

Anfängerpraktikum V201

Das Dulong–Petit-Gesetz

Helena Nawrath
helena.nawrath@tu-dortmund.de

Carl Arne Thomann
arnethomann@me.com

Durchführung: 18. November 2014 Abgabe: 09. Dezember 2014

TU Dortmund – Fakultät Physik

1 Ziel

Ziel des Versuches ist es, herauszufinden, ob die Methoden der klassischen Physik zur Darstellung von Teilchenschwingungen in Festkörpern ausreichen oder ob diese quantenmechanisch beschrieben werden müssen. Dazu wird mit einem Mischungskalorimeter die nach klassischer Theorie material- und temperaturunabhängige Molwärme verschiedener Proben bestimmt und anschließend die Gültigkeit der klassischen Theorie bewertet.

2 Theorie

2.1 Klassische Betrachtung der Molwärme, Aussage des Dulong–Petit-Gesetzes

Wird ein Körper um eine Temperatur ΔT erhitzt, wird dazu die Wärmemenge

$$\Delta Q = cm\Delta T \quad (1)$$

aufgewandt. Die vom Material abhängigen Faktoren cm werden Wärmekapazität genannt. Unabhängig von der erwärmten Masse m des Körpers wird von der spezifischen Wärmekapazität c gesprochen. Wenn keine Arbeit zum Erwärmen des Körpers aufgebracht wird, kann nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta A \quad (2)$$

mit $\Delta A = 0$ die Wärmemenge auch als Energieform aufgefasst werden. Damit ist die Einheit der Wärmekapazität $[c] = \text{J}/(\text{kg K})$. Erhitzt man 1 mol Atome mit dQ um dT kann das bei konstantem Druck oder Volumen geschehen. Die hierzu aufgewandten Wärmen werden als Molwärme C_p bzw. C_V bezeichnet. Verwendet man erneut Gleichung (2) ergibt sich für ein konstantes Volumen

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (3)$$

Die kinetische Theorie der Wärme beschreibt makroskopische Vorgänge durch das mikroskopische Verhalten von Atomen, indem die einzelnen Energien der Atome summiert und anschließend gemittelt werden. Die gemittelte Gesamtenergie setzt sich aus der potentiellen und kinetischen Energie der Atome zusammen:

$$\bar{U} = \bar{E}_{\text{kin.}} + \bar{E}_{\text{pot.}} \quad (4)$$

Wird die Schwingung eines einzelnen Atomes betrachtet, oszilliert es aufgrund zweier Kräfte – Trägheits- und rücktreibende Kraft – um seine Ruhelage.

$$F_T + F_R = m\ddot{x} + Dx = 0. \quad (5)$$

Diese Bewegungsgleichung beschreibt einen harmonischen ungedämpften Oszillator. Durch Integration der Lösung ergibt sich sowohl für die potentielle, als auch für die kinetische Energie $\bar{E}_{\text{pot.}} = \frac{1}{4}DA^2 = \bar{E}_{\text{kin.}}$ mit der Schwingungsamplitude A . Eingesetzt in Gleichung (4) folgt daraus mit dem Äquipartitionstheorem, welches einem Atom im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung die kinetische Energie $\bar{E}_{\text{kin.}} = \frac{1}{2}kT$ pro Bewegungsfreiheitsgrad zuordnet, $\bar{U} = 2\bar{E}_{\text{kin.}} = kT$. Werden nun erneut 1 mol Atome mit je drei Freiheitsgraden betrachtet, ergibt sich für die gemittelte innere Energie

$$\tilde{U} = 3N_L \bar{U} = 3N_L kT = 3RT. \quad (6)$$

Die allgemeine Gaskonstante R [4] setzt sich aus der Boltzmann-Konstante $k = (1.38 \cdot 10^{-23} \pm 9.1 \cdot 10^{-7}) \text{ J/K}$ [5] und der Loschmidtschen Zahl $N_L = (2.687 \cdot 10^{25} \pm 0.0000024) \text{ m}^{-3}$ [6] zusammen, N_L gibt die Anzahl der Atome innerhalb einer Volumeneinheit an. Ihr Wert beträgt $R = (8.314 \pm 9.1 \cdot 10^{-7}) \text{ J/(mol K)}$.

