

V201 Das Dulong-Petitsche Gesetz

Alina Landmann, alina.landmann@tu-dortmund.de
Jannine Salewski, jannine.salewski@tu-dortmund.de

Durchführung: 15.12.2017

Abgabe: 22.12.2017

TU Dortmund - Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	1
2 Theorie	1
3 Durchführung	3
4 Auswertung	4
4.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters	4
4.2 Bestimmung der Molwärme verschiedener Stoffe	4
4.2.1 Graphit	5
4.2.2 Zinn	6
4.2.3 Aluminium	7
5 Diskussion	8
Literatur	8

1 Zielsetzung

Im Versuch soll überprüft werden, ob die Molwärmen verschiedener Stoffe mit Hilfe des Dulong-Petitschen Gesetzes ermittelt werden können, oder ob es quantenmechanischer Berechnungen bedarf, um diese genauer zu bestimmen.

2 Theorie

Das Dulong-Petitsche Gesetz besagt, dass die Molwärme in Festkörpern, stoffunabhängig, stets $3R$ beträgt, wobei $R \approx 8,314 \frac{J}{molK}$ [Dor] die ideale Gaskonstante ist. Dies lässt sich mit Hilfe einiger Gesetze aus der klassischen Mechanik, wie Energieerhaltung oder der Annahme, dass Atome in festen Körpern annähernd wie harmonische Oszillatoren schwingen, herleiten. Bei hohen Temperaturen kann beobachtet werden, dass das Dulong-Petitsche Gesetz für alle festen chemischen Elemente seine Gültigkeit besitzt. Dies ist meist schon bei Zimmertemperatur der Fall. Lediglich leichte Elemente, wie Bor oder Beryllium, müssen auf bis zu $1000^\circ C$ erhitzt werden, um das Gesetz zu erfüllen. Die Energie der Atome beträgt dann:

$$E = 3RT.$$

Werden jedoch sehr tiefe Temperaturen betrachtet, so ist zu erkennen, dass die Molwärmen aller chemischen Elemente beliebig klein werden. Dieses Phänomen ist mit der klassischen Physik nicht zu erklären, weshalb es der Quantenmechanik bedarf. Hierbei liegt die Annahme zu Grunde, dass ein mit der Frequenz ω oszillierendes Atom nur diskrete Energiewerte annehmen kann:

$$\Delta E = n \cdot \hbar \cdot \omega$$

Für die gemittelte Energie ergibt sich somit ein nicht mehr linearer Zusammenhang zwischen Energie und Temperatur:

$$E = \frac{3N_A \hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1}.$$

N_A ist dabei die Avogadrokonstante. Hier ist auch zu erkennen, dass für hohe Temperaturen, $kT \gg \hbar \omega$, die Energie wiederum $3RT$ beträgt.

Mit der Mol- oder Atomwärme ist die Menge Wärme dQ gemeint, die erforderlich ist, um ein Mol eines chemischen Elements um dT zu erwärmen. Die Molwärme eines Elements bei konstantem Volumen (V) oder bei konstantem Druck (P) ist:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V \qquad C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P$$

und beschreibt die Fähigkeit eines Stoffes, Wärme zu speichern.

Mit Hilfe folgender Gleichung kann die Molwärme eines Stoffes, C_V , einfach berechnet werden, was experimentell zu bestimmen deutlich komplizierter wäre, da es hoher externe Drücke bedarf, um Stoffe auf einem konstanten Volumen zu halten:

$$C_V = c_K \cdot M - 9\alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} T \quad (1)$$

Hierbei steht α für den linearen Ausdehnungskoeffizienten, κ für das Kompressionsmodul, ρ für die Dichte und M für die molare Masse, welche materialspezifische Konstanten sind. Die spezifische Wärmekapazität c_K ist ein Proportionalitätsfaktor, der bestimmt, wieviel Wärme vom Körper bei einer Änderung der Temperatur abgegeben wird:

$$\Delta Q = M c_K \Delta T$$

Mit folgender Formel lässt sich nun die spezifische Wärmekapazität eines Probenmaterials bestimmen:

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m T_w)}{m_k(T_k - T_m)} \quad (2)$$

Alle in der Gleichung angegebenen Werte lassen sich ermitteln. Lediglich für $c_g m_g$, der spezifischen Wärmekapazität des Kalorimeters, bedarf es einer weiteren Berechnung. Es werden zwei Wassermengen m_x und m_y mit den Temperaturen T_x und T_y miteinander vermischt und die sich einstellende Mischtemperatur T_m gemessen.

