V201

Das Dulong Petitsche Gesetz

Samuel Haefs Max Koch samuel.haefs@tu-dortmund.de max.koch@tu-dortmund.de

Durchführung: 14.01.2020 Abgabe: 21.01.2020

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung		
2	Theorie	3
3	Durchführung 3.1 Dewar-Gefäß 3.2 Messungen der Proben	4 4 5
4	4.2 Spezifische Wärmekapazität und Atomwärme	6 6 6 8 8
5	Diskussion	9
6	Anhang	9
Lit	teratur	10

1 Zielsetzung

In dem Versuch soll die Aussagekraft des Dulong-Petitschen Gesetz überprüft werden. Dies geschieht durch Messung der spezifischen Wärmekapazität verschiedener Metalle. Daraus sollen Schlüsse darüber gezogen werden, inwieweit das Dulong-Petitsche Gesetz die Bewegung von Atomen beschreiben kann oder ob dafür quantenmechanische Methoden genutzt werden müssen.

2 Theorie

Die Aussage des Dulong-Petitschen-Gesetz ist

$$C_{\rm V} = \left(\frac{\mathrm{dQ}}{\mathrm{dT}}\right)_{\rm V} = \left(\frac{\mathrm{dU}}{\mathrm{dT}}\right)_{\rm V}.$$
 (1)

Q stellt dabei eine Wärmemenge, T eine Temperatur und U die innere Energie eines Mol eines Stoffes da. $C_{\rm V}$ ist die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen.

Weiterhin geht aus (1) hervor, dass

$$C_{\rm V} = 3R \tag{2}$$

ist. Hierbei stellt R die allgemeine Gaskonstante dar. Es ist technisch schwierig $C_{\rm V}$ zu messen, deswegen wird ebenfalls die Gleichung

$$C_{\rm V} = C_{\rm p} - 9\alpha^2 \kappa V_0 T \tag{3}$$

eingeführt. Diese stellt die molare Wärmekapazität bei gleich bleibendem Druck und gleich bleibendem Volumen in Zusammenhang. κ stellt hier das Kompressionsmodul, α den Ausdehnungskoeffizienten und V_0 das Molvolumen da. Zur Vereinfachung der Auswertung wird (3) mithilfe der Beziehung $C_{\rm p}=c_{\rm k}M$, umgeschrieben in

$$C_{\rm V} = c_{\rm k} M - 9\alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} T. \tag{4}$$

 $c_{\rm k}$ steht für die spezifische Wärmekapazität, M für die molare Masse und ρ für die Dichte. Das klassische System betrachtet die Kräfte zwischen Atomen in Festkörpern analog zu Federkräften. Ihre Kraft kann durch das Hook'sche Gesetz bestimmt werden. Daraus folgt, dass ein Atom pro Bewegungsfreiheitsgrad eine gesamte innere Energie von

$$\langle U \rangle = kT$$

hat. Für alle Freiheitsgrade eines Festkörpers ist die gesamte innere Energie also

$$\langle U_{\text{Festk\"orper}} \rangle = 3RT.$$

Laut der Quantenmechanik, kann Energie nur in gequantelten Teilen abgegeben werden. Dies steht im Widerspruch mit der klassischen Physik. Für hohe Temperaturen ist jedoch trotzdem zu beobachten, dass

$$C_{\rm V} \approx 3R$$

gilt. Hier decken sich also die quantenmechanische Beschreibung und die klassische. Die meisten Stoffe erreichen diesen Punkt schon bei Zimmertemperatur, einige aber erst bei höheren Temperaturen.

Um nun die spezifische Wärmekapazität einer Probe zu bestimmen wird

$$c_{\rm k} = \frac{(c_{\rm w} m_{\rm w} + c_{\rm g} m_{\rm g})(T_{\rm m} - T_{\rm w})}{m_{\rm k}(T_{\rm k} - T_{\rm m})}$$
 (5)

genutzt. Für $c_{\rm w}$ wird die spezifische Wärmekapazität von Wasser eingesetz und für $m_{\rm w}$ wird die Masse des genutzten Wassers eingesetzt Die Wärmekapazität $c_{\rm g}m_{\rm g}$ wird während des Versuchs bestimmt. $T_{\rm m}$ ist die Mischtemperatur, welche sich nach einiger Zeit im Dewar-Gefäß einstellt. $T_{\rm w}$ ist die Temperatur des Wasser im Dewar-Gefäß bevor die Probe hinein gegeben wird. $m_{\rm k}$ und $T_{\rm k}$ bezeichnen die Masse der Probe und die Temperatur der Probe bevor diese in das Dewar-Gefäß gegeben wird.

