

VERSUCH NUMMER 201

Das Dulong-Petitsche Gesetz

Ksenia Klassen
ksenia.klassen@udo.edu

Dag-Björn Hering
dag.hering@udo.edu

Durchführung: 5.1.2016

Abgabe: 12.1.2016

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theorie	3
2.1	Klassische Betrachtung	3
2.2	Quantenmechanische Betrachtung	4
3	Durchführung	4
3.1	Messung zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters	4
3.2	Messung zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität unterschiedlicher Stoffe	4
4	Fehlerrechnung	5
5	Auswertung	5
5.1	Bestimmung der Wärmekapazität vom Kalorimeter	5
5.2	Bestimmung der spezifische Wärmekapazität von Zinn und Graphit	6
5.3	Bestimmung der Molwärme von Zinn und Graphit	7
6	Diskussion	8
	Literatur	8

1 Einleitung

Ziel des Versuches 201 ist die Überprüfung, ob eine oszillatorische Bewegung der Atome in einem Festkörper durch quantenmechanische Phänomene oder noch durch klassische Mechanik beschrieben werden kann. Die Molwärme wird hierbei als material- und temperaturunabhängiger Faktor betrachtet.

2 Theorie

2.1 Klassische Betrachtung

Die Molwärme C beschreibt die Wärmemenge dQ , die benötigt wird um ein Mol eines Stoffes um dT zu erwärmen. An dieser Stelle wird die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen und nicht bei konstantem Druck untersucht:

$$C_V = \frac{dQ}{dT}. \quad (1)$$

Das Dulong-Petitsche Gesetz besagt, dass die Molwärme bei konstantem Volumen $3R$ beträgt, mit R als allgemeine Gaskonstante, unabhängig von den Stoffeigenschaften. Dieser Wert lässt sich durch Energiebetrachtungen am Oszillator herleiten. Da Atome in einem festen Körper durch Gitterkräfte gebunden sind, führen diese harmonische Schwingungen aus. Es ergibt sich schließlich der folgende Zusammenhang für die mittlere Gesamtenergie eines Atoms:

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

Unter Berücksichtigung des Äquipartitionstheorems, welches besagt, dass ein Atom pro Freiheitsgrad die mittlere kinetische Energie $\frac{1}{2}kT$ besitzt, wenn kein Temperaturunterschied zur Umgebung herrscht, ergibt sich für die gesamte Energie, eines auf einem Gitterplatz schwingenden Atoms, die Beziehung:

$$\langle u \rangle = 2\langle E_{\text{kin}} \rangle = kT. \quad (3)$$

Für ein Mol eines Stoffes ergibt sich mit N_L Atomen eine mittlere Energie von:

$$\langle U \rangle = N_L \langle u \rangle = N_L kT = RT \quad (4)$$

pro Bewegungsfreiheitsgrad. Die Molwärme C_V hat den Dulong-Petitschen Wert:

$$C_V = 3R. \quad (5)$$

2.2 Quantenmechanische Betrachtung

Eine Problematik ergibt sich bei niedrigen Temperaturen, da wird der Molwärmewert von $3R$ nicht erreicht. Eine quantenmechanische Betrachtung wird herangezogen. Die Quantentheorie besagt, dass ein Oszillator nur Energien von diskreter Größe aufnehmen oder abgeben kann. Es gilt:

$$\Delta u = n \cdot \hbar \cdot \omega \quad (6)$$

mit weiteren Betrachtungen ergibt sich für die mittlere Energie:

$$\langle U_{\text{qu}} \rangle = \frac{3N_{\text{L}} \hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}. \quad (7)$$

Gilt $kT \gg \hbar \omega$, so strebt die Energie wieder gegen $3R$.

3 Durchführung

3.1 Messung zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters werden kaltes und erhitztes Wasser im Kalorimeter zusammengemischt, deren jeweiligen Temperaturen T_x und T_y werden zuvor mit einem Thermoelement vermessen und deren Gewicht M_x und M_y bestimmt. Nach einiger Zeit stellt sich eine Mischtemperatur T'_m ein, diese wird ebenfalls aufgenommen.

