

V201

Das Dulong-Petitsche Gesetz

Jan Lukas Schubert
jan-lukas.schubert@tu-dortmund.de

Jan Lukas Späh
janlukas.spaeh@tu-dortmund.de

Durchführung: 16.01.18

Abgabe: 23.01.18

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Ziel	3
2	Theorie	3
2.1	Der Begriff der Wärmekapazität	3
2.2	Beschreibung eines Festkörpers in der klassischen Physik	4
2.3	Quantenmechanische Betrachtung eines Festkörpers	5
2.4	Beschreibung der für die Auswertung notwendigen Zusammenhänge	5
3	Durchführung	6
4	Auswertung	8
4.1	Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters	8
4.2	Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten verschiedener Stoffe . . .	8
4.3	Bestimmung der Molwärmen der Stoffe	10
5	Diskussion	11
	Literatur	12

1 Ziel

In diesem Versuch soll untersucht werden, ob die klassische Beschreibung der Gitterschwingungen in einem Festkörper und die daraus resultierende Vorhersage der molaren Wärmekapazität ausreicht oder ob hierfür eine quantenmechanische Betrachtung notwendig ist. Die Messung der molaren Wärmekapazitäten geschieht mit dem Messverfahren der Mischungskalometrie.

2 Theorie

2.1 Der Begriff der Wärmekapazität

Wird die Temperatur eines Körpers um ΔT erhöht, ohne dass Arbeit geleistet wird, so wird ihm die Wärmemenge ΔQ hinzugefügt. Dies kann durch die Gleichung

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

ausgedrückt werden. Dabei ist m die Masse des Körpers. Die Proportionalitätskonstante c wird dabei als spezifische Wärmekapazität bezeichnet und wird dem Material, aus dem der Körper besteht, zugeordnet.

Es ist auch möglich, die molare Wärmekapazität zu definieren. Dann lautet die Beziehung zwischen Wärmemenge und Temperaturänderung

$$\Delta Q = nC_m\Delta T \quad (2)$$

mit der Stoffmenge n und der molaren Wärmekapazität C_m .

Es ist wichtig, unter welchen Bedingungen die Wärme dem Körper zugeführt wird. Bei der spezifischen Wärmekapazität lässt sich zwischen Prozessen unterscheiden, die bei konstantem Volumen oder konstantem Druck ablaufen. Bei ersterem gilt dann für die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V. \quad (3)$$

In diesem Versuch werden grundsätzlich nur Festkörper untersucht. Diese bestehen aus Atomen oder Molekülen, die über Ruhelagen auf ihren Gitterplätzen verfügen und rückwirkenden Kräften ausgesetzt sind, falls sie aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt werden. Deswegen können sie im Modell als N gekoppelte harmonische Oszillatoren mit Schwingungsmöglichkeiten in allen drei Raumdimensionen beschrieben werden.

Wird bei der Messung mit konstantem Druck, statt mit konstantem Volumen gearbeitet, so muss der Zusammenhang

$$C_V = C_P - 9\alpha^2 K V_0 T \quad (4)$$

$$= c_k M - 9\alpha^2 K \frac{M}{\rho} T_m \quad (5)$$

berücksichtigt werden. Dabei ist M die molare Masse, α ein linearer Ausdehnungskoeffizient, K das Kompressionsmodul, ρ die Dichte der Probe und T_m die Mischtemperatur. C_p bezeichnet die bei konstantem Druck ermittelte spezifische Wärme des Probekörpers und V_0 das Molvolumen.

2.2 Beschreibung eines Festkörpers in der klassischen Physik

In der klassischen Physik, also ohne Betrachtung relativistischer und quantenmechanischer Effekte, ist die Hamiltonfunktion mit der Energie eines harmonischen Oszillators identisch. Die Gesamtenergie kann für das vorliegende Modell ausgedrückt werden als

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{r}_i^2 \right). \quad (6)$$

Dabei ist \mathbf{p}_i der klassische Impuls des i -ten Teilchens, m bezeichnet seine Masse, ω die Kreisfrequenz der harmonischen Schwingung und \mathbf{r}_i den Ortsvektor des i -ten Teilchens im dreidimensionalen Raum. Der erste Term ist die klassische kinetische Energie und der zweite Term ist die potenzielle Energie. Die Energie des gesamten Systems lässt sich durch Summation über alle n Gitterplätze erhalten.

