

Durchführung: 08.11.2016

Abgabe: 15.11.2016

2. Abgabe: 29.11.2016

PRAKTIKUMSPROTOKOLL V201

DAS GESETZ NACH DULONG-PETIT

Anneke Reinold¹,
Vanessa Sulaiman²

¹anneke.reinold@tu-dortmund.de

²vanessa.sulaiman@tu-dortmund.de

1 Einleitung

Das Experiment der Mischungskalometrie wird hier dafür verwendet, um zu überprüfen, ob die oszillatorischen Bewegungen von Atomen in Festkörpern, noch durch den klassischen Ansatz beschrieben werden kann, oder ob diese nur auf der Basis des quantenmechanischen Ansatzes möglich ist.

2 Theorie

Für den klassischen Ansatz würde gelten, dass die Molwärme von Festkörpern nach dem Dulong-Petit-Gesetz allseits den Wert von $3R$ besäße, unabhängig von Material und Temperatur. Hierbei stellt R die allgemeine Gaskonstante dar. Ausgegangen wird bei der Durchführung des Versuchs von einem konstanten Volumen. Schlussendlich lässt sich diese Formel

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

für die spezifische Wärmekapazität aus dem Ersten Hauptsatz der Thermodynamik

$$dU = dQ + dA \quad (2)$$

und

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

folgern, da die Molwärme C definiert ist durch diejenige Wärmemenge dQ , die nötig ist, sodass ein Mol eines Stoffs um dT erwärmt wird.

$$\Delta Q = mc\Delta T \quad (4)$$

gibt die Änderung der Wärmemenge an, wenn sich die Temperatur eines Körpers um T ändert, ohne dass Arbeit aufgewendet wird. Wird die innere Energie U gemittelt, so kann von einem für jedes Atom gültigen Wert ausgegangen werden. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass das Atom innerhalb der Gitterstruktur des Stoff eine harmonische Schwingung um seine Ruhelage ausführt. u wird anteilig in die gemittelte kinetische und die gemittelte potentielle Energie umgewandelt. Bei genauer Betrachtung ergibt sich, dass $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \langle E_{\text{pot}} \rangle$ ist. Somit ist

$$\langle u \rangle = 2\langle E_{\text{kin}} \rangle. \quad (5)$$

Das Äquipartitionstheorem gibt den Zusammenhang zwischen der mittleren kinetischen Energie, der Temperatur und der Boltzmann-Konstante an. Unter Betrachtung eines Mols mit N_L Atomen anstatt eines einzelnen Atoms und unter Anwendung des Theorems auf Formel (4) ergibt sich

$$\langle u \rangle = N_L \langle u \rangle = N_L kT = RT \quad (6)$$

für die mittlere innere Energie für einen Freiheitsgrad. Durch die Tatsache bestimmt, dass das System drei Freiheitsgrade besitzt und Einsetzen in Gleichung (4) ergibt sich

$$C_V = 3R. \quad (7)$$

Beobachtet werden kann, dass bei hoher Temperatur alle festen chemischen Elemente dem Wert von $3R$ sehr nah sind; bei einigen lässt sich dies schon bei Zimmertemperatur ausmachen. Indes bei Stoffen, die ein geringes Atomgewicht besitzen, wie Bor oder Beryllium, erreichen diesen Wert erst bei mehr als 1000°C . Letzten Endes bleibt die Tatsache, dass bei ausreichend kleiner Temperatur, die Atomwärme aller chemischen Elemente einen beliebig kleinen Wert annimmt, von dem klassischen Ansatz unerklärt, da sie annimmt, dass bei den Oszillatoren im Festkörper die Energie in beliebig kleinen Beträgen aufgenommen oder abgegeben werden kann. Eben dies wird von dem quantenmechanischen Ansatz nicht angenommen. Vielmehr sagt jener aus, dass der mit der Frequenz schwingende Oszillator seine Gesamtenergie nur in Beträgen

$$\Delta u = n\hbar\omega \quad (8)$$

ändern kann. Mit der eklatanten Konsequenz ist die mittlere Energie der Oszillatoren nicht mehr proportional zu T . Vielmehr hängt sie nun in komplizierter Weise von T ab. Für die mittlere innere Energie eines Festkörpers pro Mol folgt am Ende

$$\langle U_{\text{qu}} \rangle = 3N_L \langle u_{\text{qu}} \rangle = \frac{3N_L \hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (9)$$

Hierbei geht somit die Energie für hohe Temperaturen gegen die $3RT$ des klassischen Ansatzes.

