

Nr.201

## **Das Dulong-Petitsche Gesetz**

Sara Krieg  
sara.krieg@udo.edu

Marek Karzel  
marek.karzel@udo.edu

Durchführung: 13.11.2018

Abgabe: 20.11.2018

TU Dortmund – Fakultät Physik

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
1.1	Die Molwärme . . . . .	3
1.2	Klassische Berechnung der Molwärme . . . . .	3
1.3	Quantenmechanische Ergänzungen . . . . .	4
1.4	Mischungskalometrie . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Durchführung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Auswertung</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>6</b>

# 1 Theorie

Bei diesem Versuch soll die Molwärme verschiedener Festkörper ermittelt werden und daraus geschlossen werden, ob das Dulong-Petitsche Gesetz als gute Näherung angesehen werden kann oder eine quantenmechanische Betrachtung sinnvoller ist.

## 1.1 Die Molwärme

Unter dem Begriff Molwärme  $C$  versteht man die Wärmemenge  $dQ$ , die von einem Stoff aufgenommen werden muss, um ein Mol dieses Stoffes um  $dT$  zu erhitzen. Daraus ergibt sich der Zusammenhang:

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Wenn keine Arbeit an dem Stoff verrichtet wird, ergibt sich nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik die Gleichheit von Wärmemenge und Energie.

$$dU = dQ + dA$$

Die Wärmemenge kann unter verschiedenen Bedingungen zugeführt werden. In diesem Zusammenhang wird zwischen konstanten Druckverhältnissen und konstantem Volumen des Testkörpers unterschieden. Letztere Bedingung führt zu:

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

Das Dulong-Petitsche Gesetz sagt nun aus, dass ein Stoff unabhängig vom chemischen Charakter stets eine Molwärme von  $C_V = 3R$  hat. Dabei ist  $R$  die allgemeine Gaskonstante mit  $R = 9,314\,462\,1 \text{ J}/(\text{mol K})$ .

## 1.2 Klassische Berechnung der Molwärme

Für die klassische Berechnung der Molwärme wird ein Festkörper als eine regelmäßige Anordnung von Atomen modelliert, welche harmonisch schwingen. Diese harmonischen Oszillatoren haben je drei Freiheitsgrade (je einer in x-, y- oder z-Richtung). Somit tragen die Oszillatoren zur Gesamtenergie bzw. zu der im Körper gespeicherten Wärme bei. Das Äquipartitionstheorem der klassischen Thermodynamik besagt, dass jedes Molekül pro Freiheitsgrad im thermischen Gleichgewicht eine mittlere kinetische Energie von  $E_{kin} = \frac{1}{2}k_B T$  trägt. Somit ist die mittlere kinetische Energie jedes Atoms gegeben durch

$$E_{kin} = \frac{3}{2}k_B T. \quad (2)$$

Außerdem trägt auch die potentielle Energie der einzelnen Freiheitsgrade zur Gesamtenergie des Festkörpers bei. Im zeitlichen Mittel hat diese genau den gleichen Betrag, wie die jeweilige kinetische Energie. Dies folgt aus dem Virialsatz. Dieser besagt, dass das Potential des eindimensionalen harmonischen Oszillators proportional zum Quadrat der Auslenkung ist. Somit ergibt sich für die gesamte Energie eines Atomes:

$$E_{ges} = E_{kin} + E_{pot} = 2 \cdot E_{kin} = 3k_B T$$

Multipliziert man dieses Ergebnis nun mit der Avogadrokonstante  $N_A$ , so erhält man die gesamte Energie in einem Mol eines Stoffes:

$$U = 3 \underbrace{N_A k_B}_{=R} T = 3RT \quad (3)$$

Nach 1 ergibt sich somit für die Molwärme:

$$C_V = 3R$$

### 1.3 Quantenmechanische Ergänzungen

Auffällig ist, dass bei tiefen Temperaturen die klassische Betrachtung nicht mehr hinreichend zutreffend ist. Dies lässt sich mit der Quantenmechanik erklären. Die entscheidende Änderung liegt darin, dass die mit der Frequenz  $\omega$  schwingenden Atome gemäß der Quantentheorie ihre Gesamtenergie nur um diskrete Werte

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

ändern können. Daraus ergibt sich, dass die Energie nun nicht mehr proportional zur Temperatur ist. Zur Berechnung der Energie muss über alle möglichen Energiezustände, gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens, summiert werden. Die Wahrscheinlichkeit ist durch die Boltzmann-Verteilung festgelegt:

$$W(E) = \frac{e^{\left(-\frac{E}{k_B T}\right)}}{k_B T}$$

Damit ergibt sich:

$$U = \frac{3N_A \hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

Zur Untersuchung dieses Terms wird eine Taylorentwicklung der Exponentialfunktion durchgeführt.

$$U = \frac{3N_A \hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} + \mathcal{O}(T^{-2}) - 1} = \frac{3N_A k_B T}{1 + \mathcal{O}(T^{-2})} = \frac{3RT}{1 + \mathcal{O}(T^{-2})}$$

So erkennt man sehr einfach, dass die somit erhaltene innere Energie kleiner ist, als die in (3) betrachtete. Somit ist auch die Molwärme geringer als der klassische Wert von  $3R$ . Wenn jedoch im Fall  $T \rightarrow \infty$  der Restterm verschwindet, ergibt sich wieder der klassische Wert. Man erkennt außerdem, dass dieser Grenzfall für schwere Atome bei niedrigeren Temperaturen bereits erreicht wird. Dies liegt daran, dass der Exponent der e-Funktion wegen  $\omega \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$  für große Massen kleiner wird und somit die Taylorentwicklung eine bessere Näherung darstellt.