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T_m) - c_w m_x (T_m - T_x)}{(T_m - T_x)} \quad (3)$$

3 Durchführung

Der Versuchsaufbau ist in Abb.1 zu sehen. Zur Durchführung wird ein Kalorimeter, eine Heizplatte, verschiedene Gefäße, in denen Wasser erhitzt oder umgefüllt werden kann, eine Schnellwaage und ein Thermometer benötigt.

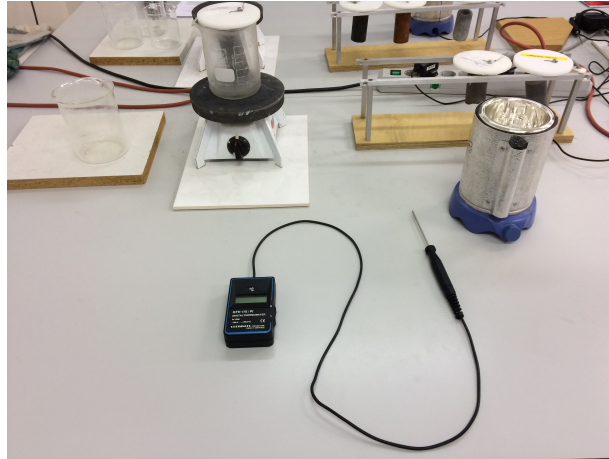


Abbildung 1: Versuchsaufbau

Im ersten Teil des Versuchs wird die spezifische Wärmekapazität des Kalorimeters ermittelt. Hierfür wird eine Hälfte einer Wassermenge m_x , die die Temperatur T_x hat, in ein Kalorimeter gegeben. Die andere Hälfte m_y mit der Temperatur T_y wird auf einer Heizplatte auf annähernd 100°C erhitzt. Sobald eine Temperatur von 100°C erreicht ist, wird die Menge m_y zu Menge m_x in das Kalorimeter gegossen. Das Wasser wird ausreichend verrührt und anschließend die Mischtemperatur gemessen. Die beiden Wassermengen werden mittels einer Schnellwaage bestimmt und sollten ungefähr gleich groß sein. Mit Hilfe der spezifischen Wärmekapazität von Wasser $c_w = 4.18 \text{ J}/(\text{g K})$ [Dor] und Gleichung (3) kann nun die spezifische Wärmekapazität des Kalorimeters berechnet werden.

Im weiteren Verlauf des Versuchs werden nun Molwärmen verschiedener Stoffe bestimmt. Dazu muss zunächst die spezifische Wärmekapazität der verschiedenen Proben, hier: Graphit, Zinn und Aluminium bestimmt werden, aus dieser und mit Hilfe von Gleichung (1) kann dann die Molwärme der Proben berechnet werden. Die errechneten Ergebnisse können anschließend mit der Aussage des Dulong-Petitschen Gesetzes verglichen werden.

Es wird zunächst die Masse m_k der einzelnen Proben mittels Schnellwaage bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass die Proben an einem Deckel befestigt sind, sodass sie zum Erhitzen in ein Wasserbad eingetaucht werden können. Das Gewicht des Deckels ist angegeben und muss nach dem Wiegen von der Gesamtmasse abgezogen werden. Anschließend wird eine Wassermenge m_w ebenfalls mit der Schnellwaage gewogen und in

ein Kalorimeter gegeben. Auch hier wird zuerst die Masse des Gefäßes bestimmt, um diese dann von der Gesamtmasse abzuziehen. Folgend wird nach einer kurzen Wartezeit, in der sich die Temperatur der Kalorimeterwand und die des eingegossenen Wassers angeglichen haben, die Temperatur des Wassers im Kalorimeter gemessen. Das Wasserbad, in dem sich die Probe befindet, wird anschließend auf der Heizplatte auf 100 °C erhitzt. Die Probe kann dann aus dem Wasserbad genommen werden, um dessen Temperatur T_k zu bestimmen. Ist dies geschehen, wird die erhitzte Probe in das Wasser im Kalorimeter eingetaucht. Es wird nun alternierend die Temperatur des Wassers und der sich darin befindlichen Probe gemessen. Haben die Probe und das Wasser die gleiche Temperatur, so wird diese Temperatur T_m notiert. Dieses Vorgehen wird nun drei mal jeweils für Graphit und Zinn wiederholt, um im Anschluss eine Fehlerrechnung durchführen zu können. Abschließend wird der Messvorgang einmal für Aluminium durchgeführt.