Wird der Ausdruck für die gemittelte innere Energie der Atome in Gleichung (3) eingesetzt, ist

$$C_V = \frac{d}{dT} 3RT = 3R. \quad (7)$$

Dies ist die Aussage des Dulong–Petit-Gesetzes der klassischen Physik.

2.2 Grenzen des Dulong–Petit-Gesetzes

Die Molwärmen der meisten Elemente bei Raumtemperatur $T = 20^\circ\text{C}$ sind konstant. Im Kontrast ist für Atome mit geringem Atomgewicht wie Beryllium oder Bor die Konstanz der Molwärme erst bei höheren Temperaturen $T \approx 1000^\circ\text{C}$ sichtbar. Weiter verschwindet für sehr geringe Temperaturen die Molwärme.

Die klassische Physik nimmt an, dass die Energieaufnahme und -abgabe kontinuierlich geschieht. Die Quantentheorie revidiert diese Annahme: schwingt ein Oszillator mit der Frequenz ω , so werden nur Energiepakete, sogenannte Quanten, der Größe $\Delta U = n\hbar\omega$ mit $n \in \mathbb{N}$ abgegeben. Die mittlere innere Energie aller Atome ist nicht mehr proportional zur Temperatur T und es ergibt sich eine komplizierte Abhängigkeit indem das Integral über die Auftrittswahrscheinlichkeit der verschiedenen Energiepakete, die Boltzmannverteilung, gebildet und mit deren Wert multipliziert wird:

$$\bar{U} = \hbar\omega(\exp(\frac{\hbar\omega}{kT} - 1))^{-1}, \quad (8)$$

die Energie dargestellt als geometrische Reihe. Damit ist

$$\tilde{U} = 3N_L \bar{U} \quad (9)$$

und in Gleichung (3) eingesetzt ergibt sich, analog zur klassischen Mechanik,

$$C_V = \frac{d}{dT} 3N_L \bar{U}. \quad (10)$$

Für den Fall geringer Temperaturen gilt für quantenmechanische Überlegungen in Gleichung (10) $C_V = 0$. Wird die Exponential-Funktion (8) mit einer Taylorreihe entwickelt, nähert sich ihr Wert für große Temperaturen entsprechend dem Dulong–Petit-Gesetz der Konstanten $C_V = 3R$.

Dies zeigt, dass das Dulong–Petit-Gesetz für extrem hohe Temperaturen einer geeigneten Näherung entspricht und der quantisierte Energieaustausch durch einen kontinuierlichen Austausch dargestellt werden kann. Dies ist dann der Fall, wenn $\hbar\omega \ll kT$ ist. Für geringe Atomgewichte gilt die Näherung erst für entsprechend große Temperaturen, weil die Frequenz $\omega \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$ ist.

2.3 Umrechnung der Molwärmen

Im Versuch soll die Molwärme bei konstantem Druck C_p gemessen werden. Diese steht über

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 \kappa V_0 T \quad (11)$$

mit der Molwärme bei konstantem Volumen C_V in Beziehung. α ist dabei der Ausdehnungskoeffizient, κ das Kompressionsmodul und V_0 das Molvolumen. Außerdem wird vom Idealfall ausgegangen, die aufgenommene Wärmemenge Q_1 ist gleich der abgegebenen Wärmemenge Q_2 , d.h. es findet kein weiterer Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Die Molwärme C hängt mit der Wärmekapazität c über

$$C = c \cdot M \quad (12)$$

mit der molaren Masse M zusammen. Mit Gleichung (1) und weiteren Umformungen ergibt sich

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w)}{m_k(T_k - T_m)} \quad (13)$$

für die Wärmekapazität der Probe. In einer separaten Messung wird zuvor die Wärmekapazität

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y(T_y - T'_m) - c_w m_x(T'_m - T_x)}{(T'_m - T_x)} \quad (14)$$

des Dewar-Gefäßes bestimmt werden.

