

Versuch 201

Das Dulong-Petitsche Gesetz

Jonah Nitschke
lejonah@web.de

Sebastian Pape
sepa@gmx.de

Durchführung: 29.11.2016

Abgabe: 06.12.2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	3
2	Theorie	3
2.1	<i>spezifische Wärmekapazität</i>	3
2.2	Dulong-Petit	3
2.3	Messung der spez. Wärmekapazität fester Körper mit dem Mischungska- lorimeter	4
3	Messtechnische Hinweise	5
4	Durchführung	5
5	Auswertung	7
5.1	Justieren des Thermoelementes	7
5.2	Bestimmen der spezifischen Wärmekapazität des Kalorimeters	7
5.3	Bestimmen der spezifischen Wärmekapazität von verschiedenen Stoffen . .	8
5.4	Bestimmen der Atomwärme	9
5.5	Vergleich mit Dulong-Petit	9
6	Diskussion	9
	Literatur	10

1 Einführung

Bei dem folgenden Versuch geht es darum, die Aussage des Dulong-Petitschen Gesetzes über die Gleichmäßigkeit der Molwärme von verschiedenen Stoffen zu überprüfen und darauf basierend zu Entscheiden, ob die klassische Mechanik zur Beschreibung der oszillatorischen Bewegung von Atomen ausreicht oder ob dies nur auf der Grundlage der Quantenmechanik geschehen kann.

2 Theorie

2.1 spezifische Wärmekapazität

Erhöht sich die Temperatur eines Körpers um ΔT so ergibt sich für aufgenommene Wärmeenergie und Temperaturdifferenz entsprechend des 1. Thermodynamischen Hauptsatzes folgende Beziehung:

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

Bei c handelt es sich dabei um die Wärmekapazität bzw. im Bezug auf den vorliegenden Stoff um die *spezifische Wärmekapazität*. Von Bedeutung für das vorliegende Experiment ist zudem die *Molwärme* C . Sie beschreibt die benötigte Wärmemenge, um ein Mol eines Stoffes um dT zu erwärmen. Dabei wird noch unter C_V für konstante Volumen und C_p für konstanten Druck unterschieden.

2.2 Dulong-Petit

Das *Dulong-Petitsche Gesetz* trifft die Aussage, dass die Atomwärme bei konstanten Volumen C_V im festen Aggregatzustand unabhängig von dem Charakter des Elements ist, sondern konstant den Wert $3R$ annimmt (R = Allgemeine Gaskonstante). Die Herleitung dieses Zusammenhanges basiert dabei auf der Annahme, dass Atome in einem Festkörpergitter um feste Punkte schwingen, und ihre potentielle und kinetische Energie dabei gleich sind. Gleichzeitig besagt das *Äquipartitionstheorem*, dass ein Atom dabei die kinetische Energie $\langle E_{kin} \rangle = 1/2kT$ besitzt. Aus beiden folgt dann für die mittlere Energie des Festkörpers der Wert $3RT$ und aus diesem der oben geschriebene Wert für die *Molwärme* C_V .

Die Molwärme C_V von allen festen chemischen Elementen nimmt bei hoher Temperatur tatsächlich etwa den Wert $3R$ an, bei schweren Stoffen teilweise auch schon bei Zimmertemperatur. Die kinetische Theorie kann allerdings nicht beschreiben, warum die Molwärme aller chemischen Elementen bei hinreichend tiefen Temperaturen beliebig klein wird.

Das liegt an der Annahme, dass die Energie der atomaren Oszillatoren sich beliebig ändern kann. Dies steht im Widerspruch zu Quantentheorie, die Energieänderungen nur in bestimmten Beträgen erlaubt. Die nun auf komplizierte Weise von T abhängige mittlere Energie kann somit nur über eine Aufsummierung der verschiedenen Energiezustände multipliziert mit der jeweiligen Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens geschehen. Mit der Boltzmann-Verteilung ergibt sich für die innere Energie damit folgender Ausdruck:

$$\langle U_{qu} \rangle = \frac{3N_l \hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1} \quad (2)$$

Für den Grenzfall von $T \rightarrow \infty$ ergibt sich jedoch auch hier wieder der bekannte Zusammenhang von $\langle U_{qu} \rangle = 3RT$.