4 Auswertung

Die folgenden Rechnungen werden alle mit Python und die Tabellen mit Latex durchgeführt.

4.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Um später die spezifischen Wärmekapazität verschiedener Stoffe bestimmen zu können, ist es notwendig die spezifische Wärmekapazität des Kalorimeters zu kennen.

Hierzu werden die gemessenen Werte aus Tabelle 1 in die Gleichung (3) eingesetzt, mit $c_w = 4.18 \text{ J/(g K)}$ [Dor].

Tabelle 1: Messwerte zu Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters.

m_x / g	$T_x / ^\circ\text{C}$	m_y / g	$T_y / ^\circ\text{C}$
287.00	22.5	274.55	98.9

Einsetzen liefert den folgenden Wert für $c_g m_g$:

$$c_g m_g = 74.76 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

4.2 Bestimmung der Molwärme verschiedener Stoffe

Um die Molwärme berechnen zu können, wird zunächst zu jedem Stoff die spezifische Wärmekapazität berechnet und daraus folgend die Molwärme.

Material	ρ [g/cm ³]	M [g/Mol]	α [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	κ [10 ⁹ N/m ²]
Blei	11,35	207,2	29,0	42
Wismut	9,80	209,0	13,5	32
Zinn	7,28	118,7	27,0	55
Kupfer	8,96	63,5	16,8	136
Aluminium	2,70	27,0	23,5	75
Zink	7,14	65,4	26,0	70
Graphit	2,25	12,0	≈ 8	33
Nickel	8,90	58,7	13,3	177
Titan	4,51	47,9	8,3	122

Abbildung 2: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Probematerialien. [Dor]

4.2.1 Graphit

Bei der Messung mit Graphit ergeben sich die Werte, die in Tabelle 2 aufgelistet sind. Für die drei Messungen wird jeweils der Wert für c_k mit Hilfe der Gleichung (2) berechnet.

Tabelle 2: Messwerte zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Graphit.

	Messung 1	Messung 2	Messung 3
m_k / g	105.45	105.45	105.45
m_w / g	670.59	670.59	670.59
T_k / °C	53.1	50.2	54.3
T_w / °C	23.5	24.9	26.7
T_M / °C	25.0	26.9	28.9
c_k / J/(g K)	1.46	2.34	2.36

Die Werte für c_k werden durch die Formel

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_n \quad (4)$$

gemittelt und der Fehler Δc_k wird mit der Formel

$$\Delta x = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (5)$$

berechnet. Daraus folgt direkt für die spezifische Wärmekapazität von Graphit

$$c_{\text{Graphit}} = (2.05 \pm 0.30) \frac{\text{J}}{\text{g K}}. \quad (6)$$

Zur Berechnung der Molwärme von Graphit werden die oben berechneten Werte für c_k (Tabelle 2) und die Werte für den linearen Ausdehnungskoeffizienten α , das Kompressionsmodul κ , die Dichte ρ und die Molmasse M aus Abbildung 2 entnommen und in die Gleichung (1) eingesetzt. Daraus folgt

$$\begin{aligned} C_{\text{Graphit1}} &= 17.45 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ C_{\text{Graphit2}} &= 28.08 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ C_{\text{Graphit3}} &= 28.33 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \end{aligned}$$

Auch hier werden die Werte durch Gleichung (4) gemittelt und der Fehler durch die Gleichung (5) ermittelt

$$C_{\text{Graphit}} = (24.62 \pm 3.59) \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

4.2.2 Zinn

Die Berechnung der Molwärme von Zinn läuft analog zu der von Graphit ab. Zunächst wird die spezifische Wärmekapazität berechnet. Hierzu werden die gemessenen Werte aus Tabelle 2 in die Gleichung (3) eingesetzt.

Tabelle 3: Messwerte zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Zinn.