3.2 Messung zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität unterschiedlicher Stoffe

Das Kalorimeter wird mit Wasser der zuvor gemessenen Masse m_w befüllt. Die Masse M_k des Körpers wird gewogen, dieser wird anschließend in einem Wasserbad erhitzt. Der Körper, mit der Temperatur T_K , wird zum Wasser im Kalorimeter gegeben. Im Körper und im Wasser stellt sich eine Mischtemperatur T_M ein, diese wird auch an beiden gemessen. Diese Messung vier mal durchgeführt, davon drei mal für Zinn und ein mal für Graphit.

4 Fehlerrechnung

In der Auswertung müssen Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet werden. Die Formel für die Mittelwerte lautet

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (8)$$

und für die Standardabweichung ergibt sich:

$$s_i = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (v_j - \bar{v}_i)^2} \quad (9)$$

mit v_j mit $j = 1, \dots, n$ als Wert mit zufällig behafteten Fehlern.

Diese werden mit Hilfe von Numpy 1.9.2, einer Erweiterung von Python 3.2.0, berechnet.

Die Fehlerfortpflanzung wird mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung berechnet (10).

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \Delta x_j \right)^2}. \quad (10)$$

Diese wird von der Erweiterung Uncertainties 2.4.6.1 von Python 3.2.0 übernommen.

Für die Abweichung von den Theoriewerten wird die Formel benutzt:

$$a = \left| \frac{a_{\text{Messung}} - a_{\text{Theorie}}}{a_{\text{Theorie}}} \right|. \quad (11)$$

5 Auswertung

5.1 Bestimmung der Wärmekapazität vom Kalorimeter

Um die Wärmekapazität des Kalorimeters zu bestimmen, muss folgende Beziehung betrachtet werden; die vom warmen Wasser abgegebene Wärmemenge

$$Q_1 = c_k m_k (T_k - T_m) \quad (12)$$

entspricht der vom kalten Wasser und von den Wänden des Kalorimeters aufgenommenen Wärmemenge:

$$Q_2 = (c_w m_w + c_g m_g) (T_m - T_w). \quad (13)$$

Hierbei ist c_w die spezifische Wärmekapazität des Wassers. Da $Q_1 = Q_2$ gilt, ergibt sich nach weiteren Umformungen:

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

Tabelle 1: Werte für die Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters.

$c_w / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	m_y / g	m_x / g	T_y / K	T_x / K	T'_m / K
4,18	327,11	240,06	358,4	294,64	327,82

Mit den Werten aus Tabelle 1 ergibt sich eine Wärmekapazität von:

$$c_g m_g = 256,73 \text{ J K}^{-1}.$$

5.2 Bestimmung der spezifische Wärmekapazität von Zinn und Graphit

Für die spezifische Wärmekapazität von verschiedenen Stoffen ergibt sich:

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w)}{m_k(T_k - T_m)}. \quad (15)$$

Werden nun die gemessenen Werte für Zinn aus der Tabelle 2 in die Formel (15) eingesetzt und die erhaltenen c_{Zinn} gemittelt. Daraus ergibt sich ein c_{Zinn} von

$$c_{\text{Zinn}} = (0,43 \pm 0,13) \text{ J K}^{-1} \text{ g}.$$

Dieser weicht um 85% von dem Literaturwert

$$c_{\text{ZTheorie}} = 0,23 \text{ J K}^{-1} \text{ g}$$

ab.[2]

Tabelle 2: Messwerte aus dem Versuch mit Zinn.