2.3 Messung der spez. Wärmekapazität fester Körper mit dem Mischungskalorimeter

Da eine Messung mit konstantem Volumen schwer zu realisieren ist, wird bei dem Experiment auf ein konstanten Druck zurückgegriffen. Dafür ist es notwendig, den Zusammenhang zwischen C_V und C_p zu kennen:

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 \kappa V_0 T \quad (3)$$

Bei α , κ und V_0 handelt es sich um Konstanten. Für die abgegebene Wärmeenergie des Körpers (Q_1) und die aufgenommene Wärmemenge der Kalorimeterwände ergeben sich folgende Formel:

$$Q_1 = c_k m_k (T_k - T_m) \quad (4)$$

$$Q_2 = (c_W m_W + c_g m_g)(T_k - T_m) \quad (5)$$

Bei T_m handelt es sich um die sich einstellende Mischtemperatur und alle Werte mit Index k und W beziehen sich auf den Körper bzw. das Wasser.

Bei dem Experiment wird ein Wärmeverlust des Systems vernachlässigt, so dass für die Bestimmung der spez. Wärmekapazität des Körpers die obigen Formeln lediglich gleichgesetzt werden müssen ($Q_1 = Q_2$):

$$c_k = \frac{(c_W m_W + c_g m_g)(T_k - T_m)}{m_k(T_k - T_m)} \quad (6)$$

Die Wärmekapazität $c_g m_g$ des Kalorimeters muss am Anfang des Experiments noch einmal extra bestimmt werden und kann mit folgender Formel errechnet werden:

$$c_g m_g = \frac{c_W m_y (T_y - T'_m) - c_W m_x (T_x - T'_m)}{(T'_m - T_x)} \quad (7)$$

3 Messtechnische Hinweise

Für die Messung der Temperaturen bei diesem Versuch wird ein Thermoelement benutzt. Dies liegt vor allem an der sehr hohen Einstellungsgeschwindigkeit, die erzielt werden kann. Das Thermoelement besteht aus zwei verschiedenen Metallen, die hinsichtlich ihrer Elektronen-Austrittsarbeit unterschiedlich sind. In dem Thermoelement gibt es zwei Berührungstellen der Metalle A und B. An diesen Berührungstellen wandern die Elektronen von dem Metall mit der niedrigeren in das Metall mit der höheren Austrittsarbeit, bis das durch die Ladungsverschiebung entstehende Potential diesen Elektronendrift unterbindet. Das entstehende Potenzial nennt man dann *Kontaktpotenzial*. Das Kontaktpotenzial hat an beiden Berührungstellen allerdings ein anderes Vorzeichen, so dass an den Berührungstellen der beiden Metalle A keine Differenzspannung zu beobachten ist. Tritt nun an einer der beiden Berührungsstelle eine Erwärmung auf, wird das Kontaktpotenzial beeinflusst und die beiden Kontaktpotenziale heben sich nicht mehr auf. Daraus resultiert eine messbare Spannung an den Enden der beiden A-Drähte, die spezifisch ist für jede Temperaturdifferenz zwischen beiden Berührungstellen.

4 Durchführung

Als erstes werden mithilfe der bereitstehenden Waage (Abbildung 1, 5) die Massen der verschiedenen Körper bestimmt.

Bevor die Messungen für die *spezifische Wärmekapazität* begonnen werden, muss zuerst ein Referenzwert ermittelt werden, um hinterher mithilfe der gemessenen Spannungen des Thermoelements (Abb. 1, 1) die vorliegenden Temperaturen zu bestimmen. Dafür wird ein Dewar-Gefäß mit Eiswasser gefüllt (Abb. 1, 2) und in einem Becherglas Wasser zum Kochen gebracht (Abb. 1, 3). Erst werden beide Enden des Kabels in das Eiswasser gelegt, um die Spannungsdifferenz bei einem Temperaturunterschied von 0 K zu überprüfen. Anschließend wird ein Ende in das kochende Wasser gelegt um die Spannungsdifferenz bei einem Unterschied von 100 K zu überprüfen. Mit beiden Spannungen kann eine lineare Regression ausgeführt werden um die Parameter zur Bestimmung der Temperatur in Abhängigkeit der gemessenen Spannungen zu bestimmen.