	Messung 1	Messung 2	Messung 3
m_k / g	203.77	203.77	203.77
m_w / g	665.88	665.88	665.88
$T_k / ^\circ\text{C}$	56.3	50.8	63.2
$T_w / ^\circ\text{C}$	22.2	25.8	27.0
$T_M / ^\circ\text{C}$	23.4	27.1	28.1
$c_k / \text{J}/(\text{g K})$	0.51	0.77	0.44

Die Werte für c_k werden mit Gleichung (4) gemittelt und der Fehler wird mit Hilfe von Gleichung (5) berechnet.

Daraus folgt dann direkt für die spezifische Wärmekapazität von Zinn

$$c_{\text{Zinn}} = (0.57 \pm 0.10) \frac{\text{J}}{\text{g K}}.$$

Aus der spezifischen Wärmekapazität lässt sich dann mit Gleichung (1) und den Werten für Zinn aus der Abbildung 2 lässt sich somit die Molwärme für Zinn ermitteln.

$$\begin{aligned} C_{\text{Zinn1}} &= 58.98 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ C_{\text{Zinn2}} &= 89.55 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ C_{\text{Zinn3}} &= 50.41 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \end{aligned}$$

Auch hier werden die Werte gemittelt (Gleichung (4) und (5)). Daraus folgt für die Molwärme von Zinn

$$C_{\text{Zinn}} = (66.32 \pm 11.88) \frac{\text{J}}{\text{mol K}}.$$

4.2.3 Aluminium

Bei Aluminium wird erneut zunächst die spezifische Wärmekapazität berechnet, um daraus die Molwärme zu ermitteln.

Tabelle 4: Messwerte zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Aluminium.

	Messung 1
m_k / g	112.91
m_w / g	665.88
$T_k / ^\circ\text{C}$	56.3
$T_w / ^\circ\text{C}$	23.4
$T_M / ^\circ\text{C}$	25.8
$c_k / \text{J}/(\text{g K})$	1.99

Die Werte aus Tabelle 4 werden in Gleichung (3) eingesetzt und es folgt für die spezifische Wärmekapazität

$$c_{\text{Aluminium}} = 1.99 \frac{\text{J}}{\text{g K}}.$$

Daraus wird erneut mit Gleichung (1) und den Werten für Aluminium aus Abbildung 2 die Molwärme für Aluminium berechnet

$$C_{\text{Aluminium}} = 52.67 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}.$$

5 Diskussion

Tabelle 5: Vergleich der Molwärmen

	$C / \text{J}/(\text{mol K})$	relative Abweichung / %
Theoriewert $3R$	24.94	-
Graphit	24.62 ± 3.59	-1.28
Zinn	66.32 ± 11.88	165.92
Aluminium	52.67	111.18

In Tabelle 5 sind die Molwärmen von Graphit, Zinn und Aluminium dem Theoriewert $3R$ gegenüber gestellt. Zu erkennen ist, dass sehr große Abweichungen für Zinn und Aluminium existieren, Graphit hingegen konnte sehr genau berechnet werden.

In diesem Versuch sind große Fehlerquellen zu erkennen. Zunächst einmal ist es schwierig, das Metall gleichmäßig zu erhitzen, da es in einem kochenden Wasserbad hängt, daraus resultiert, da wir nur die Oberflächentemperatur messen können, dass die Messungen der Temperaturen sehr ungenau sind. Das gleiche Problem tritt auch bei der Messung der Temperatur des Metalls, während dieses im Wasserbad hängt, auf.

Außerdem ist dies kein abgeschlossener Versuch, es geht also immer noch Wärme in den Raum verloren, die wir nicht messen können. Dies liefert auch einen großen Fehler bei der Berechnung der Molwärme.

Leider kann kaum eine Aussage dazu getroffen werden, ob das Dulong-Petitsche Gesetz erfüllt ist oder nicht, denn unsere errechneten Werte liegen alle entweder genau auf dem Theoriewert oder sie sind viel höher als dieser. Die quantenmechanische Betrachtung könnte uns nur eine Erklärung liefern, weshalb die Werte kleiner als der Theoriewert sind, wir haben aber deutlich größere Molwärmen errechnet. Dennoch kann man sagen, dass wir ungefähr immer in der Größenordnung von $3R$ liegen.

Literatur

[Dor] TU Dortmund. *Versuchsanleitung zu Versuch Nr. 201 Das Dulong-Petitsches Gesetz*. URL: <http://129.217.224.2/HOME/PAGE/MEDPHYS/BACHELOR/AP/SKRIPT/V201.pdf> (besucht am).