

V201: Das Dulong-Petitsche Gesetz

Simon Schulte
simon.schulte@udo.edu

Tim Sedlaczek
tim.sedlaczek@udo.edu

Durchführung: 22.11.2016

Abgabe: 29.11.2016

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
3 Durchführung	5
3.1 Versuchsaufbau	5
3.2 Versuchsdurchführung	5
4 Auswertung	6
4.1 Fehlerrechnung	6
4.2 Messwerte und verwendete Literaturwerte	6
4.3 Bestimmung von $T(U)$	7
4.4 Berechnung der Wärmekapazitäten sowie der Atomwärmen	8
5 Diskussion	10
Literatur	12

1 Zielsetzung

In diesem Versuch soll die Molwärme bei konstantem Druck von Blei, Graphit und Aluminium durch eine Mischungskalometrie bestimmt werden. Mit diesen Ergebnissen soll dann überprüft werden, ob die oszillatorische Bewegung der Atome (oder Moleküle) eines Festkörpers noch mit klassischen Methoden beschrieben werden kann oder ob eine korrekte Darstellung nur auf der Grundlage der Quantenmechanik möglich ist.

2 Theorie

Das Dulong-Petit-Gesetz besagt, dass die molare Wärmekapazität eines Festkörpers den konstanten Wert, nämlich das Dreifache der universellen Gaskonstante R

$$C = 3R \approx 3 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \approx 24,942 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (1)$$

habe. Im Fokus dieses Experiments steht die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Feststoffen. Die spezifische Wärmekapazität ist eine stoffcharakteristische Eigenschaft, die Auskunft darüber gibt, inwiefern zugeführte Energiemenge ΔQ und Temperaturanstieg ΔT an einem Körper im Zusammenhang stehen. Mit m , für die Masse des Stoffes und c , der spezifischen Wärmekapazität des Stoffes ergibt sich

$$\Delta Q = mc\Delta T, \quad (2)$$

mit der Einheit $\text{J}/(\text{kg K})$ für die spezifische Wärmekapazität. Man kann die Wärmekapazität allerdings nicht nur auf die Masse beziehen, sondern mit dem Zusammenhang

$$C = M \cdot c. \quad (3)$$

auch auf die Molwärme C . Diese misst man bei konstantem Volumen C_V oder bei konstantem Druck C_P . Somit folgt für die Molwärme bei konstantem Volumen

$$C_V = 3R \quad (4)$$

Dabei ergibt sich die Allgemeine Gaskonstante R aus der Loschmidtschen Zahl N_L und der Boltzmann-Konstante k_B .

Die Quantenmechanik liefert ein exakteres Modell. Sie geht davon aus, dass Energie und somit Wärme nur gequantelt von Festkörpern aufgenommen oder abgegeben werden kann. Für die innere Energie von einem Mol eines Stoffes folgt in der Quantenmechanik die Beziehung

$$\langle U_{\text{qu}} \rangle = \frac{3N_L \hbar \omega}{\exp\left(\hbar \frac{\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (5)$$

mit dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar und der Schwingungsfrequenz der Atome im Feststoff ω . Im Modell der Quantenmechanik ist das Dulong-Petitsche Gesetz

nur ein Extremfall für hohe Temperaturen, da es sich erst bei hohen Temperaturen dem klassischen Wert

$$\langle U_{\text{kl}} \rangle = 3RT \quad (6)$$

annähert. Im Experiment ist es bedeutend einfacher die spezifische Wärmekapazität c_k einer Probe bei konstantem Druck zu bestimmen. c_k lässt sich durch die Formel

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g) (T_m - T_w)}{m_k (T_k - T_m)} \quad (7)$$

bestimmen, die aus einer Betrachtung der im System erhaltenen Gesamtwärmemenge resultiert. c_w ist hierbei die spezifische Wärmekapazität von Wasser, die mit $c_w = 4,18 \text{ J/(g K)}$ vorgegeben ist. Die Größen m_w , m_k , T_w , T_m und T_k müssen experimentell bestimmt werden. Desweiteren muss die spezifische Wärmekapazität des Kalorimeters $c_g m_g$ in einer separaten Messung bestimmt werden. Derselbe wärmeenergieerhaltende Ansatz wie bei Formel (7) liefert

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T'_m) - c_w m_x (T'_m - T_x)}{(T'_m - T_x)}, \quad (8)$$

wobei auch hier m_x , m_y , T_x , T_y und T'_m experimentell zu bestimmen sind.