Zur weiteren Berechnung wird der Gleichverteilungssatz, auch Äquipartitionstheorem, zur Hilfe genommen. Dieses besagt, dass der Mittelwert jedes in Ort oder Impuls quadratischen Terms in der Hamiltonfunktion $k_B T/2$ beträgt. Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur des Systems. Das bedeutet insbesondere, dass die mittlere Energie gleich über alle Freiheitsgrade verteilt ist, sollten alle Terme der Hamiltonfunktion quadratisch in Ort und Impuls eingehen. Einzelheiten zu diesem Satz und sein Beweis können in [1] nachgelesen werden.

Wird nun die Energie auch mit der inneren Energie identifiziert (vergleiche dazu [2]), folgt aus dem Gleichverteilungssatz und Gleichung (6) direkt für die innere Energie des Systems

$$U = 3Nk_B T. \quad (7)$$

Nach Gleichung (3) folgt sofort für die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_V = 3Nk_B. \quad (8)$$

Es gilt nach [2] auch $R = N_A k_B$ mit der universellen Gaskonstante R und der Avogadro-Konstante N_A , sodass für die molare Wärmekapazität

$$C_m = 3R \quad (9)$$

folgt. Wird das modellierte System mit dem Festkörper identifiziert, so lässt sich das Dulong-Petitsche Gesetz formulieren:

Die Molare Wärmekapazität eines Festkörpers beträgt $3R$. Insbesondere ist dieser Wert unabhängig von der Temperatur und allgemein konstant.

2.3 Quantenmechanische Betrachtung eines Festkörpers

In der Quantenmechanik ist die Energie des harmonischen Oszillators quantisiert. Schwingt er mit der Kreisfrequenz ω , so kann sich seine Gesamtenergie nur in Paketen der Größe

$$\Delta E = n\hbar\omega \quad (10)$$

ändern, wobei n eine natürliche Zahl und $\hbar = h/2\pi$ das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum mit dem Planckschen Wirkungsquantum h ist. Daraus folgt, dass die zeitlich gemittelte Energie der harmonischen Oszillatoren im Festkörper anders als in der klassischen Theorie von der Temperatur T abhängt. Wird angenommen, dass die Verteilung der Energien der Teilchen im Festkörper Boltzmann-verteilt ist, ergibt sich für das zeitliche Mittel der inneren Energie der Oszillatoren

$$\langle u_{\text{qu}} \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/K_{\text{B}}T) - 1}. \quad (11)$$

Die mittlere Energie eines Festkörpers pro Mol ergibt sich dann zu

$$\langle u_{\text{qu}} \rangle = \frac{3N_{\text{A}}\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/K_{\text{B}}T) - 1} \quad (12)$$

Die mittlere Energie ist somit eine Funktion der Temperatur. Im Grenzwert sehr hoher Temperaturen ergibt sich jedoch durch Taylorreihenentwicklung der obigen Gleichung die Gleichheit mit dem klassischen Ergebnis $3RT$ (siehe (8)).

Abschließend lässt sich formulieren, dass das Dulong-Petitsche Gesetz als Grenzfall des quantenmechanischen Modells die molare Wärmekapazität von Festkörpern für hohe Temperaturen zuverlässig vorhersagt. Dies ist gleichbedeutend damit, dass die quantenmechanischen Oszillatoren genügend Energie besitzen, um viele ihrer Zustände zu durchlaufen. Für tiefe Temperaturen versagt es jedoch. Die molare Wärmekapazität geht dann sogar gegen null.

2.4 Beschreibung der für die Auswertung notwendigen Zusammenhänge

Zur Auswertung des Versuchs werden einige Formeln benötigt. Diese sollen im Folgenden kurz erklärt werden. Das Messbehältnis ist dabei ein Kalorimeter.