Zur Bestimmung der Wärmekapazität des Dewar-Gefäß werden zwei Wassermengen genutzt. Die Masse dieser Wassermengen wird $m_{\rm x}$ und $m_{\rm y}$ genannt. Die beiden Wassermengen, die genutzt werden haben die Temperatur $T_{\rm x}$ und $T_{\rm y}$. $T_{\rm m}$ ist hier, wie oben, die Mischtemperatur die sich nach einiger Zeit im Dewar-Gefäß einstellt. Nun kann mit der Formel

$$c_{\rm g} m_{\rm g} = \frac{c_{\rm w} m_{\rm y} (T_{\rm y} - T_{\rm m}) - c_{\rm w} m_{\rm x} (T_{\rm m} - T_{\rm x})}{T_{\rm m} - T_{\rm x}} \tag{6} \label{eq:cgmg}$$

die Wärmekapazität des Dewar-Gefäß bestimmt werden.

3 Durchführung

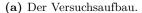
3.1 Dewar-Gefäß

Zunächst muss die Wärmekapazität des Dewar-Gefäß bestimmt werden. Dafür wird eine bestimmte Wassermenge in das Gefäß gegeben und die Temperatur des Wassers gemessen. Daraufhin wird eine weitere möglichst gleichgroße Wassermenge erhitzt und ebenfalls in das Gefäß gegeben. Nun wird das Dewar-Gefäß so gut es geht verschlossen, während die Temperatur des Wassers im Gefäß mit einem Thermometer gemessen wird. Nach ungefähr 2 Minuten wird die Temperatur des Wassers, welches inzwischen eine homogene Temperatur haben sollte, gemessen und notiert. Mit der Differenz zwischen Starttemperatur des Wassers und Mischtemperatur des Wassers nach zwei Minuten, kann nun berechnet werden wie viel Wärme das Dewar-Gefäß aufgenommen hat.

3.2 Messungen der Proben

Der Versuch wird wie in Abbildung 2a aufgebaut. Nun wird eine bestimmte Wassermenge in das Dewar-Gefäß gegeben. Dieses sollte eine möglichst geringe Temperatur haben, damit später ein gut messbarer Temperaturunterschied vorhanden ist. Die Temperatur des Wasser wird mit einem Thermometer bestimmt und notiert. Ein weiteres Gefäß wird mit Wasser gefüllt. In dieses wird eine Metall Probe gegeben. Das Gefäß wird, wie in Abbildung 2b dargestellt, auf eine Heizplatte gestellt, sodass sich das Wasser und die darin enthaltene Probe erhitzt. Nach einiger Zeit wird die Probe aus dem Behälter genommen, die Temperatur gemessen und in das Dewar-Gefäß gelegt. Das Gefäß wird nun verschlossen um so wenig Wärme zu verlieren wie möglich. Im Deckel befindet sich ein kleines Loch durch welches mit einem Thermometer die Temperatur des Wassers im Dewar-Gefäß gemessen wird. Nach ungefähr zwei Minuten wird die Temperatur notiert und die Probe aus dem Gefäß entnommen. Daraufhin wird das Wasser im Dewar-Gefäß ausgetauscht und eine neue Probe erhitzt. Der Messvorgang wird für jede Probe drei mal wiederholt um den Fehler möglichst gering zu halten. Aus Zeitgründen wurden zwei Proben drei mal gemessen und eine nur ein Mal. Die genutzten Proben waren Graphit, Blei, und Aluminium.

Abbildung 1: Zwei Abbildungen zur Durchführung.







4 Auswertung

4.1 Wärmekapazität des Kalorimeters

Das Wasser mit Masse $m_{\rm x}$ und Temperatur $T_{\rm x}$ befindet sich im Kalorimetergefäß. Ein weiteres Gefäß mit Wasser mit der Masse $m_{\rm y}$ wird auf die Temperatur $T_{\rm y}$ erwärmt. Der Literaturwert für die Wärmekapazität von Wasser beträgt $c_{\rm w}=4.18\,{\rm J/gK}$ [1, S. 159]. Es wurden folgende Werte gemessen:

$$\begin{split} m_{\rm x} &= 263{,}94\,{\rm g} \\ m_{\rm y} &= 286{,}95\,{\rm g} \\ T_{\rm x} &= 294{,}75\,{\rm K} \\ T_{\rm y} &= 353{,}15\,{\rm K} \\ T_{\rm m} &= 323{,}15\,{\rm K} \end{split}$$

Nach (4) folgt für die Wärmekapazität

$$c_{\rm g}m_{\rm g} = 163,76\,{\rm J/K}.$$
 (7)

4.2 Spezifische Wärmekapazität und Atomwärme

Der Probekörper mit Masse $m_{\rm k}$ wird auf die Temperatur $T_{\rm k}$ erwärmt. Dann wird der Körper in das Kalorimetergefäß mit der Masse $m_{\rm Gefäß}$ getaucht. Das Kalorimetergefäß ohne Wasser hat die Masse $m_{\rm Glas}$. Also hat das Wasser die Masse $m_{\rm w} = m_{\rm Gefäß} - m_{\rm Glas}$ mit der Anfangstemperatur $T_{\rm w}$. Nach einer bestimmten Zeit stellt sich die Mischungstemperatur $T_{\rm m}$ ein.