## 1.4 Mischungskalometrie

Da die Konstanz des Volumens nur unter enormen Drücken gewährleistet werden kann, wird stattdessen der Druck konstant gehalten. Die Messung der spezifischen Wärmekapazität  $c_k$  eines Festkörpers bei  $p = \text{const}$  kann mit einem Mischungskalorimeter ermittelt werden. Dazu wird ein aufgeheizter Probekörper der Masse  $m_k$  und Temperatur  $T_k$  in ein mit Wasser der Masse  $m_w$  gefülltes Dewargefäß getaucht. Zuvor sind Wasser und Gefäß in einem thermischen Gleichgewicht mit der Temperatur  $T_w$ . Nach dem Eintauchen stellt sich erneut ein thermisches Gleichgewicht mit der Mischtemperatur  $T_m$  ein. Setzt man voraus, dass es sich um ein abgeschlossenes System handelt und an diesem keine mechanische Arbeit verrichtet wird, oder Energie entweicht, kann mit der Formel

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w)}{m_k(T_k - T_m)} \quad (4)$$

die spezifische Wärmekapazität  $c_k$  bei konstantem Druck berechnet werden. Dabei bezeichnet  $c_w$  die spezifische Wärmekapazität des Wassers und  $c_g m_g$  die Wärmekapazität des Kalorimeters. Dabei können alle Werte direkt gemessen werden, außer  $c_g m_g$ . Um diesen Wert zu ermitteln, müssen im Kalorimeter zwei Wassermengen mit Massen  $m_x$  und  $m_y$  und Temperaturen  $T_x$  und  $T_y$  zu der Mischtemperatur  $T_m'$  vermischt werden. Dann gilt:

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T_m') - c_w m_x (T_m' - T_x)}{T_m' - T_x} \quad (5)$$

Wenn  $c_k$  bekannt ist, kann daraus die Molwärme  $C_V$  bei konstantem Volumen gemäß

$$C_V = \underbrace{c_k \cdot M}_{=c_p} - 9\alpha^2 \kappa V_o T \quad (6)$$

berechnet werden. Hierbei sind  $\alpha$ ,  $\kappa$  und  $V_o$  körperspezifische Konstanten. Die Größe  $\alpha$  wird als linearer Ausdehnungskoeffizient,  $\kappa$  als Kompressionsmodul und  $V_o$  als molares Volumen bezeichnet.

[sample]

## 2 Durchführung

Um die spezifischen Wärmekapazitäten  $C_V$  der beiden Festkörperproben (Aluminium und Kupfer) genau bestimmen zu können, muss in einer vorbereitenden Messung erst die Wärmekapazität des Kalorimeters  $c_g m_g$  bestimmt werden, um die an die Wände des Kalorimeters abgegebene Wärmemenge in die Ermittlung der Wärmekapazitäten der Festkörperproben einbeziehen zu können.

Dazu müssen, wie aus Gleichung 5 ersichtlich, erst die Massen  $m_x$ ,  $m_y$  der beiden Wasserproben mittels einer feinen Waage bestimmt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Masse der Bechergläser nicht mit eingerechnet wird. Anschließend wird eine der Wasserproben auf einer Heizplatte erhitzt und schließlich werden die Temperaturen  $T_x$ ,  $T_y$

der Proben mithilfe eines Thermoelements gemessen. Zuletzt werden beide Wasserproben in das Kalorimeter gegossen und die sich einstellende Mischtemperatur  $T_m$  gemessen, sobald sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat. Zur Beschleunigung des Vorgangs wird ein Magnetrührer verwendet.

Die verbleibende Größe, die Wärmekapazität des Wassers  $c_w$ , muss nicht bestimmt werden, sondern ist mit  $4,18 \text{ J/g} \cdot \text{K}$  bei ca.  $40^\circ\text{C}$  Wassertemperatur angegeben.

Nun wird eine, ähnlich zu der zuvor beschriebenen, Messung zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten  $C_V$  von Aluminium und Kupfer durchgeführt. Hierzu muss zunächst jeweils die Masse  $m_k$  des Probekörpers und die Masse  $m_w$  des Wassers mit einer feinen Waage bestimmt werden. Anschließend wird die Probe in einem Wasserbad auf einer Heizplatte auf ca.  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Daraufhin wird die Probe dem Wasserbad entnommen und die Temperaturen  $T_k$  und  $T_w$  des Probekörpers und des Wassers gemessen. Schließlich werden das Wasser und die Probe in das Kalorimeter gegeben und erneut wird die sich einstellende Mischtemperatur  $T_m$  gemessen.

Die zweite Messung wird für Aluminium einmal, für Kupfer dreimal durchgeführt. Aus den gemessenen Größen kann nun nach Gleichung 4 die jeweilige spezifische Wärmekapazität des Stoffes berechnet werden.

### **3 Auswertung**

### **4 Diskussion**