

V201

Das Dulong-Petitsche Gesetz

Jonas Osterholz
jonas.osterholz@tu-dortmund.de

Moritz Rempe
moritz.rempe@tu-dortmund.de

Durchführung: 18.01.2019

Abgabe: 25.01.2019

TU Dortmund – Fakultät Physik – Grundpraktikum

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Klassische Theorie	3
2.2	Abweichung zur klassischen Physik	4
3	Aufbau und Durchführung	5
3.1	Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität des Kalorimeters	5
3.2	Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität verschiedener Stoffe	5
4	Auswertung	6
4.1	Wärmekapazität des Kalorimeters	6
4.2	Spezifische Wärmekapazität von Aluminium und Blei	7
4.3	Molwärme von Aluminium und Blei	8
5	Diskussion	9
6	Literatur	9

1 Zielsetzung

Das Ziel dieses Versuchs ist es, das Dulong-Petitsche Gesetz auf seine Richtigkeit im Bezug auf die klassische Physik und die Quantenmechanik überprüft.

2 Theorie

2.1 Klassische Theorie

Zur Einführung in die klassische Theorie des Dulong-Petitschen Gesetzes wird die Wärmemenge ΔQ , die ein Körper aufnimmt, wenn sich seine Temperatur um ΔT verändert ohne, dass an ihm Arbeit verrichtet wird, gebildet.

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad (1)$$

Außerdem wird die spezifische Wärmekapazität c definiert, die auf die Masseneinheit bezogen ist. Diese ist von der Beschaffenheit des Materials abhängig und hat eine Dimension von $\frac{J}{kg \cdot K}$. Eine weitere wichtige Größe ist die Molwärme C , die die benötigte Wärmemenge dQ angibt um ein Mol eines Stoffes um dT zu erwärmen. Dabei wird zwischen einerseits der Molwärme bei konstantem Volumen C_V und andererseits bei konstantem Druck C_p unterschieden.

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

Der Zusammenhang der Molwärme bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen wird folgendermaßen beschrieben.

$$C_V \cdot C_p = 9 \alpha^2 \kappa V_0 T \quad (3)$$

Hierbei beschreibt α den linearen Ausdehnungskoeffizienten, κ das Kompressionsmodul und V_0 das Molvolumen. Das Dulong-Petitsche Gesetz besagt, dass der Betrag der Molwärme C_V unabhängig von der chemischen Beschaffenheit des Elements einen Wert von $3R$ aufweist, wobei R die ideale Gaskonstante ist. Aus der Annahme der Gitterkräfte in einem Festkörper und dem Hookschen Gesetz ergibt sich folgende Differentialgleichung.

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -Dx \quad (4)$$

Die Gleichung (3) beschreibt eine ungedämpfte harmonische Schwingung besitzt die folgende Lösung.

$$x(t) = A \cos \left(\frac{2\pi}{\tau} t \right) \quad (5)$$

Dabei beschreibt τ die Periodendauer und A die Amplitude der Schwingung. Aus der Integration des Hookschen Gesetzes wird die potentielle Energie E_{pot} berechnet. Um die

mittlere potentielle Energie zu bestimmen wird die Lösung der Differentialgleichung in die folgende Gleichung eingesetzt.

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{1}{2} D x^2(t) dt \quad (6)$$

Bei der kinetischen Energie wird die Trägheitskraft eines Körpers mit der Masse m integriert und wieder über die Periodendauer τ gemittelt.

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{1}{2} m \left(\frac{dx(t)}{dt} \right)^2 dt \quad (7)$$

Hierbei ergeben sich für beide mittlere Energien E_{pot} und E_{kin} identische Werte.

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{4} D A^2 \quad (8)$$

Somit ergibt sich für die innere Energie eines Atoms unter der Berücksichtigung des Äquipartitionstheorems, welches die kinetische Energie eines Atoms im thermischen Gleichgewicht pro Freiheitsgrad auf $\frac{1}{2} kT$ bestimmen lässt, Folgendes.

$$\langle u_{\text{kl}} \rangle = \langle E_{\text{pot}} \rangle + \langle E_{\text{kin}} \rangle = 2 \langle E_{\text{kin}} \rangle = kT \quad (9)$$

Die mittlere Energie eines Mols, also N_L Atome, wobei N_L die Loschmidtsche Zahl beschreibt, wird aufgrund der drei Freiheitsgrade jedes Atoms für Festkörper folgendermaßen berechnet.

$$\langle U_{\text{kl}} \rangle = 3 \cdot N_L \cdot \langle u \rangle = 3 N_L kT = 3RT \quad (10)$$

Die Molwärme bei konstantem Volumen hat daher erwartungsgemäß einen theoretischen Wert von $C_V = 3R$.