3 Aufbau

Gemessen wird die spezifische Wärmekapazität mit der Methode des Mischkalorimeters. In Abbildung 1 ist ein jener Aufbau zu sehen.

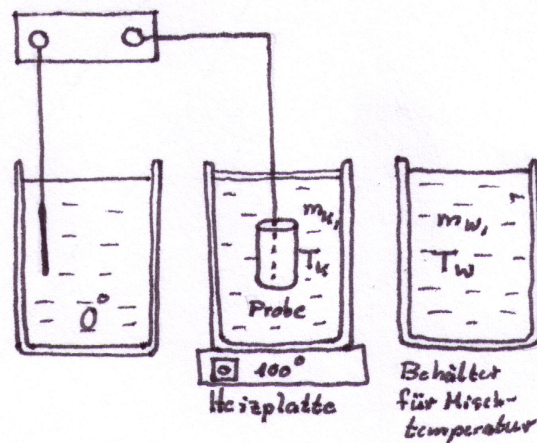


Abbildung 1: Schematischer Aufbau.

Zur Kalibrierung und Messung mit dem Thermoelement steht ein Gefäß mit Eiswasser zur Verfügung. Des Weiteren befindet sich ein zweites Gefäß auf einer Heizplatte, mit der Wasser zum Kochen gebracht werden soll. Ein drittes Gefäß wird benötigt, um die zu untersuchenden Metallproben in das Wasser zu hängen, damit mit der Messmethode gearbeitet werden kann. Zur Messung wird, wie schon erwähnt, ein Thermoelement verwendet. Dieses hat gegenüber eines normalen Thermometers eine schnelle Einstellgeschwindigkeit, welche bei diesem Versuch von großer Importanz ist, da die erwärmten Proben schnell abkühlen und schon wenige Grad Unterschied eine große Fehlerquelle sein können. Das Thermoelement besteht im Generellen aus zwei Kontaktpunkten, wobei einer an der Probe selber befestigt wird und einer sich im Eiswasser befinden sollte. Im zeitlichen Mittel wandern Elektronen von dem Metall mit der niedrigeren in das mit der höheren Austrittsarbeit. Durch diese Ladungsverschiebung und das entstandene Potential wird nach einer bestimmten Zeit die Elektronenbewegung unterbunden. Dieses Kontaktpotential an den beiden Berührungspunkten entsteht mit entgegengesetztem Vorzeichen. Durch Erwärmung einer Kontaktstelle entsteht eine Änderung der Energie- und Impulsverteilung der Elektronen, die bewirkt, dass der Elektronendrift beeinflusst wird und eine Änderung der Thermospannung U_{Th} an den Drähten festgestellt werden kann. Diese Änderung lässt sich sodann sehr schnell ablesen.

4 Durchführung

Begonnen wird damit, das Thermoelement zu kalibrieren. Dafür wird die Spannung bei 0°C und bei 100°C bestimmt und erstellt aus diesen Werten die Ausgleichsgerade. Im Folgenden wird Wasser abgemessen, der Wert notiert, und die Hälfte in das Gefäß zum Erhitzen umgefüllt. Sobald das Wasser eine Temperatur von 100°C erreicht hat, werden die beiden Wassermengen wieder vereinigt und dann die Wärmekapazität des

