

Versuch 201

Das Dulong-Petitsche Gesetz

1. Januar 1970

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
2.1 Wärmekapazität	3
2.2 Gesetz von Dulong-Petit	3
2.3 Quantenmechanische Betrachtung	4
2.4 Bestimmung der Wärmekapazität	4
3 Durchführung und Aufbau	5
4 Auswertung	6
4.1 Spezifische Wärmekapazität der Kalorimeter	6
4.2 Wärmekapazität von Blei	6
4.3 Wärmekapazität von Kupfer	8
4.4 Wärmekapazität von Graphit	8
4.5 Molwärmebestimmung	9
5 Diskussion	10
6 Korrekturverzeichnis	11
Literatur	11

1 Zielsetzung

Die experimentelle Überprüfung der Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes, sowie der Vergleich mit der Quantenmechanik sind die Ziele dieses Versuches.

2 Theorie

2.1 Wärmekapazität

Verändert sich die Temperatur eines Körpers um ΔT , ohne geleistete Arbeit, nimmt dieser die Wärmemenge

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

auf. m ist hierbei die Masse des Körpers und c die Wärmekapazität.

Die Wärmekapazität kann mit der Masse normiert werden. Es folgt die Atom- oder Molwärme C , die angibt, welche Wärmemenge dQ ein Grammatom des jeweiligen Stoffes um die Temperatur dT verändert. Wichtig ist hierbei welche Größe konstant bleibt.

Wird das Volumen des Körpers konstant gehalten folgt mit Gleichung 1

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V . \quad (2)$$

Mit der getroffenen Annahme des konstanten Volumens kann der erste Hauptsatz der Thermodynamik [1]

$$dU = dQ + dA = dQ - pdV = dQ - 0 \quad (3)$$

eingesetzt werden;

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V . \quad (4)$$

2.2 Gesetz von Dulong-Petit

Die grundlegende Annahme des Dulong-Petitschen Gesetzes ist die Unabhängigkeit der Atomwärme von den chemischen Eigenschaften des Stoffes. Jedoch nur wenn im festen Aggregatzustand das Volumen konstant ist, gilt

$$|C_V| = 3R \quad (5)$$

mit der allgemeinen Gaskonstanten [1]

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} . \quad (6)$$

Die Herleitung erfolgt über die Mittelung der kinetischen und potentiellen Energie der Atome, unter besonderer Betrachtung der Freiheitsgrade. Mit Hilfe des eindimensionalen harmonischen Oszillators folgt die gemittelte innere Energie als

$$\langle u \rangle = 2 \langle E_{\text{kin}} \rangle . \quad (7)$$

Mit dem Äquipartitionstheorem

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} kT, \quad (8)$$

nachdem ein Atom pro Freiheitsgrad die oben gegebene gemittelte Energie besitzt, wenn es im thermischen Gleichgewicht mit der absoluten Temperatur T und der Umgebung ist. Wird dies auf ein Mol und 3 Bewegungsfreiheitsgrade erweitert folgt Gleichung (5).

2.3 Quantenmechanische Betrachtung

Für hohe Temperaturen stimmt das oben gezeigte Dulong-Petit Gesetz mit den experimentell festgestellten Werten überein. Für tiefe Temperaturen stimmen Theorie und Experiment nicht mehr überein. Dies liegt an der Quantelung der Energie, sodass die Energien der schwingenden Atome nicht kontinuierlich verändert werden können. Die diskrete Teilung führt zum Abstand

$$\Delta u = n\hbar\omega \quad (9)$$

der Energieniveaus. \hbar ist das Planksche Wirkungsquantum und $n \in \mathbb{N}$. Die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Niveaus sind durch die Boltzmann-Verteilung gegeben. Die Herleitung nach [1] führt zu

$$\langle U_{\text{qu}} \rangle = 3N_{\text{L}} \langle u_{\text{qu}} \rangle = 3N_{\text{L}} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (10)$$

$N_{\text{L}} = 6,02 \cdot 10^{23} / \text{mol}$ ist die Loschmidtsche Zahl, [1]. Für hohe Temperaturen nähert sich dieser Ausdruck an

$$\langle U_{\text{kl}} \rangle = 3RT \quad (11)$$

an, somit auch an Gleichung (5).