2.2 Abweichung zur klassischen Physik

Der Widerspruch der Quantenmechanik besagt im Gegensatz zur klassischen Physik, dass ein harmonischer Oszillator, der mit einer Frequenz ω schwingt, nur diskrete Energiewerte abgeben bzw. aufnehmen. Diese Energien haben einen Betrag von $\Delta u = n\hbar\omega$, wobei n aus den natürlichen Zahlen stammt. Zur Bestimmung der mittleren Energie muss nun über die diskreten Energiewerte multipliziert mit der Auftreffwahrscheinlichkeit ψ integriert und diese dann summiert werden. ψ ist dabei durch die Boltzmann-Verteilung festgelegt. Nach der Integration und der Aufsummierung folgt durch eine geometrische Reihe mit $\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$.

$$\langle U_{\text{qu}} \rangle = \frac{3N_L \hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \quad (11)$$

Für ein Mol des Festkörpers wird aus den drei Freiheitsgraden und der Loschmidtschen Zahl die mittlere innere Energie bestimmt. Aus der Taylorentwicklung für die Exponentialfunktion ergibt sich, dass sich $\langle U_{\text{qu}} \rangle$ für $T \rightarrow 0$ Null nähert. Für $T \rightarrow \infty$ allerdings strebt die innere Energie gegen den klassisch berechneten Wert.

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle U_{\text{qu}} \rangle \approx \langle U_{\text{kl}} \rangle = 3RT \quad (12)$$

Dabei wird deutlich, dass die klassische Rechnung nur bei $kt \gg \hbar\omega$ aufgeht. Außerdem erklärt dieses Verhältnis die Näherung, dass bei kleineren Massen von Atomen höhere Energien gebraucht werden um die Näherung zu erfüllen. Des Weiteren kann das Spektrum der Eigenfrequenzen, die der Kristall modifiziert, vernachlässigt werden, da dies nur bei tiefen Temperaturen Einfluss hat.

3 Aufbau und Durchführung

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten für verschiedene Stoffe wird ein Kalorimeter benötigt. Der erste Schritt, der zur späteren Rechnung essentiell ist, besteht aus der experimentellen Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters.

3.1 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität des Kalorimeters

Zunächst wird die Masse des leeren Kalorimeters m_g bestimmt. Dann wird dem leeren Kalorimeter Wasser hinzugegeben, dessen Masse m_x vorher gewogen wird. Nachdem sich die Wassertemperatur und die Temperatur der Wand des Kalorimeters angeglichen haben, wird die Temperatur T_x bestimmt. Daraufhin wird eine auf die Temperatur T_y erhitzte und eine auf m_y gewogene Menge an Wasser in das Kalorimeter hinzugegeben. Wenn sich die beiden Temperaturen erneut angeglichen haben, wird die Mischtemperatur T_m gemessen.

3.2 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität verschiedener Stoffe

Zuerst wird die Masse der Probe m_k bestimmt. Im Anschluss wird die Probe in einem Becherglas mit kochendem Wasser erhitzt. Währenddessen wird eine gewogene Masse Wasser in das Kalorimeter gegeben. Nachdem sich die Temperatur wieder angeglichen hat, wird die Temperatur bestimmt. Anschließend wird die erhitzte Probe in das Kalorimeter gegeben. Auch hier wird gewartet, bis sich die Temperaturen der Probe und des Wassers im Kalorimeter angeglichen haben. Es wird erneut die Temperatur gemessen und das erwärmte Wasser gewogen.