4.2.1 Graphit

Die 3 Messungen für die Probe Graphit ergeben die Werte aus Tab. 1. Nach (6) folgt für

Messung	$m_{ m k}/{ m g}$	$m_{ m Gef\ddot{a}\it{B}}/{ m g}$	$m_{ m Glas}/{ m g}$	$T_{\rm k}/^{\circ}{\rm C}$	$T_{\rm w}/^{\circ}{\rm C}$	$T_{\rm m}/^{\circ}{\rm C}$
1	102,28	882,22	237,50	90,0	22,2	23,9
2	102,28	836,14	237,72	90,0	21,5	$23,\!8$
3	102,28	854,04	$237,\!12$	90,0	21,5	23,8

Tabelle 1: Die gemessenen Daten zur Probe Graphit.

die spezifische Wärmekapazität des Probekörpers:

$$c_{\rm k,1} = 0.678\,{\rm J/gK}$$
 (8)

$$c_{k,2} = 0.850 \,\mathrm{J/gK}$$
 (9)

$$c_{\rm k,3} = 0.876 \,\mathrm{J/gK}$$
 (10)

Um den Mittelwert zu ermitteln wird

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i \tag{11}$$

verwendet. Hier wird das Python-Plugin Numpy [3] verwendet. Wobei x_i der i-te Wert bei n Werten ist. Um den Fehler zu berechnen wird

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \mu)^2}$$
 (12)

verwendet. Hier wird das Python-Plugin Numpy [3] verwendet. Werden fehlerbehaftete Größen in Formeln verwendet, so wird im Folgenden die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung

$$\Delta y = \left| \frac{\partial y}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \left| \frac{\partial y}{\partial x_2} \right| \Delta x_2 + \dots$$
 (13)

verwendet. Die Δ -Werte beschreiben die Fehlergrenzen. Die Fehler werden im Folgenden mithilfe des Python-Plugin uncertainties [2] berechnet.

Im Mittel (11) mit dem Fehler (12) beträgt die spezifische Wärmekapazität für Blei

$$c_{\text{k.Graphit}} = (0.80 \pm 0.06) \,\text{J/gK}.$$
 (14)

Alle folgenden Mittelwerte werden nach Gleichung (11) mit dem dazugehörigen Fehler (12) berechnet.

Die Molwärme ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen $C_{\rm P}$ und $C_{\rm V}$ (4). Die Werte für α , M, κ und ρ werden aus der Anleitung entnommen. [1, S. 159] Für den Probekörper aus Graphit ergeben sich folgende Atomwärmen:

$$C_{\mathrm{V},1} = 8.10 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{molK}}$$

$$C_{\mathrm{V},2} = 10.17 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{molK}}$$

$$C_{\mathrm{V},3} = 10.48 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{molK}}$$

Im Mittel ergibt sich eine Molwärme von

$$C_{\text{V,Graphit}} = (9.6 \pm 0.7) \frac{\text{J}}{\text{mol K}}.$$
(15)

4.2.2 Blei

Für den Probekörper aus Blei ergeben sich die Werte aus Tab. 2. Daraus folgt nach (5) für die spezifische Wärmekapazität:

$$\begin{split} c_{\rm k,1} &= 0.123\,{\rm J/gK} \\ c_{\rm k,2} &= 0.129\,{\rm J/gK} \\ c_{\rm k,3} &= 0.118\,{\rm J/gK} \end{split}$$

Im Mittel ergibt sich der Wert

$$c_{\rm k,Blei} = (0.1233 \pm 0.0031) \,{\rm J/gK}.$$
 (16)

Messung	$m_{ m k}/{ m g}$	$m_{\mathrm{Gef\ddot{a}B}}/\mathrm{g}$	$m_{ m Glas}/{ m g}$	$T_{\rm k}/{ m K}$	$T_{\rm w}/{\rm K}$	$T_{ m m}/{ m K}$
1	539,50	860,67	237,50	90,0	21,5	23,2
2	539,50	818,37	$237,\!65$	90,0	21,8	23,7
3	539,50	837.43	237.77	90.0	21,4	23.1

Tabelle 2: Die gemessenen Daten zur Probe Blei.