2.4 Bestimmung der Wärmekapazität

Im Experiment ist es einfacher den Druck statt des Volumens konstant zu halten. Wichtig ist jetzt der Zusammenhang zwischen den Wärmekapazitäten bei konstantem Druck oder Volumen

$$C_p - C_v = 9\alpha^2 \kappa V_0 T. \quad (12)$$

Dabei ist C_p der experimentell bestimmte Wert und C_v der Theoriewert, entweder nach Dulong-Petit oder der Quantenmechanik. Mit dieser Voraussetzung kann die spezifische Wärmekapazität mit einem Mischungskalorimeter bestimmt werden. Betrachtet werden jetzt nur noch Wärmemengen Q_i . Die Bedeutungen der Indizes und Variablen sind am Ende des Kapitels aufgeführt.

$$Q_1 = c_k m_k (T_k - T_m) \quad (13)$$

ist die Wärmemenge die ein Körper k abgibt, wenn er von der Temperatur T_k auf T_m abkühlt. Geschieht dies in einem wassergefüllten Kalorimeter, wird die Wärmemenge

$$Q_2 = (c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w) \quad (14)$$

aufgenommen. Mit der Annahme eines abgeschlossenen Systems kann $Q_1 = Q_2$ gesetzt werden. Es folgt

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w)}{m_k(T_k - T_m)} . \quad (15)$$

Zur Bestimmung von $c_g m_g$ wird als Körper Wasser genommen. Analog zur Rechnung oben folgt

$$c_g m_g = \frac{c_w m_h(T_h - T_m) - c_w m_c(T_m - T_c)}{(T_m - T_c)} . \quad (16)$$

Wert:	Q = Wärmemenge
	c = Wärmekapazität
	m = Masse
	T = Temperatur
Index:	k = Körper
	w = Wasser im Kalorimeter
	g = Kalorimeter
	m = Mischtemperatur im Kalorimeter
	h = heiße Wassermenge
	c = kalte Wassermenge

3 Durchführung und Aufbau

Zuerst wird die Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmt. Dafür werden zwei ungefähr gleichschwere Wassermengen genommen. Es wird Leitungswasser, kein destilliertes Wasser wie in der Anleitung [1] beschrieben, verwendet. Eine Wassermenge wird auf 80 °C erhitzt, die andere ins Kalorimeter gefüllt. Die Temperatur dieser wird vor dem Mischen bestimmt. Nach dem Hinzufügen des erhitzten Wassers wird auf eine konstante Temperatur gewartet, die über ein digitales Thermometer verwendet wird.

Die unterschiedlichen Proben werden in einem Wasserbad erwärmt, bis dieses ebenfalls eine Temperatur von 80 °C hat. Dann werden sie in das mit Wasser gefüllte Kalorimeter gehängt. Auch hier wird die konstante Mischtemperatur verwendet. Das wird für Blei, Kupfer und Graphit je dreimal durchgeführt.

4 Auswertung

4.1 Spezifische Wärmekapazität der Kalorimeter

Die Messungen für die Wärmekapazitäten c_{Kal} werden mit 2 unterschiedlichen Kalorimetern durchgeführt¹. Für die weiteren Rechnungen werden die folgenden $c_g m_g$ - Werte benutzt. Mit Formel (16) und den Werten aus Tabelle 1 ergeben sich die Werte für $c_g m_g$ zu

$$\begin{aligned}c_{g,1} m_{g,1} &= 1,56 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \\c_{g,2} m_{g,2} &= 1,72 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} .\end{aligned}$$

Daraus resultieren die Werte für die Wärmekapazitäten der Kalorimeter

$$\begin{aligned}c_{k,1} &= 6,598 \frac{\text{J}}{\text{g K}} \\c_{k,2} &= 6,868 \frac{\text{J}}{\text{g K}} .\end{aligned}$$

Tabelle 1: Werte der Kalorimeter.