3 Durchführung

3.1 Versuchsaufbau

Um die spezifische Wärmekapazität c_k eines Körpers zu ermitteln nutzt man ein Mischungskalorimeter. Die röhrenförmigen Probekörper Blei, Aluminium und Graphit werden in einem Wasserbad, welches von einer Herdplatte erwärmt wird auf eine Temperatur von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht. Danach werden die Probekörper jeweils in ein Dewa-Gefäß eingetaucht. Dieses ist mit einer bestimmten Masse m_w an Wasser mit einer Temperatur T_w befüllt. Das Wasser wird immer wieder ausgewechselt nachdem es einmal benutzt wurde. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen, welches mit der Probe selbst und Eiswasser verbunden ist. Dieses ist $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalt.

3.2 Versuchsdurchführung

Zunächst ist die spezifische Wärmekapazität $c_g m_g$ des Dewar-Gefäßes zu bestimmen. Dazu wird dieses mit ca. 600ml Wasser fast gänzlich gefüllt. Nach Bestimmung der Masse des Wassers in einem Becherglas gießt man dieses in das Dewar-Gefäß und bestimmt die Leermasse des Becherglases. Die Temperaturen von Wasser T_w und Dewar-Gefäß gleichen sich innerhalb einer kurzen Zeit an. Zur Bestimmung der Wärmekapazität gießt man etwa die Hälfte dieses Wassers in das Becherglas zurück, bestimmt die Menge m_y durch Wiegen und erwärmt dieses mit Hilfe einer Herdplatte auf etwa $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wenn die erforderliche Temperatur im Becherglas erreicht ist, wird die Temperatur T_w des Wassers im Dewar-Gefäß bestimmt. Stellt sich nach wenigen Minuten eine nur noch geringen Schwankungen unterliegende stationäre Temperatur ein, so ist die Mischtemperatur T_m für dieses System erreicht. Zur Bestimmung der Messgrößen für die spezifischen Wärmekapazitäten der Probenstoffe geht man analog vor. Eine vorher im gleichen Becherglas gewogene Wassermenge von etwa 600 g wird in das selbe Dewar-Gefäß gefüllt. Die holzzylinderförmigen Proben befinden sich, über einen Faden verbunden, an einem kreisrunden Deckel. Mit Hilfe dieses Deckels kann die Probe sowohl über den Rand eines Becherglases, als auch über den Rand des Dewar-Gefäßes in Wasser gehängt werden. Zur Bestimmung des Gewichts wird zunächst die Gesamtmasse gewogen. Die Masse von Deckel und Faden wurden vorgegeben, woraus sich die Reinmasse m_k der Probe ergibt. Die Energiezufuhr zur Probe erfolgt über ein wassergefülltes Becherglas auf einer Herdplatte. Die Probe wird dazu möglichst weit in das Wasser gehängt. Wasser und Probe werden durch die Herdplatte auf ca. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Ist die Temperatur erreicht, wird die Temperatur des Wassers T_w im Dewar-Gefäß gemessen und der Probekörper sofort in selbiges gehängt. Durch eine schmale Öffnung im Deckel kann die Temperatur des Wassers weiterhin über ein Digitalthermometer beobachtet werden. Stellt sich auch hier nach einigen Minuten eine stationäre Temperatur ein, so ist dies die Mischungstemperatur T_m . Die Messung wird für die Probe aus Blei dreifach durchgeführt, für die Probe aus Graphit ebenfalls dreifach und für die Probe aus Aluminium lediglich einmal.