3 Durchführung

3.1 Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes

Um die Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes berechnen zu können, müssen die in Gleichung (14) vorkommenden Größen bestimmt werden. Zuerst werden ein Becherglas und das Dewar-Gefäß zu gleichen Teilen mit etwa 0,3 L Wasser gefüllt. Die Wassermassen

m_y (Becherglas) und m_x (Dewar-Gefäß) werden mit Hilfe einer Schnellwaage bestimmt, indem die Differenz zwischen Leermassen und dem Gewicht der gefüllten Gefäße gebildet wird. Die Wassertemperatur T_x des Wassers im Dewar-Gefäß wird mit einem digitalen Thermometer bestimmt; das Wasser im Becherglas wird mit einer Heizplatte erhitzt bevor ebenfalls die Temperatur T_y gemessen wird. Anschließend wird das warme Wasser in das Dewar-Gefäß gegossen und die Mischtemperatur T_m gemessen, welche sich nach kurzer Zeit in Form eines stationären und nur geringen Schwankungen unterlegenen Wertes einstellt.

3.2 Spezifische Wärmekapazität der Probekörper

Es werden Blei, Graphit und Kupfer als Probekörper gewählt. Die Probe wird in ein Wasserbad gehängt und auf eine Temperatur $T_k \approx 80^\circ\text{C}$ erhitzt. Währenddessen wird das Dewar-Gefäß mit Wasser der Temperatur T_w und Masse m_w gefüllt. Nach Messen von T_k wird die Probe in das Wasser des Dewar-Gefäßes eingetaucht und die Wassertemperatur T_m so lange gemessen, bis keine maßgeblichen Schwankungen mehr auftreten und die Probe mit dem Wasser im thermischen Gleichgewicht steht. Die Probenmassen werden ebenfalls mit Hilfe der Schnellwaage bestimmt. Der gesamte Messvorgang wird für Blei drei Mal durchgeführt, die restlichen Proben werden einmal untersucht.

4 Auswertung

4.1 Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes

Masse m_x [g]	Masse m_y [g]	Temperatur T_x [K]	Temperatur T_y [K]	Temperatur T_m [K]
296	270	294.75	364.35	325.15

Tabelle 1: Messwerte der Kalorimetrie des Dewargefäßes.

Zur Bestimmung der Wärmekapazität des verwendeten Dewar-Gefäßes, deren Wert für die folgenden Berechnungen notwendig ist, wird die Temperatur T_x und die Masse m_x der Wassermenge im Gefäß, die Temperatur T_y und die Masse m_y der hinzugefügten Wassermenge und die Mischungstemperatur T_m bestimmt. Es ergeben sich dadurch die Werte für die Bestimmung der Wärmekapazität in Tabelle 1.

Gemäß der Formel (14) und mit dem Literaturwert der spezifischen Wärmekapazität von Wasser $c_w = 4,18 \text{ J}/(\text{g K})$ [3] ergibt sich die Wärmekapazität des Dewargefäßes,

$$c_g m_g = 218,02 \frac{\text{J}}{\text{K}}. \quad (15)$$

4.2 Wärmekapazität und Molwärme der Proben

	m_w [g]	m_k [g]	T_w [K]	T_k [K]	T_m [K]
Blei	574	385.55	296.65	356.05	299.05
	537	385.55	294.95	364.15	298.35
	583	385.55	295.45	348.85	297.65
Graphit	544	107.23	295.65	356.45	298.75
Kupfer	562	237.95	295.25	355.45	299.55

Tabelle 2: Messwerte der Kalorimetrie der Proben.

m_k ist die Masse der Probe, T_k ist die Temperatur der Probe, nachdem sie erhitzt und bevor sie in das Dewargefäß gelassen wird. m_w ist die Masse des Wassers im Dewar-Gefäß, T_w ist seine Temperatur. Es wird die Formel (13) benutzt, um die spezifische Wärmekapazität der Proben zu ermitteln. Die Messwerte sind in der Tabelle 2 aufgetragen.

Es wird der Zusammenhang zwischen den beiden Festlegungen für Molwärmen C_p und C_V nach Gleichung (11) benutzt, um die experimentell schwierig zu bestimmende Molwärme C_V mit den errechneten Werten von C_p für jede Probe zu bestimmen. Durch

	spez. Wärmekapazität c_k [J/(K g)]	Molwärme C_p [J/(K mol)]	Molwärme C_V [J/(K mol)]
Blei	0.286	59.225	57.490
	0.330	68.386	66.655
	0.296	61.308	59.581
Blei, gemittelt	0.3 ± 0.1	63 ± 3	61 ± 3
Graphit	1.249	14.983	14.952
Kupfer	0.83	89.717	88.983

Tabelle 3: Ermittelte Eigenschaften der Proben.