Da die von dem erhitzten Wasser abgegebene Wärmemenge unter der Annahme, dass keine Arbeit verrichtet wird und keine Energie das System verlässt, genau so groß sein muss, wie die von dem kalten Wasser und den Wänden des Kalorimeters aufgenommene Wärmemenge, lässt sich schreiben:

$$(c_{\text{w}}m_{\text{x}} + c_{\text{g}}m_{\text{g}})(T_{\text{m}} - T_{\text{x}}) = c_{\text{w}}m_{\text{y}}(T_{\text{y}} - T_{\text{m}}). \quad (13)$$

Dabei ist c_{w} die spezifische Wärmekapazität des Wassers, m_{x} die Masse des Wassers im Kalorimeter, T_{x} die Temperatur des Wassers im Kalorimeter, m_{y} die Masse des im

Becherglas zu erhitzenden Wassers, T_y die zugehörige Temperatur und T_m die Mischtemperatur im Kalorimeter nach dem Mischen. $c_g m_g$ ist die Wärmekapazität des Kalorimeters und c_w ist die spezifische Wärmekapazität von Wasser. Wird diese Formel nach der Wärmekapazität des Kalorimeters umgestellt, so ergibt sich:

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T_m) - c_w m_x (T_m - T_x)}{(T_m - T_x)}. \quad (14)$$

Auch für die spezifischen Wärmekapazitäten der Probekörper lässt sich durch das Gleichsetzen der abgegebenen und der aufgenommenen Wärmemengen eine Beziehung zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazitäten bestimmen:

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

Dabei bezeichnet c_k die spezifische Wärmekapazität des Probekörpers, c_w die spezifische Wärmekapazität von Wasser, m_w die Masse des sich im Kalorimeter befindenden Wassers, T_w dessen Temperatur vor dem Wärmeaustausch und T_m dessen Temperatur nach dem Wärmeaustausch. $c_g m_g$ bezeichnet erneut die Wärmekapazität des Kalorimeters und m_k ist die Masse des Probekörpers.

3 Durchführung

Der grundlegende Versuchsaufbau ist in Abbildung 1 zu sehen.

Der Versuch wird hier ohne Heizbacken und Thermoelement durchgeführt. Messungen von Temperaturen geschehen stets durch ein digitales Thermometer. Das Erwärmen der Proben geschieht in einem mit Wasser gefüllten Becherglas.

Zunächst soll die Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmt werden. Dafür werden ca. 600 ml Wasser in einem Becherglas abgemessen und dessen Masse bestimmt. Anschließend wird dieses Wasser zwischen Kalorimeter und Becherglas aufgeteilt. Die Wassermenge im Becherglas wird erneut durch Wiegen bestimmt. Nun wird das Wasser im Becherglas auf ca. 80°C erhitzt und anschließend mit dem Wasser im Kalorimeter vermischt. Die Mischtemperatur wird gemessen, indem mit einem Thermometer die Temperatur des Wassers beobachtet, und der Messwert aufgenommen wird sobald die Temperatur konstant ist.

Daraufhin sollen von drei verschiedenen Metallen bzw. Legierungen die Wärmekapazitäten experimentell ermittelt werden. Dafür wird der Probekörper in ein Becherglas mit Wasser gehängt und dieses wird auf einer Kochplatte auf eine Temperatur von ca. 80-100°C erhitzt. Um einen möglichst guten Wärmeaustausch zwischen Wasser und Probekörper zu gewährleisten, muss dabei darauf geachtet werden, dass das Wasser den gesamten Probekörper umschließt. Die exakte Temperatur des Wassers im Kalorimeter und im