Danach wird noch die *spezifische Wärmekapazität* des Kalorimeters bestimmt. In das Dewar-Gefäß werden zwei Mengen an Wasser der Masse m_x und m_y und der Temperaturen T_x und T_y gegeben. Anschließend wird die Mischtemperatur T_m gemessen und mit (7) kann die *spezifische Wärmekapazität* bestimmt werden.

Nach den Vorbereitungen kann mit den eigentlichen Messungen gestartet werden. Zuerst wird das Dewar-Gefäß mit der gleichen Flüssigkeitsmenge wie bei der Bestimmung von $c_g m_g$ gefüllt (Abb. 1, 4). Dann wird das Blei in dem Becherglas mit kochendem Wasser aufgeheizt (Abb. 1, 3). Dabei wird mit dem Thermoelement die Temperatur des Bleis gemessen. Vor dem Eintauchen des Körpers in das Dewar-Gefäß wird die Temperatur des Wassers noch einmal bestimmt. Nach einer kurzen Wartezeit wird dann die Mischtemperatur gemessen. Für die Metalle Blei 2 und Graphit wird die Messung drei mal durchgeführt. Anschließend wird die Messung noch einmal für Kupfer durchgeführt.

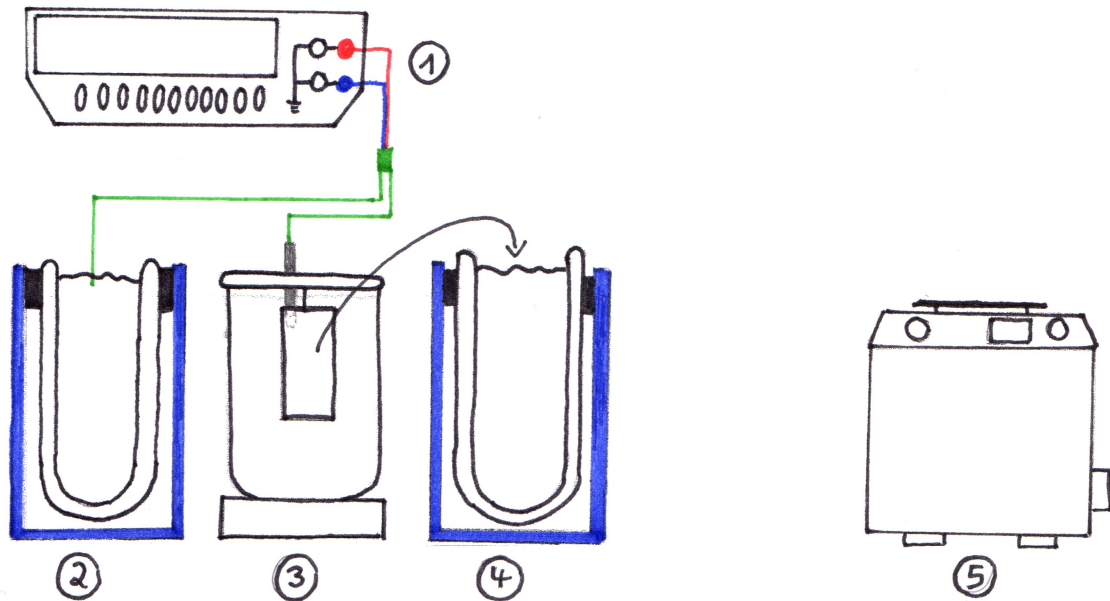


Abbildung 1: Skizze des Versuchaufbaus

5 Auswertung

Alle Messergebnisse werden in zweistelliger Arithmetik angegeben. Zugehörige Fehler sind auf sinnvoll erachtete Stellen gerundet.