mehrfaches Messen bei der Blei-Probe ist eine Fehlerrechnung möglich. Via Mittelwertbildung und der Bestimmung der Standardabweichung des Mittelwertes

$$\sigma_x = \sqrt{\sigma_x^2} := \sqrt{\frac{1}{n^2 - n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (16a)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (16b)$$

mit $x \in \{c_k, C_p, C_V\}$ ergeben sich für Blei die gemittelten Werte in Tabelle 3

4.3 Vergleich mit dem Dulong–Petit-Gesetz und der Literatur

	Spezifische Wärmekapazität c_k der Proben		
	Gemessen [J/(K g)]	Literatur [J/(K g)]	Abweichung [%]
Blei	0.286	0.129	121.71
	0.330	0.129	155.81
	0.296	0.129	129.46
Blei, gemittelt	0.3 ± 0.1	0.129	140.31
Graphit	1.249	0.715	74.69
Kupfer	0.83	0.381	117.82

Tabelle 4: Abweichung der spezifischen Wärme von der Literatur. [1] [2]

Abweichung der Molwärme C_V [%]		
Blei, gemittelt	Graphit	Kupfer
146	40.54	108.33

Tabelle 5: Abweichungen vom erwarteten Wert nach Dulong–Petit-Gesetz.

Die Abweichungen der spezifischen Wärmekapazitäten der Proben von den Literaturwerten sind in Tabelle 4 aufgetragen. Nach Kapitel 2 werden die ermittelten Molwärmen C_V bei konstantem Volumen mit dem nach dem Dulong–Petit-Gesetz in Gleichung (7) erwarteten Wert verglichen. Die Abweichungen sind in Tabelle 5 aufgetragen.

5 Diskussion

5.1 Messfehler und Unsicherheiten

Der Versuch ist sehr anfällig gegenüber ungewollter Abkühlung und Beeinflussung durch die Versuchssituation. Dies ist in der Abweichung der spezifischen Wärmekapazitäten in Tabelle 4 von den Literaturwerten sichtbar. Zur Optimierung des Versuches muss um den Einfluss der Raumtemperatur auf die Messwerte Sorge getragen werden.

5.2 Abweichungen von dem Dulong–Petit-Gesetz

Die in Tabelle 5 aufgetragenen Abweichungen der ermittelten Molwärmen von den Vorhersagen des Dulong–Petit-Gesetzes nach Gleichung (7) zeigen, dass die reale Molwärme nicht durch $C_V = 3R$ beschrieben werden kann. Es zeigt die Grenzen des Dulong–Petit-Gesetzes experimentell auf.

Nach Abschnitt 2.2 beschreibt das Dulong–Petit-Gesetz bei Elementen mit großer Molmasse die Molwärme C_V bereits bei Raumtemperatur und für Elemente mit kleiner Molmasse erst für hohe Temperaturen, etwa 1000 °C, gut. Dies kann mit diesem Versuch nicht bestätigt werden; die Temperaturen, die für diesen Effekt erforderlich sind, sind wesentlich größer als die im Versuch auftretenden Temperaturen.

Literatur

- [1] URL: http://www.schweizer-fn.de/stoff/wkapazitaet/wkapazitaet_metall.php (besucht am 24. 11. 2014).
- [2] R.C. Kerby et al. C.A. Sutherland E.F. Milner. „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“. In: (2006).
- [3] TU Dortmund. *Versuch V201: Das Dulong-Petitesche Gesetz*. URL: <http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V201.pdf> (besucht am 24. 11. 2014).
- [4] Homepage des Fundamental Constants Data Center. URL: <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r> (besucht am 24. 11. 2014).
- [5] Homepage des Fundamental Constants Data Center. URL: <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?k> (besucht am 24. 11. 2014).
- [6] Homepage des Fundamental Constants Data Center. URL: <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?n0std> (besucht am 24. 11. 2014).
- [7] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>. Version 2.4.5.
- [8] Travis E. Oliphant. „Python for Scientific Computing“. In: *Computing in Science and Engineering* 9.3 (2007), S. 10–20. URL: <http://link.aip.org/link/?CSX/9/10/1>. Version 1.8.1.

Die Berechnungen wurden mit *Python-Numpy*[8] mithilfe eines Rechners unternommen und Fehlerrechnung mithilfe von *Python-uncertainties*[7] durchgeführt.