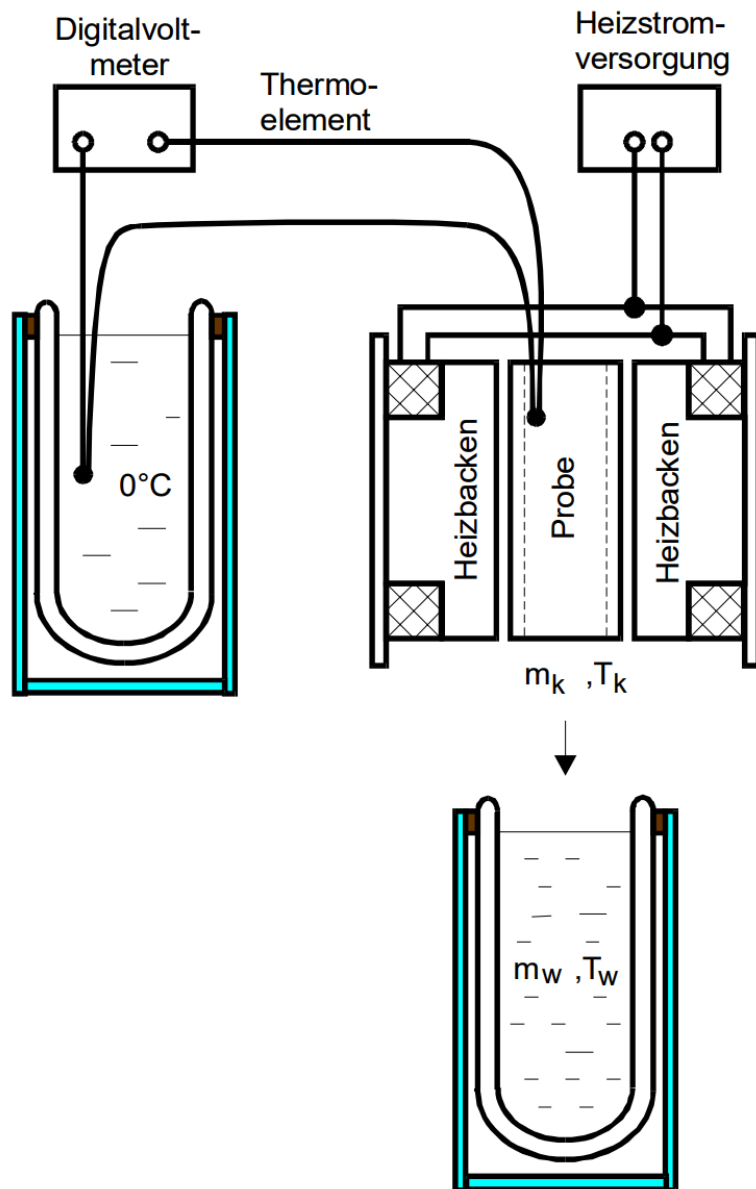


Abbildung 1: Skizze des Versuchsaufbaus [3]

Becherglas werden gemessen. Anschließend wird der Probekörper in das mit kaltem Wasser gefüllte Kalorimeter gehängt. Auch hier muss darauf geachtet werden, dass das Wasser den Probekörper komplett umschließt. Ein kleiner Mischer am Boden des Gefäßes sorgt dabei dafür, dass sich die Wärme im Kalorimeter gleichmäßig verteilt. Auch hier wird die Temperatur gemessen und der Messwert aufgenommen, sobald die Temperatur konstant ist. Daraufhin wird die Messung pro Probekörper zwei mal wiederholt. Stets muss darauf geachtet werden, dass die Probekörper lange genug erhitzt werden, damit die Temperatur des Probekörpers in guter Näherung der gemessenen Temperatur des heißen Wassers entspricht.

Die Messung wird für Blei und zwei andere Metalle bzw. Legierungen durchgeführt.

4 Auswertung

4.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Die gemessenen (und ggf. in passende Einheiten umgerechneten) Werte

$$m_x = 340,77 \text{ g},$$

$$T_x = 294,75 \text{ K},$$

$$m_y = 260,24 \text{ g},$$

$$T_y = 354,15 \text{ K},$$

$$T_m = 319,05 \text{ K},$$

werden in Gleichung (14) eingesetzt. Dabei ist die spezifische Wärmekapazität von Wasser $4,18 \text{ J}/(\text{g K})$ [3]. Die Wärmekapazität des Kalorimeters ergibt sich zu

$$c_g m_g = 146,85 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

4.2 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten verschiedener Stoffe

Die Messwerte für Blei, sowie die zugehörigen nach Gleichung 15 berechneten spezifischen Wärmekapazitäten befinden sich in Tabelle 1. Dabei werden die Temperaturen in Kelvin umgerechnet. Die Masse der Bleiprobe beträgt $m_{\text{Blei}} = 530,75 \text{ g}$. Die verwendete Wassermenge beträgt $m_{\text{w,Blei}} = 593,40 \text{ g}$.

Tabelle 1: Messwerte für die Bleiprobe, sowie daraus berechnete Werte für die spezifische Wärmekapazität von Blei.