4 Auswertung

4.1 Fehlerrechnung

Die in der Auswertung verwendeten Mittelwerte mehrfach gemessener Größen sind gemäß der Gleichung

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (9)$$

bestimmt. Der Standardfehler des Mittelwertes ergibt sich dabei zu

$$\Delta\bar{x} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (10)$$

Resultiert eine Größe über eine Gleichung aus mehreren anderen fehlerbehafteten Größen, so berechnet sich der Gesamtfehler nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung zu

$$\Delta f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sqrt{\left(\frac{df}{dx_1} \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{df}{dx_2} \Delta x_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{df}{dx_n} \Delta x_n\right)^2}. \quad (11)$$

4.2 Messwerte und verwendete Literaturwerte

Tabelle 1: Thermospannungen und Masse des Wassers (Blei(Pb))

m_w / g	U_w / mV	U_k / mV	U_m / mV
593,97	$0,914 \pm 0,001$	$2,6 \pm 0,2$	$0,965 \pm 0,005$
575,55	$0,89 \pm 0,01$	$2,9 \pm 0,3$	$0,915 \pm 0,005$
566,31	$0,877 \pm 0,001$	$3,0 \pm 0,5$	$0,924 \pm 0,001$

Tabelle 2: Thermospannungen und Masse des Wassers (Graphit(C))

m_w / g	U_w / mV	U_k / mV	U_m / mV
580,33	$0,858 \pm 0,001$	$3,8 \pm 0,1$	$1,077 \pm 0,001$
592,24	$0,856 \pm 0,001$	$3,8 \pm 0,1$	$0,955 \pm 0,001$
578,50	$0,868 \pm 0,001$	$3,9 \pm 0,1$	$0,974 \pm 0,001$

Tabelle 3: Thermospannungen und Masse des Wassers (Aluminium(Al))

m_w / g	U_w / mV	U_k / mV	U_m / mV
580,05	$0,868 \pm 0,001$	$3,8 \pm 0,1$	$0,988 \pm 0,001$

Für die Massen der drei Körper wurden die folgenden Werte gemessen:

$$m_{\text{Pb}} = 385,76 \text{ g} \quad (12)$$

$$m_{\text{C}} = 114,55 \text{ g} \quad (13)$$

$$m_{\text{Al}} = 108,72 \text{ g} \quad (14)$$

Die für die Bestimmung von $c_g m_g$ benötigten Massen des Wassers sowie die entsprechenden Thermospannungen betragen:

$$m_x = 346,27 \text{ g} \quad U_x = (0,859 \pm 0,003) \text{ mV} \quad (15)$$

$$m_y = 271,67 \text{ g} \quad U_y = (4,10 \pm 0,01) \text{ mV} \quad (16)$$

$$m_m = 617,94 \text{ g} \quad U'_m = (2,150 \pm 0,005) \text{ mV} \quad (17)$$

Um eine lineare Näherung für die Abhängigkeit der Thermospannung von der Temperatur zu erhalten wurden die Thermospannungen bei 0°C und 100°C gemessen.

$$U_{0^\circ\text{C}} = (-0,002 \pm 0,001) \text{ mV} \quad (18)$$

$$U_{100^\circ\text{C}} = (4,10 \pm 0,01) \text{ mV} \quad (19)$$

Die gegebene Wärmekapazität von Wasser beträgt $c_w = 4,18 \text{ J}/(\text{g K})$. Für weitere Rechnungen werden die folgenden Daten der verschiedenen Stoffe verwendet:

$$M_{\text{Pb}} = 207,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \rho_{\text{Pb}} = 11,35 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad (20)$$

$$\alpha_{\text{Pb}} = 29 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}} \quad k_{\text{Pb}} = 42 \cdot 10^9 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \quad (21)$$

$$M_{\text{C}} = 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \rho_{\text{C}} = 2,25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad (22)$$

$$\alpha_{\text{C}} = 8 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}} \quad k_{\text{C}} = 33 \cdot 10^9 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \quad (23)$$

$$M_{\text{Al}} = 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \rho_{\text{Al}} = 2,7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad (24)$$

$$\alpha_{\text{Al}} = 23,5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}} \quad k_{\text{Al}} = 75 \cdot 10^9 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \quad (25)$$

4.3 Bestimmung von $T(U)$

Zu Beginn wird angenommen, dass der Verlauf von $U(T)$ näherungsweise linear ist.

$$U(T) = a \cdot T + U_{0^\circ\text{C}} \quad (26)$$

Mit $U_{0^\circ\text{C}}$ und $U_{100^\circ\text{C}}$ erhält man dann zunächst die Steigung a .

$$a = (0,041\,02 \pm 0,000\,10) \text{ mV}/^\circ\text{C}$$

Damit folgt für $T(U)$:

$$T(U) = \frac{1}{a} \cdot (U - U_{0^\circ\text{C}}) \quad (27)$$

$$\text{mit } \frac{1}{a} = (24,38 \pm 0,06) ^\circ\text{C}/\text{mV}.$$

4.4 Berechnung der Wärmekapazitäten sowie der Atomwärmen

Zuerst bestimmt man $c_g m_g$ für das Kalorimeter.