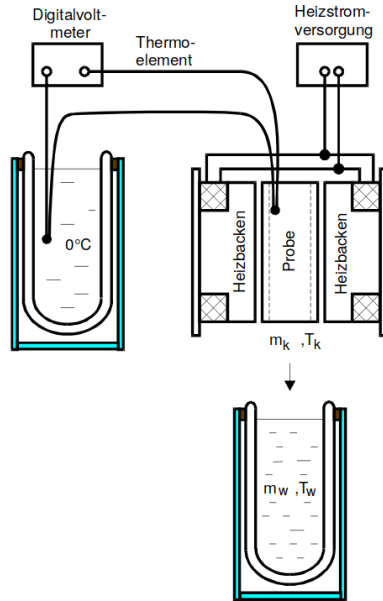


Abbildung 1: Schematischer Versuchsaufbau

4 Auswertung

4.1 Wärmekapazität des Kalorimeters

Zur Berechnung der Wärmekapazität $c_g m_g$ des Kalorimeters wird Gleichung (1) zu

$$c_g m_g = \frac{c_w m_h (T_h - T_M) - c_w m_k (T_M - T_k)}{T_M - T_k}$$

umgeformt und folgende Messwerte verwendet:

Tabelle 1: Messdaten für Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters.

T_{kalt}/K	$T_{\text{heiss}}/\text{K}$	$T_{\text{Misch}}/\text{K}$	m_{kalt}/g	$m_{\text{heiss}}/\text{g}$
260.1	337.5	286.7	344.1	237.7
262.9	337.5	287.9	296.1	179.6
262.8	337.5	292.2	267.4	198.9

Die spezifische Wärmekapazität c_w ist aus [1] bekannt und lautet

$$c_w = 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}.$$

So ergibt sich

$$c_g m_g = (290 \pm 90) \text{ J K}^{-1}.$$

Der Mittelwert wurde hierbei anhand der Formel

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (13)$$

bestimmt. Die Abweichung σ mit $i = 1, \dots, n$

$$\sigma_i = \frac{s_i}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (v_j - \bar{v}_i)^2}{n * (n - 1)}}. \quad (14)$$

4.2 Spezifische Wärmekapazität von Aluminium und Blei

Die Berechnung der Wärmekapazitäten c_K von Aluminium und Blei erfolgen anhand der Gleichung (1). Es ergibt sich die Gleichung

$$c_k = \frac{(c_W m_W + c_g m_g)(T_M - T_W)}{m_P(T_P - T_M)} \quad (15)$$

Bei den Messungen ergeben sich für Aluminium folgende Werte:

Tabelle 2: Messdaten für Bestimmung der Wärmekapazität von Aluminium.

$T_{\text{Wasser}}/\text{K}$	$m_{\text{Wasser}}/\text{g}$	$T_{\text{Probe,A}}/\text{K}$	$m_{\text{Probe,A}}/\text{g}$	$T_{\text{Misch}}/\text{K}$
262.1	659.2	373.5	155.0	301.2
260.1	638.4	373.5	155.0	299.6
259.6	617.0	373.5	155.0	299.4

Somit ergeben sich drei verschiedene Wärmekapazitäten:

$$c_{K,1} = (0.6899 \pm 0.0199) \text{ J g}^{-1} \text{ K}$$

$$c_{K,2} = (0.6652 \pm 0.0197) \text{ J g}^{-1} \text{ K}$$

$$c_{K,3} = (0.6472 \pm 0.0198) \text{ J g}^{-1} \text{ K}$$

Mit den Gleichungen 13 und 14 ergibt sich dann für die Wärmekapazität von Aluminium der ungefähre Wert

$$c_K = (0.667 \pm 0.020) \text{ J g}^{-1} \text{ K}.$$

Zur Berechnung der Wärmekapazität von Aluminium wird analog mit folgenden Messwerten verfahren.

Tabelle 3: Messdaten für Bestimmung der Wärmekapazität von Blei.

