Versuch 201:
Das Dulong-Petitsche Gesetz

Lars Klompmaker, Kai Brügge

22.11.2012

Inhaltsverzeichnis

1 Theorie

Das Dulong-Petitsche Gesetz sagt aus dass, die Atomwärme eines Festkörpers konstant $C_V = 3\mathrm{R}$ ist, also unabhängig von der Temperatur und dem Material. Dabei bezeichnet R die universelle Gaskonstante $\mathrm{R} = 8{,}31\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{molK}}$[1]. C_V beträgt also nach Dulong-Petit etwa $C_V = 24{,}94\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{molK}}$.

1.1 Herleitung

In einem Festkörper sind die Atome in Gitterstrukturen angeordnet und können um einen festen Punkt oszillieren. Laut klassischer Thermodynamik lässt sich die gemittelte innere Energie eines Stoffes $\langle u\rangle$ ausdrücken durch die gemittelte kinetische und potentielle Energie des gesamten Teilchenverbunds.

$$\langle u\rangle = \langle E_{kin}\rangle + \langle E_{pot}\rangle \tag{1}$$

Die Oszillation der Teilchen lässt sich als einfacher harmonischer Oszillator beschreiben. Das bedeutet, dass die mittlere kinetische und potentielle Energie gleich sind.

$$\langle E_{kin}\rangle = \langle E_{pot}\rangle \tag{2}$$

Damit folgt aus Gl.1

$$\langle u\rangle = 2\langle E_{kin}\rangle \quad . \tag{3}$$

Laut Äquipartitionstheorem der statistischen Thermodynamik ist die gemittelte kinetische Energie eines Atoms

$$\langle E_{kin}\rangle = \frac{1}{2}\mathrm{k}T \quad . \tag{4}$$

Aus Gl.1 folgt jetzt

$$\langle u\rangle = 2\langle E_{kin}\rangle = \mathrm{k}T \quad (\mathrm{k} = \text{Boltzmann Konstante}). \tag{5}$$

Ein Mol eines Stoffes besteht aus $\mathrm{N}_A \approx 6{,}022 \times 10^{23}\,\frac{1}{\mathrm{mol}}$[2] Atomen. Außerdem besitzt jedes Atom laut klassischer Theorie drei Freiheitsgrade in der Bewegung. Deshalb gilt für die gesamte innere Energie eines Stoffes pro Mol:

$$\langle U\rangle = 3\mathrm{N}_A\mathrm{k}T = 3\mathrm{R}T. \tag{6}$$

Wegen

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V \tag{7}$$

gilt somit:

$$C_V = 3\mathrm{R}. \tag{8}$$

1.2 Quantenmechanische Betrachtung

Experimentell stellt sich heraus, dass bei sehr niedrigen Temperaturen C_V deutlich kleiner als 3R wird. Dies widerspricht also deutlich den klassischen Voraussagen. Tatsächlich kann ein quantenmechanischer Oszillator nur Energien der Größe

$$\Delta u = n\hbar\omega \tag{9}$$

aufnehmen oder abgeben. Die mittlere Energie eines quantenmechanischen Oszillators ist gegeben durch

$$\langle U_{\mathrm{qu}}\rangle = \frac{3\hbar\omega N_{\mathrm{A}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{\mathrm{k}T}} - 1}. \tag{10}$$

Für große Temperaturen ($T \to \infty$) nähert sich dieser Wert dem klassischen $\langle U_{qu}\rangle \approx 3\mathrm{R}T$.

[1] http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r, Zugriff: 05.12.2012
[2] http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?na, Zugriff: 05.12.2012

2 Versuchsaufbau und Durchführung

Für Graphit, Blei und Kupfer wird die spezifische Wärmekapazität c_k bei konstantem Druck bestimmt. Die Wärmekapazität bei konstantem Druck lässt sich durch

$$C_P - C_V = 9\alpha^2 \kappa V_0 T \tag{11}$$

(α = linearer Ausdehnungskoeffizient , κ = Kompressionsmodul, V_0 = Molvolumen) in die Wärmekapazität bei konstantem Volumen umrechnen.

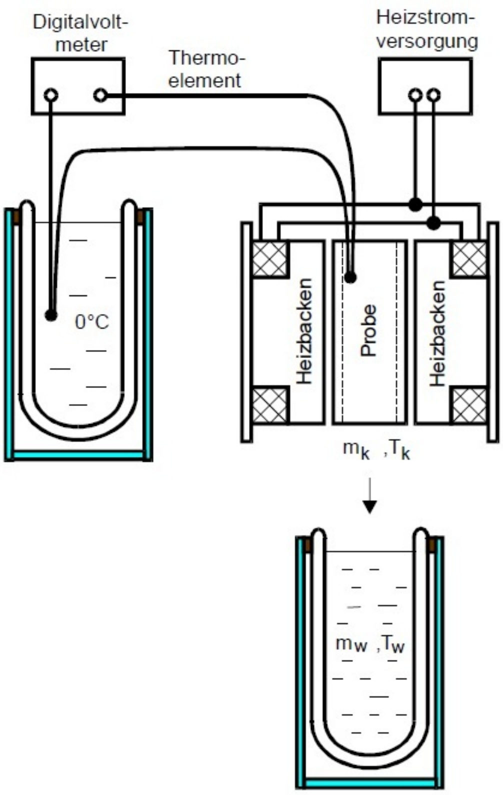

Abbildung 1: Schematischer Versuchsaufbau. [1]