Hierzu rechnet man die gemessenen Spannungen U_x , U_y und U'_m in Temperaturen um und setzt diese dann, zusammen mit c_w , in (8) ein.

Tabelle 4: Ergebnisse

$T_x / ^\circ\text{C}$	$T_y / ^\circ\text{C}$	$T'_m / ^\circ\text{C}$	$c_g m_g / \text{J/K}$
$20,99 \pm 0,09$	$100,00 \pm 0,34$	$52,46 \pm 0,18$	268 ± 15

Danach rechnet man die restlichen gemessenen Spannungen in Temperaturen um und setzt diese, zusammen mit den jeweiligen Massen und $c_g m_g$, in (7) ein.

Tabelle 5: Temperaturen (Blei)

$T_w / ^\circ\text{C}$	$T_k / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
$22,33 \pm 0,06$	63 ± 5	$23,57 \pm 0,14$
$21,75 \pm 0,25$	71 ± 7	$22,35 \pm 0,13$
$21,43 \pm 0,06$	73 ± 12	$22,57 \pm 0,06$

Tabelle 6: Temperaturen (Graphit)

$T_w / ^\circ\text{C}$	$T_k / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
$20,97 \pm 0,06$	$92,7 \pm 2,4$	$26,30 \pm 0,07$
$20,92 \pm 0,06$	$92,7 \pm 2,4$	$23,33 \pm 0,06$
$21,21 \pm 0,06$	$95,1 \pm 2,4$	$23,79 \pm 0,07$

Tabelle 7: Temperaturen (Aluminium)

$T_w / ^\circ\text{C}$	$T_k / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
$21,21 \pm 0,06$	$92,7 \pm 2,4$	$24,13 \pm 0,07$

Damit erhält man dann die spezifischen Wärmekapazitäten der Proben.

Tabelle 8: Spezifische Wärmekapazitäten der Proben (0.0 ist ein Lückenfüller für nicht vorhandene Messreihen)

$c_{\text{Pb}} / \text{J/(g K)}$	$c_{\text{C}} / \text{J/(g K)}$	$c_{\text{Al}} / \text{J/(g K)}$
$0,22 \pm 0,04$	$1,89 \pm 0,07$	$1,06 \pm 0,04$
$0,09 \pm 0,04$	$0,83 \pm 0,03$	$0,0 \pm 0,0$
$0,15 \pm 0,04$	$0,85 \pm 0,03$	$0,0 \pm 0,0$

Als nächstes berechnet man die Atomwärmen C_P und C_V . Die entsprechenden Formeln lauten

$$C_P = c_k \cdot M_{\text{Pb}} \quad (28)$$

und

$$C_V = C_P - 9\alpha^2 k V_0 T_m \quad (29)$$

wobei V_0 das Molvolumen $\frac{M}{\rho}$ des Probenmaterials ist. Somit erhält man mit den Messwerten folgende Werte für C_P und C_V :

Tabelle 9: Werte für C_P

$C_P (\text{Pb}) / \text{J/(mol K)}$	$C_P (\text{C}) / \text{J/(mol K)}$	$C_P (\text{Al}) / \text{J/(mol K)}$
46 ± 7	$22,7 \pm 0,9$	$28,5 \pm 1,1$
18 ± 9	$10,0 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,0$
32 ± 8	$10,2 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,0$

Tabelle 10: Werte für C_V

$C_V (Pb) / \text{J}/(\text{mol K})$			$C_V (C) / \text{J}/(\text{mol K})$		$C_V (Al) / \text{J}/(\text{mol K})$	
46	\pm	7	22,7	\pm 0,9	28,4	\pm 1,1
18	\pm	9	10,0	\pm 0,4	0,0	\pm 0,0
32	\pm	8	10,2	\pm 0,4	0,0	\pm 0,0

5 Diskussion

Tabelle 11: Literaturwerte für c_k

$c_{Pb} / \text{J}/(\text{g K})$	$c_C / \text{J}/(\text{g K})$	$c_{Al} / \text{J}/(\text{g K})$
0,129	0,715	0,896