Die Atomwärme für die jeweiligen Messungen des Probekörpers aus Blei haben folgende Werte:

$$\begin{split} C_{\rm V,1} &= 23{,}74\,\frac{\rm J}{\rm molK} \\ C_{\rm V,2} &= 25{,}00\,\frac{\rm J}{\rm molK} \\ C_{\rm V,3} &= 25{,}74\,\frac{\rm J}{\rm molK} \end{split}$$

Im Mittel ergibt sich eine Molwärme von

$$C_{\text{V,Blei}} = (23.8 \pm 0.7) \,\frac{\text{J}}{\text{mol K}}.$$
 (17)

4.2.3 Aluminium

Die Messung für Aluminium ergibt folgende Massen und Temperaturen:

$$\begin{split} m_{\rm p} &= 151,\!85\,{\rm g} \\ m_{\rm D} &= 584,\!12\,{\rm g} \\ T_{\rm p} &= 363,\!15\,{\rm K} \\ T_{\rm D} &= 294,\!55\,{\rm K} \end{split}$$

$$T_{\rm m} = 297,75 \, {\rm K}$$

Die spezifische Wärmekapazität für Aluminium beträgt

$$c_{\rm k,Alu} = 0.840 \,\text{J/gK}.$$
 (18)

Für die Molwärme folgt nach (4)

$$C_{\rm V,Alu} = 21,56 \, \frac{\rm J}{\rm mol K}.$$
 (19)

5 Diskussion

Die Theoriewerte für $c_{\mathbf{k}}$ befinden sich in Tab. 3. [4]

Die Molwärme beträgt nach der Theorie $3R\approx 24{,}94\frac{\rm J}{\rm molK}$. Zudem sind in Tab. 3 und 4 die experimentell gemessenenen Werte und deren Abweichungen zu finden.

•	Material	$c_{ m k,exp} / { m J \over gK}$	$c_{ m k,th}$ / $\frac{ m J}{ m gK}$	Abw. $c_{\rm k}$ / %	
•	Graphit	0.80 ± 0.06	0,710	12,7	
	Blei	0.1233 ± 0.0031	0,131	5,9	
	Aluminium	0,840	0,896	6,3	

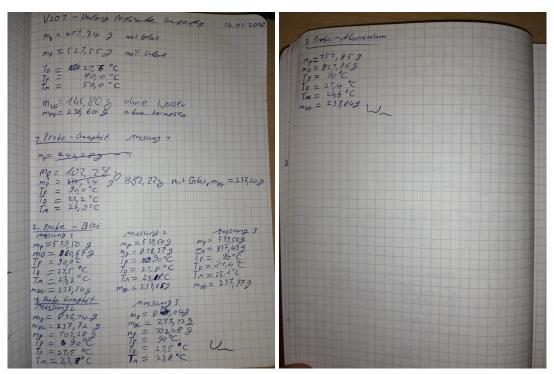
Tabelle 3: Theorie- und Praxiswerte der Wärmekapazität $c_{\mathbf{k}}$ im Vergleich.

Material	$C_{ m V,exp} / rac{ m J}{ m mol K}$	Abw. $C_{V,exp} / \%$
Graphit	9.6 ± 0.7	61,6
Blei	23.8 ± 0.7	$4,\!5$
Aluminium	21,56	13,6

Tabelle 4: Theorie- und Praxiswerte der Molwärme $C_{\rm V}$ im Vergleich.

Auffällig ist, dass die Werte für die Molwärme besonders bei Graphit stark abweicht. Deswegen ist zu vermuten, dass bei diesem Stoff die Temperatur, welche zur Übereinstimmung des klassichem Modell mit der Quantenmechanik nötig ist, nicht erreicht wurde. Blei und Aluminium konnten diese Temperatur erreichen. Der gemessene Wert für die Molwärme stimmt in diesen Fäll mit der Theorie überein. Es ist auch nicht davon auszugehen, dass die Molwärme des Stoffes Graphit experimentell falsch bestimmt wurde. Denn die spezifische Wärmekapazität $c_{\bf k}$ dieses Stoffes, aus der später die Molwärme berechnet wird, weicht nur geringfügig von den Literaturwerten ab. Also lässt sich abschließend sagen, dass das klassische Modell nur in spezifischen Fällen die Praxis passent beschreibt.

6 Anhang



(a) Originaldaten aus dem Laborheft (Seite 1). (b) Originaldaten aus dem Laborheft (Seite 2).

Literatur

- [1] TU Dortmund. V201 Das Dulong Petitsche Gesetz. 2014.
- [2] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties.* Version 2.4.6.1. URL: http://pythonhosted.org/uncertainties/.
- [3] Travis E. Oliphant. "NumPy: Python for Scientific Computing". Version 1.9.2. In: Computing in Science & Engineering 9.3 (2007), S. 10–20. URL: http://www.numpy.org/.
- [4] Wärmekapazität von Metallen. URL: https://www.schweizer-fn.de/stoff/wkapazitaet/wkapazitaet_metall.php (besucht am 20.01.2020).