

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

1	Theorie	3
1.1	Die Molwärme	3
1.2	Klassische Berechnung der Molwärme	3
1.3	Quantenmechanische Ergänzungen	4
1.4	Mischungskalometrie	5
2	Durchführung	5
3	Auswertung	6
3.1	Bestimmung der Wärmekapazität $c_g m_g$	6
3.2	Molwärme verschiedener Stoffe	7
3.2.1	Aluminium	7
3.2.2	Kupfer	7
4	Diskussion	9
5	Literaturverzeichnis	10

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].

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 ω 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 α , κ und V_o körperspezifische Konstanten. Die Größe α wird als linearer Ausdehnungskoeffizient, κ 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°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°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

3.1 Bestimmung der Wärmekapazität $c_g m_g$

Zunächst wird die Wärmekapazität $c_g m_g$ gemäß Kapitel 2 bestimmt. Die Messwerte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Messwerte zur Bestimmung von $c_g m_g$

	T / K	m / g
X:	295.25	157.64
Y:	349.15	155.22
M:	317.95	312.86

Nun lässt sich mit 5 die Wärmekapazität $c_g m_g$ bestimmen zu:

$$c_g m_g = 232,83 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Dabei ist die spezifische Wärmekapazität des Wassers bei 40°C gegeben durch

$$c_w = 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g K}} [1] \tag{7}$$

3.2 Molwärme verschiedener Stoffe

3.2.1 Aluminium

Die Messwerte für Aluminium sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Messwerte von Aluminium

	T / K	m / g
Wasser:	296.95	509.88
Körper:	373.15	113.86
Mischung:	300.55	623.74

Nun wird zunächst die Wärmekapazität c_k gemäß 4 berechnet. Es ergibt sich:

$$c_k = 1,03 \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

Für die Molwärme C_V ergibt sich nach 6.

$$C_V = 27,7 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

Die körperspezifischen Konstanten sind dabei gegeben durch:

$$\begin{aligned} M &= 27,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \alpha &= 23,5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}} \\ \kappa &= 75 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2 \\ \rho &= 2,7 \text{ g/cm}^3 [1] \end{aligned}$$

Dies ergibt eine Abweichung von 0,87 % von den entsprechenden $3R$ aus dem Dulong-Petitschen Gesetz.

3.2.2 Kupfer

Die Messwerte für Kupfer sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Aus diesen Werten lässt sich zunächst die Wärmekapazität c_k berechnen. Aus c_k wird der Mittelwert und dessen Fehler bestimmt. Diese und die Mischtemperaturen samt Mittelwert und dessen Fehler sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Der Mittelwert ergibt sich nach

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

und dessen Fehler nach

Tabelle 3: Messwerte von Kupfer

		T / K	m / g
1.)	Wasser:	296.65	514.09
	Körper:	372.85	237.07
	Mischung:	300.95	751.16
2.)	Wasser:	296.95	514.21
	Körper:	373.15	237.07
	Mischung:	300.55	751.28
3.)	Wasser:	296.55	514.11
	Körper:	373.15	237.07
	Mischung:	300.35	751.18

Tabelle 4: Ergebnisse Kupfer

	$c_k / \text{J}/(\text{g K})$	T / K
1.)	0.601	300.95
2.)	0.498	300.55
3.)	0.524	300.35
Mittel:	0.541 ± 0.044	300.62 ± 0.25

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

Nun wird aus \bar{c}_k und \bar{T} die Molwärme C_V nach 6 berechnet. Für die Berechnung werden die körperspezifischen Konstanten benötigt. V_o lässt sich aus der Dichte ρ und molaren Masse M zu $V_o = \frac{M}{\rho}$ berechnen.

$$M = 63,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\alpha = 16,8 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$$

$$\kappa = 136 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$$

$$\rho = 8,96 \text{ g/cm}^3$$

$$V_o = 709 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} [1]$$

Der Fehler von C_V berechnet sich gemäß der Gaußschen Fehlerfortpflanzung zu:

$$\begin{aligned}\Delta C_V &= \sqrt{\frac{\partial C_V}{\partial c_k} \cdot \Delta c_k + \frac{\partial C_V}{\partial T} \cdot \Delta T} \\ &= \sqrt{M \cdot \Delta c_k - 9 \cdot \alpha^2 \kappa V_o}\end{aligned}$$

Schließlich ergibt sich für die Molwärme:

$$C_V = (39,3 \pm 2,8) \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

Dies ergibt eine Abweichung von 28,91 % von den entsprechenden $3R$ aus dem Dulong-Petitschen Gesetz.

4 Diskussion

Die Abweichungen der gemessenen Molwärmen von den durch das Dulong-Petitsche Gesetz erwarteten $3R$ lassen keine Aussage über die Richtigkeit der klassischen Betrachtung zu. Dies ist so, da die Messungen mit großen Unsicherheiten behaftet sind. Eine mögliche Fehlerquelle ist bereits die Annahme bei Formel (5) und (4), dass die Wärmemengen eins zu eins ineinander übergehen. Diese Annahme würde gelten, wenn das System vollkommen abgeschlossen wäre. Dies kann allerdings nicht komplett gewährleistet werden, da vermutlich auch Wärme an die Umgebungsluft abgegeben worden ist. Auch wurde während der gesamten Messung die spezifische Wärmekapazität von Wasser c_w bei 40°C verwendet. Jedoch ist auch c_w temperaturabhängig und schwankt zwischen 0 und 100°C um ca. 0,019 J/(g K) [2]. Dies entspricht zwar nur einer Abweichung von 0,5 %, ist jedoch trotzdem eine mögliche Fehlerquelle. Außerdem wird in allen Versuchsteilen mit Wasser hoher Temperaturen gearbeitet. Das hat zur Folge, dass kontinuierlich Wasser verdampft wird und die vorher gewogenen Wassermassen nicht mehr exakt sind. Außerdem geht mit dem Wasserdampf nicht nur Wasser, sondern auch Wärmeenergie verloren.

Im zweiten Versuchsteil wurden die Molwärmen von Aluminium und Kupfer bestimmt. Dabei weicht C_V für Aluminium nur um 0,87 % von $3R$ ab. Demnach scheint das Dulong-Petitsche Gesetz eine gute Näherung für die Molwärme von Aluminium zu sein, obwohl dieses ein eher leichtes Element ist. Allerdings erfolgte bei Aluminium nur eine Messung, weswegen diese Messung nicht repräsentativ ist. Die ermittelte Molwärme C_V für Kupfer weicht um 28,91 % von $3R$ ab. Hier scheint die Näherung durch das Dulong-Petitsche Gesetz also nicht mehr hinreichend zu sein. Dies ist mit der niedrigeren Atommasse zu erklären. Es muss also für Kupfer eine Quantenmechanische Betrachtung erfolgen. Allerdings wurde während des Wärmeaustausches der Probekörper nicht vollständig von Wasser bedeckt, was zu dieser hohen Abweichung beigetragen haben kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Dulong-Petitsche Gesetz bei Stoffen mit hoher Atommasse schon bei recht niedrigen Temperaturen eine gute Näherung darstellt. Für Stoffe mit niedriger Atommasse muss jedoch eine Quantenmechanische Betrachtung erfolgen.

5 Literaturverzeichnis

- [1]: TU Dortmund. *Versuchsanleitung zu Versuch 201: Das Dulong-Petitsche Gesetz.*
[2]: http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_eigenschaften.html
(Werte entnommen am 15.11.2018)