5.1 Justieren des Thermoelementes

Zu Beginn des Versuches musste das Thermoelement justiert werden. Die Spannung des Thermoelementes (U_{th}) ist eine Funktion der vermessenen Temperaturdifferenz zwischen den beiden Berührungsstellen ($T_1 - T_2$). U_{th} kann als Potenzreihe von der Temperaturdifferenz geschrieben werden.

$$U_{th} = a_1(T_2 - T_1) + a_2(T_2 - T_1)^2 + a_3(T_2 - T_1)^3 + \dots \quad (8)$$

Der Einfachheit halber wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Spannung des Thermoelementes und der Temperatur angenommen. Somit reicht der erste Term der Potenzreihe aus, um eine Funktion von U_{th} zu erhalten. Als Referenztemperaturen wurde zum einen Eiswasser (U_0) und zum anderen siedendes Wasser (U_{100}) genommen. Es ergab sich $U_0 = 0,00 \text{ mV}$ und $U_{100} = 3,88 \text{ mV}$. Für die Ausgleichgerade der Temperatur ergibt sich die folgende Funktion.

$$T(U) \approx 25.77 \cdot U + 273,15 \quad [T(U)] = \text{K}$$

Die Funktion ist abhängig von den gemessenen Spannungen U ($[U] = \text{mV}$).

5.2 Bestimmen der spezifischen Wärmekapazität des Kalorimeters

Zu Beginn des Versuches wurde die spezifische Wärmekapazität des Kalorimeters $c_g m_g$ bestimmt, da diese Größe für die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität der Stoffe c_k notwendig ist. Mittels Formel (7) wurde $c_g m_g$ ermittelt. Mit den folgenden Werten wurde $c_g m_g$ berechnet.

$$T_x = 294,28 \text{ K}$$

$$T_y = 354,59 \text{ K}$$

$$T_m = 322,38 \text{ K}$$

$$m_x = 278,97 \text{ g}$$

$$m_y = 298,98 \text{ g}$$

Für die spezifische Wärmekapazität von Wasser wurde der Wert $c_w = 4,18 \text{ J/(g K)}$, wie in der Versuchsbeschreibung [TUD16] empfohlen verwendet. Es ergibt sich ein Wert von $c_g m_g = 267,09 \text{ J/K}$.

5.3 Bestimmen der spezifischen Wärmekapazität von verschiedenen Stoffen

Es wurden in dem Versuch die spezifische Wärmekapazität der Stoffe Graphit, Blei und Kupfer bestimmt, wobei für Blei die Probe Blei 2 verwendet wurde. Für Graphit und Blei wurden jeweils drei Messungen und für Kupfer lediglich eine Messung durchgeführt. Die spezifische Wärmekapazität c_k eines Körpers wird über Formel (6) ermittelt. In der beiliegenden Tabelle sind die gemessenen Größen des jeweiligen Stoffes eingetragen.

	T_w in K	T_k in K	T_m in K	m_w in g
Graphit				
Messung 1	293,77	377,27	296,09	772,50
Messung 2	297,38	374,44	299,70	772,50
Messung 3	299,95	375,45	302,53	772,50
Blei				
Messung 1	295,31	371,60	296,86	765,89
Messung 2	296,86	369,28	298,41	765,89
Messung 3	298,41	370,57	299,95	765,89
Kupfer				
Messung 1	293,77	377,79	294,80	769,56

Tabelle 1: Messdaten der verwendeten Stoffe

Für die untersuchten Proben ergibt sich somit:

$$c_{Graphit} = (1,020 \pm 0,064) \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

$$c_{Blei} = (0,190 \pm 0,004) \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

$$c_{Kupfer} = 0,18 \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

Die Fehler für Graphit und Blei wurden über die folgende Formel bestimmt.

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (9)$$

Dabei ist \bar{x} der Mittelwert der gemessenen Größe.