Kalorimeters mithilfe von

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T'_m) - c_w m_x (T'_m - T_x)}{(T'_m - T_x)} \quad (10)$$

bestimmt. Gleich sodann wird eine gleiche Menge Wasser erneut auf 100°C erhitzt und die zu messende Stoffprobe eingesetzt. Beim Erreichen der Zieltemperatur wird die Probe in den Mischbehälter umgesetzt, sodass sich dort das Wasser erwärmt und die Stoffprobe abkühlt, damit die Mischtemperatur ermittelt werden kann. Dafür sollten wenige Minuten gewartet werden. Wiederholt wird dieser Vorgang für jeweils 3 Stoffe. Mit Kupfer wird nur eine, für Zinn und Graphit jeweils 3 Messungen durchlaufen. Die spezifische Wärmekapazität der Probematerialien lässt sich jeweils mit dieser Formel berechnen

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w)}{m_k(T_k - T_m)}. \quad (11)$$

Um die Molwärme zu messen, muss der Zusammenhang

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 \kappa V_0 T \quad (12)$$

bekannt sein. Somit kann der Vergleich zwischen der Theorie und dem Experiment gelingen, ohne dass der Druck enorm nachreguliert werden muss, um das Volumen des Stoffs zu erhalten.

5 Auswertung

Im Folgenden wird der Mittelwert immer durch

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

und dessen Standardabweichung durch

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

berechnet.

Als erstes wird das Thermoelement kalibriert, indem eine Ausgleichsgerade der Form

$$T = a \cdot U + b$$

bestimmt wird. Aus den Werten $U(T = 273.15\text{K}) = 4\text{mV}$ und $U(T = 373.15\text{K}) = 738\text{mV}$ ergeben sich $a = 0.1362 \frac{\text{K}}{\text{mV}}$ und $b = 272.605\text{K}$. Mit dieser Geraden werden im Folgenden die Spannungen in Temperaturen umgerechnet.

Als nächstes wird die Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmt. Aus $c_w = 4.184 \frac{J}{gK}$ ^[1] und den Messwerten $m_x = 339.12g$, $m_y = 326.67g$, $T_x = 287.3189K$, $T_y = 373.15K$, $T_m = 320.8339K$ ergibt sich mit Gleichung (10)

$$c_g m_g = 714.6436 \frac{J}{K}.$$

Nun werden die spezifischen Wärmekapazitäten der verschiedenen Stoffe mit Gleichung (11) bestimmt.

Die Messwerte für Graphit sind in Tabelle 1 dargestellt und es gelten $m_w = 665.79g$ und $m_k = 107.24g$.

Tabelle 1: Messwerte für Graphit.

$U_w[mV]$	$T_w[K]$	$U_k[mV]$	$T_k[K]$	$U_m[mV]$	$T_m[K]$	$c_k[\frac{J}{gK}]$
108	287.3189	742	373.6949	124	289.4987	0.8450
126	289.7712	740	373.4224	140	291.6786	0.7616
140	291.6786	742	373.6949	152	293.3134	0.6638

Der Mittelwert für c_k wird mit Gleichung (13) berechnet, die Standardabweichung mit Gleichung (14) und es ergibt sich

$$c_k = (0.76 \pm 0.0524) \frac{J}{gK}.$$

Die Messwerte für Zinn sind in Tabelle 2 dargestellt und es gelten $m_w = 665.79g$ und $m_k = 231.52g$.

Tabelle 2: Messwerte für Zinn.

$U_w[mV]$	$T_w[K]$	$U_k[mV]$	$T_k[K]$	$U_m[mV]$	$T_m[K]$	$c_k[\frac{J}{gK}]$
174	296.3107	760	376.1472	196	299.3080	0.5897
196	299.3080	766	376.9647	204	300.3979	0.2152
204	300.3979	764	376.6922	216	302.0328	0.3311