$T_{\text{Wasser}}/\text{K}$	$m_{\text{Wasser}}/\text{g}$	$T_{\text{Probe,B}}/\text{K}$	$m_{\text{Probe,B}}/\text{g}$	$T_{\text{Misch}}/\text{K}$
260.4	615.7	373.5	542.7	298.5
260.1	628.53	373.5	542.7	298.1
259.5	627.27	373.5	542.7	297.9

Es ergeben sich analog die drei verschiedenen Wärmekapazitäten:

$$c_{K,1} = (0.1780 \pm 0.0055) \text{ J g}^{-1} \text{ K}$$

$$c_{K,2} = (0.1802 \pm 0.0054) \text{ J g}^{-1} \text{ K}$$

$$c_{K,3} = (0.1808 \pm 0.0054) \text{ J g}^{-1} \text{ K}$$

Und somit der gemittelte Wert

$$c_K = (0.180 \pm 0.005) \text{ J g}^{-1} \text{ K}.$$

4.3 Molwärme von Aluminium und Blei

Die Molwärme C von Aluminium und Blei kann mithilfe von Gleichung (3) berechnet werden. Es ergibt sich die Formel

$$C_V = c_K \cdot M - 9\alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} T_M \quad (16)$$

Die Werte M , α , κ und ρ werden für den jeweiligen Wert der Tabelle aus Abbildung 2 entnommen.

Abbildung 2: Konstanten zur Bestimmung der Molwärme [1].

Material	$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$	$M \text{ [g/Mol]}$	$\alpha \text{ [10}^{-6} \text{ K}^{-1}\text{]}$	$\kappa \text{ [10}^9 \text{ N/m}^2\text{]}$
Blei	11,35	207,2	29,0	42
Wismut	9,80	209,0	13,5	32
Zinn	7,28	118,7	27,0	55
Kupfer	8,96	63,5	16,8	136
Aluminium	2,70	27,0	23,5	75
Zink	7,14	65,4	26,0	70
Graphit	2,25	12,0	≈ 8	33
Nickel	8,90	58,7	13,3	177
Titan	4,51	47,9	8,3	122

Die restlichen Werte werden den vorherigen Rechnungen entnommen. Somit ergeben sich die folgenden Werte für die Molarwärme von Aluminium:

$$c_{v,1} = (186.24 \pm 5.37) \text{ J/molK}$$

$$c_{v,2} = (179.55 \pm 5.33) \text{ J/molK}$$

$$c_{v,3} = (174.69 \pm 5.34) \text{ J/molK}$$

Nach den Gleichungen 13 und 14 ergibt sich dann ungefähr

$$c_{v,\text{Aluminium}} = (18.016 \pm 0.534) \text{ J/molK}.$$

Analog folgen für Blei die Werte

$$c_{v,1} = (36.846 \pm 1.129) \text{ J/molK}$$

$$c_{v,2} = (37.337 \pm 1.123) \text{ J/molK}$$

$$c_{v,3} = (37.464 \pm 1.129) \text{ J/molK}$$

Und somit der ungefähre Wert

$$c_{v,\text{Blei}} = (37.216 \pm 1.127) \text{ J/molK}.$$

5 Diskussion

Für die Molwärme von Blei und Aluminium ergaben sich die folgenden Werte:

$$c_{v,\text{Aluminium}} = (18.016 \pm 0.534) \text{ J/molK}$$

$$c_{v,\text{Blei}} = (37.216 \pm 1.127) \text{ J/molK}$$

Der Literaturwert, $C_V = 3R$, beträgt

$$C_V = 3R = 24.943 \text{ J/molK}. [2]$$

Damit weicht die experimentell ermittelte Molwärme von Aluminium um 38,4% vom Literaturwert ab, die Molwärme von Blei um 49,2%. Bei so großen Abweichungen kann nicht von einer Bestätigung des Gesetztes $C_V = 3R$ gesprochen werden. Zu kurze Messdurchführungen können zu Fehlern führen. Es kann möglich sein, dass die Proben zu früh wieder aus dem Wasser genommen werden und somit kein exakter Temperatúrausgleich stattfinden kann. Zudem kann die Abgabe von Wärme an die Umgebungsluft/-Körper zu Abweichungen der Messergebnisse führen. Auch ist es möglich, dass die Proben nicht komplett erhitzt wurden und somit nur auf ihrer Außenseite die gewünschte Temperatur hatten. Somit geben sie weniger Wärme an das Wasser ab, als wären sie komplett erhitzt. Zuletzt reichen drei Messungen nicht aus, um statistische Fehler zu eliminieren.

6 Literatur

[1] TU Dortmund. Versuchsanleitung zum Experiment V201 - Das Dulong Petitsche Gesetz. 2019.

[2] <https://de.wikipedia.org/wiki/Gaskonstante>, 23.01.2019