Masse Zinn m_{Zinn}/g	Masse Wasser $m_{\text{Wasser}}/\text{g}$	Temperatur Zinn T_{Zinn}/K	Temperatur Wasser $T_{\text{Wasser}}/\text{K}$	Mischtemperatur $T_{\text{Misch}}/\text{K}$
232,41	450,01	352,19	294,15	295,64
232,41	470,56	351,71	293,88	296,88
232,41	491,59	349,31	293,65	296,38

Die spezifische Wärmekapazität von Graphit ergibt sich aus den Werten von Tabelle 3, die ebenfalls in die Formel (15) eingesetzt werden:

$$c_{\text{Graphit}} = 1,19 \text{ J K}^{-1} \text{ g}.$$

Dieser Werte besitzt eine Abweichung von 66% vom Literaturwert[2]:

$$c_{\text{gTheorie}} = 0.715 \text{ J K}^{-1} \text{ g}.$$

Tabelle 3: Messwerte aus dem Versuch mit Graphit.

Masse Zinn $m_{\text{Graphit}}/\text{g}$	Masse Wasser $m_{\text{Wasser}}/\text{g}$	Temperatur Zinn $T_{\text{Graphit}}/\text{K}$	Temperatur Wasser $T_{\text{Wasser}}/\text{K}$	Mischtemperatur $T_{\text{Misch}}/\text{K}$
107,67	465,18	352,19	293,40	296,63

5.3 Bestimmung der Molwärme von Zinn und Graphit

Die Molwärme für konstantes Volumen berechnet sich nach:

$$C_V = C_P - 9\alpha^2 \kappa V_0 T_m \quad (16)$$

$$C_V = c_k \cdot M_k - 9\alpha^2 \kappa \frac{M_k}{\rho} T_m. \quad (17)$$

Die Werte für ρ , M , α und κ finden sich in der Versuchsanleitung. Für die Molwärme von Zinn und Graphit ergibt sich durch Mittelwertbildung:

$$C_{VZ} = 48,86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$$

$$C_{VG} = 9,64 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}.$$

Laut Theorie soll sich für alle Molwärmen der Wert $3R$ gelten, somit ergibt sich eine Abweichung von 96% für Zinn und 43% für Graphit.

6 Diskussion

In allen Messungen ergeben sich eine große Abweichungen von den theoretischen Werten der spezifischen Wärmekapazität. Dies lässt sich einmal dadurch erklären, dass beim Aufstellen der Formel für die spezifische Wärmekapazität der Wärmeverlust an die Umgebung vernachlässigt wird. Da die Geräte nicht ausreichend isoliert sind, um die Wärmeabgabe nach außen hin zu vernachlässigen, lassen sich die Abweichungen der spezifischen Wärmekapazität begründen. Ebenfalls kann angenommen werden, dass die Mischtemperatur nicht richtig gemessen wurde, da die Wärmeverteilung im Kalorimeter während der Messung inhomogen ist¹, wird somit die Temperatur des Wassers nahe am Körper gemessen, ergibt sich eine ähnlichen Temperaturen für Wasser und Körper. Jedoch kann das Wasser unten im Gefäß kälter sein als das Wasser in der Nähe des Körpers, somit erschwert sich die Messung der Temperatur. Auch der Rührfisch ändert daran nicht, da dieser nach kurzer Zeit am Rand des Gefäßes hängen bleibt. Durch die fehlerbehaftete Wärmekapazität ergibt sich somit auch eine ungenaue Molwärme. Diese sollte nach dem Dulong-Petitsche Gesetz genau $3R$ betragen, aber da die aus Messung berechneten Molwärmen davon abweichen, kann das Gesetz mit diesem Versuch weder bestätigt werden noch widerlegt werden, da die Messungenauigkeiten bei dem Versuch zu hoch sind. Allerdings ist die spezifische Wärmekapazität von Graphit größer als die von Zinn, dies besagen auch die Theoriewerte. Qualitativ gesehen liefert das Experiment die erwarteten Ergebnisse.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuch 201 Das Dulong-Petitsche Gesetz*. 2016.
- [2] *Liste der spezifischen Wärmekapazitäten*. URL: http://www.chemie.de/lexikon/Liste_der_spezifischen_W%C3%83%C2%A4rmekapazit%C3%83%C2%A4ten.html (besucht am 09.01.2016).

¹Durch längere Wartezeiten würde die Temperatur homogen werden jedoch auch mehr Wärme entweichen was ebenfalls zu einem ungenauen Messergebnis führt.