Kalorimeter	T_h [K]	T_c [K]	T_m [K]	m_h [g]	m_c [g]
1	363,15	293,45	324,25	482,76	236,54
2	356,65	293,65	321,55	524,69	249,83

4.2 Wärmekapazität von Blei

Die Messung wird jeweils drei Mal durchgeführt. Der Literaturwert von Blei beträgt $c_{\text{B,lit}} = 0,129 \text{ J}/(\text{g K})$ [3]. Die Werte für c_k ergeben sich nach Formel (15) und den Messwerte aus Tabelle 2.

$$\begin{aligned}c_{k,1} &= 0,176 \frac{\text{J}}{\text{g K}} \\c_{k,2} &= 0,139 \frac{\text{J}}{\text{g K}} \\c_{k,3} &= 0,354 \frac{\text{J}}{\text{g K}}\end{aligned}$$

Der Fehler des Mittelwerts für die Wärmekapazität von Blei wurde gemäß der Formel

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x})^2} \quad (17)$$

¹Die spezifische Wärmekapazität c_w von Wasser wird hier zu $4,182 \text{ J}/(\text{g K})$ gewählt[2]

berechnet. Genauso berechnen sich auch später die Fehler für Kupfer und Graphit.

$$c_{\text{k, Blei}} = (0,223 \pm 0,217) \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

Tabelle 2: Messwerte für Blei.

Messung	$m_{\text{kal.}}$ [g]	$m_{\text{körper}}$ [g]	$T_{\text{heiß}}$ [K]	T_{kalt} [K]	T_{misch} [K]
1	663,38	542,32	358,15	295,75	296,65
2	663,38	-	356,15	294,65	295,35
3	667,19	-	354,15	294,85	296,55

4.3 Wärmekapazität von Kupfer

Auch hier werden die Messungen drei Mal durchgeführt. Die Werte für c_k für Kupfer ergibt sich aus Formel (15) und den Messwerten aus Tabelle 3 zu

$$c_{k,1} = 0,372 \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

$$c_{k,2} = 0,911 \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

$$c_{k,3} = 1,682 \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

Der Literaturwert für Kupfer liegt bei $c_{\text{Kupfer, lit}} = 0,382 \text{ J}/(\text{g K})$ [3].

Der Mittelwert und -fehler für die Kupfermessung ergibt sich wieder zu

$$c_{k,\text{Kupfer}} = (0,988 \pm 0,551) \frac{\text{J}}{\text{g K}} .$$

Tabelle 3: Messwerte für Kupfer.

Messung	$m_{\text{kal.}}$ [g]	$m_{\text{körper}}$ [g]	$T_{\text{heiß}}$ [K]	T_{kalt} [K]	T_{misch} [K]
1	604,04	237,63	353,25	313,05	313,55
2	652,72	-	354,15	294,55	296,45
3	652,72	-	358,15	295,35	298,95

4.4 Wärmekapazität von Graphit

Die Messungen werden wieder drei Mal durchgeführt und mit Formel (15) und den Messwerten aus Tabelle 4 ergeben sich die folgenden Werte für c_k

$$c_{k,1} = 0,451 \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

$$c_{k,2} = 0,559 \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

$$c_{k,3} = 5,587 \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

Der Literaturwert für Graphit liegt bei $c_{\text{G,lit}} = 0,715 \text{ J}/(\text{g K})$ [3]. Der Mittelwert und die prozentuale Abweichung der Graphitmessung ergeben sich zu

$$c_{k,\text{Graphit}} = (2,199 \pm 0,861) \frac{\text{J}}{\text{g K}} .$$

Tabelle 4: Messwerte für Graphit.