Mit den Literaturwerten für c_k ergeben sich dann die folgenden theoretischen Werte für C_P und C_V :

Tabelle 12: Literaturwerte für C_P

$C_P (Pb) / \text{J}/(\text{mol K})$	$C_P (C) / \text{J}/(\text{mol K})$	$C_P (Al) / \text{J}/(\text{mol K})$
26,73	8,58	24,19

Tabelle 13: Literaturwerte für C_V

$C_V (Pb) / \text{J}/(\text{mol K})$	$C_V (C) / \text{J}/(\text{mol K})$	$C_V (Al) / \text{J}/(\text{mol K})$
26,60	8,58	24,10

Auffällig ist, dass die jeweils ersten Messreihen von Blei und Graphit stark aus der Reihe tanzen und die dabei entstandenen Ergebnisse damit doppelt so groß sind, wie die, der anderen beiden Messreihen. Für die erste Messung mit Blei würden wir unsere Unerfahrenheit mit der Apparatur verantwortlich machen sowie der unhandliche Zustand der Probe, welche es aufgrund einer nicht intakten Einkerbung für das Thermoelement die Messung wesentlich erschwert hat. Für die Abweichung bei der ersten Messung für Graphit finden wir keinen konkreten Grund. Allerdings ist uns im Laufe der verschiedenen Messungen aufgefallen, dass die Mischtemperatur teilweise stark schwankt, und zwischenzeitlich einen scheinbar konstanten Wert annimmt und dann wieder auf einen kleineren konstanten Wert abfällt.

Abgesehen davon liegen die Abweichungen der restlichen Werte für Blei im Rahmen der statistischen Fehler. Für Graphit und Aluminium liegen die restlichen Ergebnisse ca. $0,1 \text{ J}/(\text{g K})$ über den Literaturwerten. Fehlerquellen dafür könnten z.B. die möglicherweise ungenaue Annahme eines linearen Verlaufes für $U(T)$ sein. Des Weiteren gestaltet sich die Temperaturmessung für T_k als etwas kompliziert, da die Temperatur beim Transfer der Probe zum Kalorimeter teilweise schon zügig abfällt. Aufgrund des dem entsprechend schnelleren Vorgangs fällt diese Messung immer relativ ungenau aus. Ein weiterer Faktor ist, dass zwischen der Messung der Temperatur des Wassers und der Messung der Temperatur der Probe sowie der Mischtemperatur relativ viel Zeit vergeht, da man das Thermoelement zu Beginn des Aufheizens der Probe an der Probe befestigt, um den Transfervorgang zu vereinfachen. Dies sorgt dafür, dass äußere Einflüsse, die in dieser Zeit die Wassertemperatur verändern, wie z.B. Abwärme von der Heizplatte, nicht berücksichtigt werden.

Insgesamt kann man gut erkennen, dass für schwere Elemente wie Blei der klassisch angenommene Wert von $3R$ gut passt. Bei Graphit dagegen zeigt sich deutlich der durch die Quantendynamik beschriebene Effekt, dass ein Stoff je nach molarer Masse früher oder später den Wert von $3R$ erreicht.

Literatur

- [Che16a] Chemgapedia.de. *Ideales Gas-Chemgapedia, Die allgemeine Gaskonstante*. 28. Nov. 2016. URL: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/thermodyn/einfuehrung/ideales_gas.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/thermodyn/einfuehrung/allg_gaskonst.vscml.html.
- [Che16b] Chemie.de. *Liste der spezifischen Wärmekapazitäten*. 28. Nov. 2016. URL: http://www.chemie.de/lexikon/Liste_der_spezifischen_W%C3%A4rmekapazit%C3%A4ten.html.
- [Dre16] Technische Universität Dresden. *Versuch: KA, Spezifische Wärmekapazität*. 28. Nov. 2016. URL: <https://tu-dresden.de/mn/physik/ressourcen/dateien/studium/lehrveranstaltungen/praktika/pdf/KA.pdf?lang=en>.
- [TuD16] Tu-Dortmund. *Versuch 201: Das Dulong-Petitsche Gesetz*. 28. Nov. 2016. URL: <http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V201.pdf>.