	T_w/K	T_k/K	T_m/K	$c_{\text{Blei}}/\frac{\text{J}}{\text{gK}}$
Messung 1	295,65	363,15	297,35	0,128
Messung 2	297,35	372,25	299,05	0,115
Messung 3	299,15	372,05	300,85	0,118

Die spezifische Wärmekapazität wird nun mithilfe der Beziehung

$$\bar{c} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c_i \quad (16)$$

gemittelt. Die empirische Standardabweichung wird durch den folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (c_i - \bar{c})^2}. \quad (17)$$

Damit ergibt sich die spezifische Wärmekapazität von Blei zu

$$c_{\text{Blei}} = (0,120 \pm 0,005) \frac{\text{J}}{\text{gK}}.$$

Der Literaturwert hierzu beträgt $c_{\text{Blei,theo}} = 0,130 \text{ J}/(\text{gK})$ [4]. Die relative Abweichung beträgt also $-7,69\%$.

Für die Aluminium- und Kupferprobe wird analog verfahren. Die Masse der Aluminiumprobe beträgt $m_{\text{Alu}} = 156,23 \text{ g}$ und die verwendete Wassermenge beträgt $m_{\text{w,Alu}} = 600,77 \text{ g}$. Die Werte für Aluminium sind in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 2: Messwerte für die Aluminiumprobe, sowie daraus berechnete Werte für die spezifische Wärmekapazität von Aluminium.

	T_w/K	T_k/K	T_m/K	$c_{\text{Alu}}/\frac{\text{J}}{\text{gK}}$
Messung 1	295,15	366,75	296,65	0,364
Messung 2	298,15	366,95	300,85	0,695
Messung 3	300,95	368,15	304,25	0,879

Der Mittelwert ergibt sich hier ebenfalls nach den Gleichungen (16) und (17) zu

$$c_{\text{Alu}} = (0,65 \pm 0,21) \frac{\text{J}}{\text{gK}}.$$

Der Literaturwert liegt hier bei $c_{\text{Alu,theo}} = 0,92 \text{ J}/(\text{gK})$ [4], sodass sich die relative Abweichung des errechneten Wertes zum Literaturwert zu $-29,35\%$ ergibt.

Tabelle 3: Messwerte für die Kupferprobe, sowie daraus berechnete Werte für die spezifische Wärmekapazität von Kupfer.

	T_w/K	T_k/K	T_m/K	$c_{\text{Kupfer}}/\frac{\text{J}}{\text{gK}}$
Messung 1	295,05	368,05	296,85	0,291
Messung 2	297,15	369,95	298,75	0,259
Messung 3	298,75	372,25	300,55	0,289

Die Kupferprobe besitzt eine Masse von $m_{\text{Kupfer}} = 237,61 \text{ g}$. Die hierbei verwendete Wassermenge beträgt $m_{w,\text{Kupfer}} = 619,57 \text{ g}$.

Hier ist der Mittelwert nach den Gleichungen (16) und (17)

$$c_{\text{Kupfer}} = (0,280 \pm 0,015) \frac{\text{J}}{\text{gK}}.$$

Der Literaturwert für die spezifische Wärmekapazität von Kupfer beträgt $c_{\text{Kupfer,theo}} = 0,39 \text{ J/(g K)}$ [4]. Demnach ist die relative Abweichung $-28,21\%$.

4.3 Bestimmung der Molwärmen der Stoffe

Die Molwärme der Stoffe lässt sich nach Gleichung (5) berechnen. Die Werte für den linearen Ausdehnungskoeffizienten α , das Kompressionsmodul K , die molare Masse M und die Dichte ρ für die jeweiligen Materialien können der Versuchsanleitung [3] entnommen werden.

Es werden die zuvor berechneten Größen c_{Blei} , c_{Alu} und c_{Kupfer} verwendet. Aufgründdessen wird der Mittelwert von T_m benötigt. Dieser wird mit den Gleichungen (16) und (17) berechnet.

Damit ergeben sich für die Molwärmen und die Mittelwerte von T_m die in Tabelle 4 dargestellten Werte. Dabei muss für die Standardabweichung das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\sigma_f = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \sigma_i \right)^2} \quad (18)$$

in der Form

$$\sigma_{C_v} = \sqrt{M^2(\sigma_{c_k})^2 + \left(c_k M - 9\alpha^2 K \frac{M}{\rho} \right)^2 (\sigma_{T_m})^2} \quad (19)$$

berücksichtigt werden.