5.4 Bestimmen der Atomwärme

Damit die Atomwärme C_p eines Stoffes bestimmt werden kann, muss die spezifische Wärmekapazität dieses mit seiner Molarenmasse multipliziert werden.

$$C_p = c_k \cdot M \quad (10)$$

Für den jeweiligen Stoff ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} C_{pG} &= (12,290 \pm 0,768) \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ C_{pB} &= (39,990 \pm 0,727) \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ C_{pK} &= 11,50 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \end{aligned}$$

5.5 Vergleich mit Dulong-Petit

Aus den Überlegungen der klassischen Mechanik, die bereits in der Theorie erwähnt wurden ergibt sich, dass die Atomwärme C_V materialunabhängig und konstant den Wert $3 \cdot R \approx 24,94 \text{ J}/(\text{mol K})$ beträgt. Nun gilt es diese Aussage zu überprüfen. Der Zusammenhang zwischen C_p und C_V ist nach Formel (3) bekannt. In der folgenden Tabelle sind die berechneten Werte von C_V , sowie ihre prozentuale Abweichung von dem Theoriewert aus dem *Dulong-Petitschen Gesetz*. Die Werte wurden anhand der Daten aus der Versuchbeschreibung [TUD16] berechnet.

	C_V in J/(mol K)	ΔC_V in J/(mol K)	Prozentuale Abweichung
Graphit	12,26	0,0002	−49,15
Blei	38,26	0,0052	+53,39
Kupfer	10,78	—	−43,22

Tabelle 2: Vergleich zwischen dem *Dulong-Petitschen Gesetz* und den gemessenen Werten

6 Diskussion

In dem Versuch wurde überprüft, ob eine klassische Betrachtung der Oszillation von Atomen in einem Festkörper möglich ist, oder ob dies bereits mit Hilfe der Quantenmechanik angegangen werden muss. Die Aussage kann anhand der Vergleichswerte von C_V mit $3R$ getroffen werden. Aus diesen folgt, dass die Oszillation der Atome in Festkörpern quantenmechanisch betrachtet werden muss, da die Messergebnisse deutlich von den Theoriewert

verschieden sind. Dabei ist jedoch zu sagen, dass die Messungenauigkeiten in dem Versuch nicht zu vernachlässigen sind. Die Sicherheit der Ergebnisse wurde deutlich von der Qualität des Thermoelements beschnitten. Zum einen wurde die hundert Grad Marke, die bei der Justierung bestimmt wurde teilweise von den erhitzten Proben überschritten. Solch eine Überschreitung zeigt, dass die zuvor bestimmte Eichmarke fehlerhaft war. Dies bedeutet, dass jede Temperaturmessung mit einem systematischen Fehler behaftet ist. Zum anderen hatte das Thermoelement unberechenbare Fehlfunktionen, weshalb die Genauigkeit und Zuverlässigkeit des Thermoelementes in Frage zu stellen ist. Die restlichen Messgrößen, wie das Gewicht der Proben konnte problemlos bestimmt werden. Es ist anzunehmen, dass abgesehen von der Temperaturmessung die restlichen Größen keinen systematischen Fehler unterliegen. Eine weitere Fehlerquelle, die die Aussagekraft der Messungen beschneidet ist die Isolation der Messkörper. Nach dem Erwärmen wurden diese ohne zusätzliche Isolation aus dem Heizbecken in das Kalorimeter übertragen. Bei diesem Vorgang kann ein Temperatúraustausch zwischen dem Körper und der Umgebungsluft stattgefunden haben, durch welchen die Energiemessung im Kalorimeter verfälscht werden konnte. Anhand der aufgeführten Argumente kann die Aussage weder widerlegt, noch bestätigt werden. Es wurde jedoch festgestellt, dass die Atomwärme des Körpers mit der größten Molarenmasse deutlich größer ist, als die der Körper mit geringerer Molarenmasse. Dies war, wie in der Theorie erwähnt auch zu erwarten.

Literatur

- [TUD16] TU-Dortmund. *Versuch V201: Das Dulong-Petitsche Gesetz*. 2. Dez. 2016. URL: <http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V201.pdf>.