.633
Zinn	32.366	4.225	30.609	4.225

Tabelle 6: Ergebnisse der Molwärmen C_P und C_V anhand der Messwerte.

5 Diskussion

Die statistischen Fehler waren bei diesem Versuch relativ hoch.

Das Thermoelement schwankte auch bei keiner Temperaturdifferenz einen Wert zwischen $-0,2 \text{ mV}$ und $-0,15 \text{ mV}$ an.

Dazu kommt die Annahme, dass keine Temperatur nach außen abgegeben wird. Dies war bereits zu sehen, als die Probe aus dem Wasserbad entnommen wurde, da sich bereits dort die Thermospannung änderte. Zudem ist das Gefäß nach oben nur durch einen Plastikdeckel verschlossen, wodurch zusätzlich Wärme entweichen kann.

Die Spannung des Thermoelement schwankte beim ablesen der Spannung in den Nachkommastellen, wobei nur eine kleine Änderung genügen um das Endergebnis signifikant zu ändern.

So konnte der theoretische Wert für $C_V = 3R \approx 24.93$ nicht bestätigt werden. Die Werte für Blei und Zinn lagen bei etwa $(33,491 \pm 0,633) \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$ und $(30,609 \pm 4,225) \frac{\text{J mol}}{\text{K}}$. Beide Werte liegen systematisch zu hoch.

Der Wert für Graphit mit $(6,002 \pm 0,799) \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$ ist sogar nur 1/4 des theoretischen Werts. Dies steht nicht in Einklang mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz und spricht für einen Sonderfall bei hohen Temperaturen und großen Atommassen. Dem entspricht, dass die Werte für Zinn und Blei dichter an diesem Wert liegen, da diese eine höhere Atommasse haben als das aus Kohlenstoff bestehende Graphit.

Literatur

- [1] Physikalisches Anfängerpraktikum der TU Dortmund: Versuch V201 - Das Dulong-Petitsche Gesetz. Stand: Mai 2013.