Messung	$m_{\text{kal.}}$ [g]	$m_{\text{körper}}$ [g]	$T_{\text{heiß}}$ [K]	T_{kalt} [K]	T_{misch} [K]
1	656,36	105,21	353,45	295,75	296,15
2	597,54	-	354,65	294,15	294,65
3	597,54	-	356,55	294,15	298,95

4.5 Molwärmebestimmung

Die Wärmekapazität C eines Stoffes lässt sich mit Formel (12) berechnen. Die Umformung nach C_V resultiert in

$$C_V = C_p - 9\alpha^2 \kappa V_0 T. \quad (18)$$

Nun kann C_p durch $c_k \cdot M$ ersetzt und das Molvolumen V_0 durch M / ρ ersetzt werden. Durch einsetzen der Werte α , κ , M und ρ aus der Tabelle in der Versuchsanleitung[1] und den restlichen Werten aus geeigneten Tabellen in

$$C_V = c_k M - 9\alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} \cdot T_m, \quad (19)$$

folgen die Werte für C_V . Damit ergeben sich für die Werte und die Abweichungen zum Literaturwert von $3R$ für Blei, Kupfer und Graphit. Nur c_k fehlerbehaftet ist, also berechnet sich der Fehler gemäß

$$\Delta C_V = \sqrt{\left(\frac{\partial C_V}{\partial c_k} \Delta c_k\right)^2} = M \cdot \Delta c_k. \quad (20)$$

Tabelle 5: Werte der Molwärme. C_V in [J/(mol K)].

$C_{V, \text{Blei}} \pm \text{Fehler}$	$C_{V, \text{Kupfer}} \pm \text{Fehler}$	$C_{V, \text{Graphit}} \pm \text{Fehler}$
44.55 ± 3.12	61.99 ± 4.39	26.36 ± 2.98

5 Diskussion

Bezüglich der Wärmekapazitäten lässt sich sagen, dass die Messungen, bis auf die von Blei, ziemlich fehlerbehaftet sind, wie es auch aus den Messergebnissen ausgelesen werden kann. Die Bestimmung der Kalorimeter weißt zudem diverse Fehlerquellen auf. Zum einen kann die Temperatur nur mit einem Thermometer endlich genau bestimmt werden und zum anderen sind alle benutzten Gefäße nicht vollständig thermisch abgedichtet, sodass es zu dissipativen Verlusten kommt. Dies wird nochmals durch die Abweichungen der beiden Kalorimeterwerte zueinander unterstrichen. Einen analogen Argumentationsgang kann für die Wärmekapazitäten der verschiedenen Stoffe verwendet werden. Zusätzlich ist die Messung der Innentemperatur der Stoffe ein Problem, da nur die Temperatur des den Stoff umgebenden Wassers gemessen werden kann. Da die Materialien alle unterschiedlich gut Wärme speichern können, geben manche Stoffe die Wärme besser ab und manche schlechter.

Tabelle 6: Wärmeleitfähigkeit λ der Messproben[4].

Material	λ / [W/(m K)]
Blei	35
Graphit	140
Kupfer	380

Umso größer λ desto größer ist der „Wärmeübertrag“ pro Zeitintervall. Das heißt, umso besser sich die Atome in einem Material bewegen können, desto größer ist die Wärmeabgabe. Kupfer überträgt Wärme sehr gut und Blei eher schlechter. Deswegen kann die gemessene Wassertemperatur nicht sinnvoll benutzt werden, um die Innentemperatur der Materialien zu bestimmen [4].

6 Korrekturverzeichnis

- Rechtschreibfehler
- Bestimmung der richtigen Werte für $c_g m_g$
- Quellenangaben richtig eingebunden
- Tabellenlayout angepasst
- Fehlerformeln geschrieben

Literatur

- [1] *Anleitung zu v201: Das Dulong-Petitsche Gesetz*. URL: <http://129.217.224.2/HOME PAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V201.pdf> (besucht am 05.10.2017).
- [2] *Spezifische Wärmekapazität*. URL: https://de.wikipedia.org/wiki/Spezifische_W%C3%A4rmekapazit%C3%A4t (besucht am 10.01.2018).
- [3] *Tabellensammlung Chemie/ spezifische Wärmekapazitäten*. URL: https://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung_Chemie/_spezifische_W%C3%A4rmekapazit%C3%A4ten (besucht am 27.12.2017).
- [4] *Wärmeleitfähigkeit - Metalle*. URL: https://www.schweizer-fn.de/stoff/wleit_metall/wleit_metall.php (besucht am 31.12.2017).