Die Probe der Masse m_k wird erhitzt und in einem mit Wasser gefüllten Behälter gehalten, bis sich die Temperatur der Probe und des Wassers angeglichen haben (T_m). Die Temperaturen des Wassers T_w und der Materialprobe T_k werden zuvor mit einem Thermoelement gemessen. Im Gültigkeitsbereich von $0 < \mathrm{T} < 100$°C lässt sich die Temperatur T in °C über folgende Formel aus der Spannung U_t in mV berechnen:

$$T = 25{,}157 U_t - 0{,}19 U_t^2. \tag{12}$$

Die Wärmekapazität der Probe c_k kann dann über

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w)}{m_k (T_k - T_m)} \tag{13}$$

bestimmt werden. Dabei ist c_g die spezifische Wärmekapazität des mit Wasser gefüllten Gefäßes. Diese wird bestimmt, indem das Gefäß mit raumtemperiertem Wasser gefüllt wird. Etwa die Hälfe dieses Wassers wird nun außerhalb des Gefäßes erhitzt und anschließend wieder zur anderen Hälfte des Wassers im Gefäß gegeben. Die sich nun einstellende Temperatur T_{2m} wird gemessen. Das für die Bestimmung von c_k benötigte Produkt $c_g m_g$ ergibt sich dann aus

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T_{2m}) - c_w m_x (T_{2m} - T_x)}{(T_{2m} - T_x)}. \tag{14}$$

(T_y = Temperatur des erhitzen Wassers, T_k = Temperatur des kalten Wassers,
m_y = Masse des warmen Wassers, m_x = Masse des kalten Wassers, $c_w = 4{,}18\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g\,K}}$ bei ca. 40°C [1])

3 Beobachtung

Als erstes wurde der Versuch zur Bestimmung der Masse und Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes durchgeführt. Es wurden dann folgende Messwerte genommen, wobei die Temperatur T mit Hilfe von Gleichung (12) aus der Temperaturspannung U_t des Thermoelements errechnet wurde (s. Tab. 1).

	Masse m in g	U_t in mV	T in °C
kaltes Wasser	115,77	0,88	21,99
heißes Wasser	103,11	4,13	100,66
gemischtes Wasser	218,88	2,16	53,45

Tabelle 1: Messwerte zur Bestimmung der Gefäßwerte

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Blei wurden drei Messungen durchgeführt (s. Tab. 2). Für Kupfer und Graphit nur jeweils eine.

Tabelle 2: Messwerte zur Bestimmung der Wärmekapazität

Material	m_k/g	U_{tk}/mV	T_k/°C	m_w/g	U_{tw}/mV	T_w/°C	U_{tm}/mV	T_m/°C
Blei	716,19	3,50	85,72	202,16	1,00	24,97	1,36	33,86
	716,19	3,70	90,48	206,96	0,90	22,49	1,22	30,41
	716,19	3,80	92,85	206,54	0,90	22,49	1,24	30,90
Kupfer	318,18	3,70	90,48	255,40	0,88	21,99	1,19	29,67
Graphit	135,88	3,85	94,04	205,00	0,88	21,99	1,26	31,40

4 Auswertung

4.1 Mittelwert und Fehlerrechnung

Der Mittelwert $\overline{x}$ aus n Stichproben x_i ergibt sich aus

$$\overline{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_\mathrm{i}. \tag{15}$$

Der aus der Standardabweichung resultierende Fehler des Mittelwertes ergibt sich nach

$$\sigma_{\overline{x}} = \frac{1}{\sqrt{n}}\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_\mathrm{i}-\overline{x})^2} \tag{16}$$

und der relative Fehler ist somit

$$r_x = \frac{\sigma_{\overline{x}}}{\overline{x}}. \tag{17}$$

4.2 Dewargefäßkostante

Mit Hilfe der Gleichung (14) kann man die spezifische Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes errechnen. Sie beträgt

$$c_g m_g = 162{,}75\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}.$$

Material	M in $\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$	α in $10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$	κ in $10^9\mathrm{N/m}^2$	ρ in $\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^3}$	V_0 in $\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{mol}}$
Blei	207,2	29,0	42	11,35	$18{,}2556 \cdot 10^{-6}$
Kupfer	63,5	16,8	136	8,96	$7,087 \cdot 10^{-6}$
Graphit	12,0	8	33	2,25	$5,333 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3: physikalische Eigenschaften der benutzten Stoffe, mit $V_0 = \frac{M}{\rho}$, [1]

4.3 Blei

Für die spezifischen Wärmekapazitäten für Blei erhält man nach (13) die drei Werte:

$$c_{\mathrm{Blei1}} = 0{,}241\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g\,K}}$$
$$c_{\mathrm{Blei2}} = 0{,}189\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g\,K}}$$
$$c_{\mathrm{Blei3}} = 0{,}195\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g\,K}}$$