Tabelle 4: Berechnete Molwärmen der Stoffe.

Material	\bar{T}_m/K	$C_v/\frac{J}{\text{mol K}}$
Blei	$299,1 \pm 1,4$	$24,9 \pm 1,1$
Aluminium	$300,6 \pm 3,1$	17 ± 6
Kupfer	$298,7 \pm 1,5$	$17,8 \pm 0,9$

Die relativen Abweichungen bezüglich des zu erwartenden Wertes $3R \approx 24,9434 \text{ J}/(\text{mol K})$ betragen dann $-0,17\%$ für Blei, $-31,85\%$ für Aluminium und $-28,64\%$ für Kupfer.

5 Diskussion

Es lässt sich feststellen, dass die Abweichungen der Ergebnisse zu den Literaturwerten im Rahmen der Messungenauigkeit liegen. Diese ist bei diesem Versuch verhältnismäßig groß, da die Zeitpunkte zu denen der Temperatúrausgleich vollständig stattgefunden hat, nicht eindeutig bestimmbar ist. Somit sind auch die Werte für die Mischtemperaturen T_m ungenau. Besonders bei den Messwerten für Aluminium zeigt sich, dass die erste Messung sehr stark von den beiden darauf folgenden Messungen abweicht. Ein weiterer Faktor, der die Mischtemperaturen T_m ungenau macht, ist die nicht exakt bestimmbare Temperatur des Probekörpers. Lediglich die Wassertemperatur des ihn umgebenden Wassers ist bestimmbar, jedoch kann die Temperatur des Probekörpers auch leicht abweichen, wenn er beispielsweise nicht lange genug im Wasser erhitzt wird, oder wenn das heiße Wasser ihn nicht vollständig umschließt.

Außerdem lässt sich feststellen, dass die Temperatur T_w des Wassers auch nach Entnahme des Probekörpers noch weiter steigt, sodass die Temperatur T_w des Wassers zu Beginn der nächsten Messreihe teilweise höher ist als die Mischtemperatur T_m . Ein möglicher Grund hierfür ist ein ungenaues Messen der Mischtemperatur, sodass dieser Messwert zu früh aufgenommen wurde, also wenn noch nicht der gesamte Wärmeaustausch erfolgt ist. Ein weiterer möglicher Grund hierfür ist die nur sehr dürftig realisierte Durchmischung des Wassers. Es ist möglich, dass sich die Wärme zum Messzeitpunkt noch nicht gleichmäßig im gesamten Medium ausgebreitet hat. Ein weiterer möglicher Grund ist die Wärmekapazität des Deckels, die in der Rechnung gar nicht berücksichtigt wird. Wird jedoch der Deckel auf das Kalorimeter gelegt, so findet auch hier ein Wärmeaustausch statt, der das Wasser nachträglich weiter erwärmen könnte.

Die Messergebnisse für die Molwärme zeigen, dass die Werte für diese sich dem durch das klassische Modell vorausgesagten Wert $3R$ annähern, jedoch kann wegen der vergleichsweise großen Abweichungen durch Messunsicherheiten keine Aussage darüber getroffen werden, ob eine Quantenmechanische Betrachtung hier zu genaueren Ergebnissen führen würde.

Literatur

- [1] Richard Fitzpatrick. *The equipartition theorem*. [Online; aufgerufen am 07.01.2018]. 2006. URL: <http://farside.ph.utexas.edu/teaching/sm1/lectures/node67.html>.
- [2] Kim Milton. *Failure of Classical Equipartition*. [Online; aufgerufen am 07.01.2018]. 2010. URL: <http://www.nhn.ou.edu/~milton/p5163/chap7.pdf>.
- [3] TU Dortmund. *Versuch 201: Das Dulong-Petitsche Gesetz*. [Online; aufgerufen am 16.01.2018]. 2018. URL: <http://129.217.224.2/HOME PAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V201.pdf>.
- [4] Bauer, Beneson und Westfall. *Spezifische Wärmekapazität einiger Materialien*. [Online; aufgerufen am 16.01.2018]. URL: https://elearning.physik.uni-frankfurt.de/data/FB13-PhysikOnline/lm_data/lm_282/auto/anhang1/cd425.htm.