Der Mittelwert für c_k wird mit Gleichung (13) berechnet, die Standardabweichung mit Gleichung (14) und es somit ist

$$c_k = (0.4 \pm 0.1107) \frac{J}{gK}.$$

Für Kupfer ergibt sich aus $m_w = 665.79g$, $m_k = 238.44g$, $T_w = 293.3134K$, $T_k = 374.5124K$ und $T_m = 296.3107K$

$$c_k = 0.5627 \frac{J}{gK}.$$

Aus Gleichung (12) und $C_P = c_k M$ ergibt sich die Molwärme

$$\begin{aligned} C_V &= C_P - 9\alpha^2 \kappa V_0 T \\ &= c_k M - 9\alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} T. \end{aligned}$$

Die Molwärme von Graphit ergibt sich aus den Materialkonstanten^[1] $\alpha = 8 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$, $\kappa = 33 \cdot 10^9 \frac{N}{m^2}$, $M = 12 \frac{g}{mol}$ und $\rho = 2.25 \cdot 10^6 \frac{g}{m^3}$:

Tabelle 3: Molwärme von Graphit.

$c_k [\frac{J}{gK}]$	$T_m [K]$	$C_V [\frac{J}{molK}]$
0.8450	289.4987	10.1107
0.7616	291.6786	09.1096
0.6638	293.3134	07.9359

Mit den Gleichungen (13) und (14) ergibt sich daraus

$$C_V = (9 \pm 0.6284) \frac{J}{molK}.$$

Für Zinn folgt die Molwärme analog mit den Materialkonstanten^[1] $\alpha = 27 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$, $\kappa = 55 \cdot 10^9 \frac{N}{m^2}$, $M = 118.7 \frac{g}{mol}$ und $\rho = 7.28 \cdot 10^6 \frac{g}{m^3}$:

Tabelle 4: Molwärme von Zinn.

$c_k [\frac{J}{gK}]$	$T_m [K]$	$C_V [\frac{J}{molK}]$
0.5897	299.3080	69.9974
0.2152	300.3979	25.5442
0.3311	302.0328	39.3016

Mit den Gleichungen (13) und (14) ergibt sich daraus

$$C_V = (44 \pm 13.1394) \frac{J}{molK}.$$

Für Kupfer ergibt sich mit den Materialkonstanten^[1] $\alpha = 16.8 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$, $\kappa = 136 \cdot 10^9 \frac{N}{m^2}$, $M = 63.5 \frac{g}{mol}$, $\rho = 8.96 \cdot 10^6 \frac{g}{m^3}$ und den Messwerten $c_k = 0.5627 \frac{J}{gK}$, $T_m = 296.3107K$ ergibt sich

$$C_V = 35.006 \frac{J}{molK}.$$

6 Diskussion

Begonnen damit, dass es bei der Kalibrierung des Thermoelements zu Ungenauigkeiten kommen kann, da die Temperatur geschätzt werden muss, verlieren die Proben schon beim Umsetzen durch die Luft einen Teil ihrer Wärmemenge. Auch gibt das Kalorimeter ständig Energie nach außen ab, da es oben nicht isoliert ist und das Wasser an der Oberfläche Wärme abgibt. Allerdings sollte dies eher einen geringen Einfluss haben, da die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen klein ist. Etwaige systematische Fehler können bei einer Messreihe von höchstens 3 Messungen auch nicht ausgeschlossen werden.

Des Weiteren müsste nach dem klassischen Ansatz $C_V = 3R = 24.9434 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ sein^[2].

Die Abweichungen sind für Graphit $\Delta C_V = (15.9434 \pm 0.6284) \frac{\text{J}}{\text{molK}}$, für Zinn $\Delta C_V = (19.0566 \pm 13.1394) \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ und für Kupfer $\Delta C_V = 10.0626 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$.

Da die Abweichungen und Fehler sehr groß sind, kann keine gute Aussage über die Richtigkeit des klassischen oder des quantenmechanischen Ansatzes getroffen werden, allerdings zeigt sich ein Zusammenhang zwischen Molwärme und Atomgewicht der verschiedenen Proben, welcher eher den quantenmechanischen Ansatz bestätigen würde.

7 Literaturverzeichnis

[1] Versuchsanleitung, Stand: 15.11.2016

[2] <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r>, abgerufen am 14.11.2016