Daraus ergibt sich nach (15) der Mittelwert, mit (16) der Fehler des Mittelwerts und mit (17) der relative Fehler zu:

$$\overline{c_{\mathrm{Blei}}} = 0{,}208\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g\,K}}$$
$$\sigma_{\overline{c_{\mathrm{Blei}}}} = 0,017$$
$$r_{c_{Blei}} = 7{,}94\,\%$$

Der Literaturwert der spezifischen Wärmekapazität von Blei[3] liegt bei $0{,}127\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g\,K}}$. Aus den Messergebnissen ergibt sich für die Atomwärme von Blei bei konstantem Druck mit den Werten aus Tabelle 3

$$C_{\mathrm{p}} = M \cdot \overline{c_{\mathrm{Blei}}} = 207{,}2\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} \cdot 0{,}208\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g\,K}} = 43{,}182\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}.$$

Der relative Fehler ist der selbe wie bei der spezifischen Wärmekapazität, womit sich ein Fehler von

$$\sigma_{C_P} = 3{,}429\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}$$

ergibt.

Um nun auf die Molwärme bei konstantem Volumen C_V zu kommen und den mit der Aussage des Dulong-Petitschen Gesetzes zu vergleichen, verwendet man den Zusammenhang (11) und die Werte aus Tabelle 3 und formt ihn nach C_V um. Hieraus ergibt sich dann für Blei der Wert

$$C_{\mathrm{V}} = 41{,}412\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}.$$

[3] http://www.wolframalpha.com/input/?i=lead+specific+heat+capacity, Zugriff: 28.11.2012

Nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung ergibt sich für den Fehler von C_V:

$$\sigma_{C_V} = \sqrt{\left(\frac{d}{dC_P}(C_P - 9\alpha^2 k V_0 T)\right)^2 \cdot \sigma_{C_P}^2}$$
$$\sigma_{C_V} = \sigma_{C_P}$$
$$= 3{,}429\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}$$

4.4 Kupfer

Für Kupfer ist nach (13) die spezifische Wärmekapazität

$$c_{\text{Kupfer}} = 0{,}488\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g\,K}}$$

und somit

$$C_{\mathrm{p}} = M_{\text{Kupfer}} \cdot c_{\text{Kupfer}} = 30{,}996\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}.$$

Aus (11) ergibt sich nun:

$$C_{\mathrm{V}} = 30{,}255\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}.$$

Der Literaturwert für die spezifische Wärmekapazität beträgt $0{,}3844\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g\,K}}$[4].

4.5 Graphit

Für Graphit mit

$$c_{\text{Graphit}} = 1{,}127\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g\,K}}$$

ergibt sich durch analoge Rechnung

$$C_{\mathrm{P}} = M_{\text{Graphit}} \cdot c_{\text{Graphit}} = 13{,}520\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}$$

und

$$C_{\mathrm{V}} = 13{,}489\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}.$$

Die Literaturwerte für die spezifische Wärmekapazität von Graphit(Kohlenstoff) liegt bei $0{,}71\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g\,K}}$[5].

4.6 Diskussion

Unsere Ergebnisse für die spezifischen Wärmekapazitäten weichen recht stark von den eigentlichen Literaturwerten ab. Dies ist wohl auf einige systematische Fehler in der Messung zurückzuführen. Einerseits verändert sich ständig die Masse des Wassers im Dewar-Gefäß, andererseits ist die Messung der Temperatur relativ ungenau, da sich der Probekörper extrem schnell abkühlt und ein genaues Ablesen der Spannung schwierig ist. Außerdem wird vernachlässigt, dass durch die Öffnung des Dewar-Gefäßes Wärme verloren geht. Weiterhin war die Temperatur in dem Wasser nicht homogen verteilt, wodurch die Temperaturmessung weiter verfälscht wurde. Der Wert für $C_V = 3R = 24{,}943\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}$[6], wie er vom Dulong-Petitschen Gesetz berechnet wird, stimmt mit keinem der gemessenen Werte überein (s. Tabelle 4). Besonders stark weicht die Messung von Graphit vom erwarteten Wert ab. Dies wird unter anderem daran liegen, dass das Dulong-Petitsche Gesetz für Stoffe mit geringem Atomgewicht erst ab höheren Temperaturen gilt.

[4] http://www.wolframalpha.com/input/?i=copper+specific+heat+capacity , Zugriff: 28.11.2012
[5] http://www.wolframalpha.com/input/?i=carbon+specific+heat+capacity, Zugriff: 28.11.2012
[6]http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r, Zugriff: 02.01.2013

Tabelle 4: C_V-Werte und Abweichung zu $3R$

	C_V in $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}$	Abweichung zu $3R$ in %
Blei	41,412	39,8
Graphit	13,489	84,9
Kupfer	30,255	17,6

5 Quellen

- [1]Skript zum Versuch 201 des physikalischen Anfängerpraktikums an der TU Dortmund zu finden unter:

http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V201.pdf (Stand 05.12.2012)