

V201

Das Dulong–Petitsche Gesetz

Antonia Joëlle Bock
antoniajoelle.bock@tu-dortmund.de

Rene-Marcel Lehner
rene.lehner@tu-dortmund.de

Durchführung: 26.11.2019

Abgabe: 3.12.2019

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	3
1.1	Zielsetzung	3
1.2	Ansatz der klassischen Physik	3
1.3	Ansatz der Quantenmechanik	4
1.4	Berechnung der spezifischen Wärmekapazität	5
2	Durchführung	6
2.1	Ziel	6
2.2	Aufbau	6
2.3	Durchführung	6
3	Auswertung	8
3.1	Messdaten	8
3.2	Berechnen der spezifischen Wärme und der Molwärme	8
3.3	Fehlerrechnung	10
4	Diskussion	10
	Anhang: originale Messdaten	11
	Literatur	11

1 Theorie¹

1.1 Zielsetzung

Ziel des Experiments ist es, zu untersuchen, inwiefern der klassische Ansatz der Physik genügt, Oszillationen von Atomen und Molekülen im Festkörper zu untersuchen und zu beschreiben. Eine davon abweichende, alternative Perspektive bietet die Quantenmechanik. Um diesem näher auf den Grund zu gehen, wird im Folgenden die Molwärme C einiger Metalle experimentell bestimmt und mit den Werten jeweils aus der klassischen und quantenmechanischen Physik verglichen.

1.2 Ansatz der klassischen Physik

Die Molwärme C , auch bekannt unter der Atomwärme oder der molekularen Wärmekapazität, ist die auf die Stoffmenge bezogene Wärmekapazität. Sie gibt demnach die benötigte Wärmemenge ΔQ an, um ein Mol eines Stoffes um ein 1 K zu erwärmen. Jene hängt davon ab, ob die Erwärmung bei konstantem Volumen V oder bei konstant gehaltenem Druck p durchgeführt wird. An dem Formelzeichen der Größe wird das durch einen entsprechenden Index kenntlich gemacht:

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) \Big|_p \qquad C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) \Big|_V$$

Das aus der klassischen Physik abgeleitete Dulong–Petitsche Gesetz besagt nun, dass die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V jeden Materials konstant $3R$ beträgt, mit R als der Allgemeinen Gaskonstante. Die über einen langen Zeitraum gemittelte innere Energie $\langle u \rangle$ eines Atoms im Festkörper setzt sich aus der gemittelten potentiellen $\langle E_{\text{pot}} \rangle$ und der gemittelten kinetischen Energie $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ zusammen. Durch Berechnung der Gitter- und Trägheitskräfte, die das Atom beziehungsweise das Molekül in einer Gleichgewichtslage halten, und der zugehörigen verrichteten Arbeit lässt sich die Beziehung

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

herleiten. Gemäß des Gleichverteilungssatzes – auch unter dem Äquipartitionstheorem bekannt – $\langle E_{\text{kin}} \rangle = f/2 kT$ ist ein weiterer Zusammenhang gegeben. Dieser besagt, dass jedes Molekül im thermischen Gleichgewicht pro Freiheitsgrad f genannte konstante mittlere Bewegungsenergie innehat. Hierbei bezeichnet $k = 1.3806505 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ die Boltzmann-Konstante. Im Festkörper besitzt jedes Teilchen 3 Freiheitsgrade. Daraus geht

$$\langle u \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle + \langle E_{\text{pot}} \rangle = 2\langle E_{\text{kin}} \rangle = 3kT \tag{2}$$

hervor. In einem Mol eines Stoffes sind $N_A = 6.0221415 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Teilchen enthalten, weshalb für die Gesamtenergie eines Mols

$$\langle U \rangle = 3N_A kT = 3RT \tag{3}$$

¹Unter Verwendung der Quellen [1], [2], [3].

gilt.

Wird anschließend noch der Erste Hauptsatz der Thermodynamik auf die Erwärmung bei konstantem Volumen angewendet, erhält man

$$dU = dQ + dW \quad (4)$$

mit

U : innere Energie, Q : Wärmemenge, W : mechanische Arbeit, ρ : Dichte.

$$dW = -p dV \stackrel{V=\text{const}}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad dU = dQ \quad (5)$$

$$\Rightarrow \quad C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \stackrel{(3)}{=} 3R \quad (6)$$

Dieser eindeutig aus dem klassischen Ansatz resultierende Wert ist jedoch nicht mit der experimentellen Realität in dieser hergeleiteten Absolutheit vereinbar: Festkörper hoher Temperatur erreichen in etwa diesen Wert, bei niedrigeren Temperaturen gibt es indes starke Abweichungen. Die Molwärme vieler Stoffe wird bei diesen Temperaturen beliebig klein. Die Quantentheorie zeigt an dieser Stelle einen abweichenden Ansatz auf, der dies erklären könnte.

1.3 Ansatz der Quantenmechanik

Grundannahme ist hier, dass die Energie nicht beliebig aufgenommen werden kann, sondern nur in festen, diskreten Quanten. Die Boltzmann-Verteilung gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Teilchen eine Energie zwischen E und $(E + dE)$ aufweist. Integriert man nun die möglichen diskreten Energiewerte multipliziert mit ihrer Wahrscheinlichkeit und addiert diese, lässt sich daraus auf eine bei weitem komplexere Formel und nicht einfach auf einen konstanten Wert für die innere Energie eines Mols schließen:

$$\langle U_{\text{Qu}} \rangle = \frac{3N_A \hbar \omega}{\exp(\frac{\hbar \omega}{kT}) - 1} \quad (7)$$

Diese Funktion geht für $T \rightarrow 0$ gegen Null und für große Temperaturen gegen den durch das Dulong–Petitsch-Gesetz vorbestimmten Wert von $3RT$, genauer gesagt, wenn $kT \gg \hbar \omega$ gültig ist. Zu beachten sei hierbei noch die Proportionalität $\omega \propto 1/\sqrt{m}$.

Demnach sind nur bei hohen Temperaturen das Dulong-Petitsche Gesetz und die Quantenmechanik konform zueinander.

Angemerkt sei noch, dass bei dieser Art der Berechnung der inneren Energie die verkomplizierende Modellaussage vernachlässigt wurde, dass die Frequenzen ω ebenso nicht für alle Teilchen gleich sind, sondern eine Darstellung durch eine kontinuierliche Verteilung besitzen. Dies sollte für dieses Experiment nicht von Relevanz sein, aufgrund der Tatsache, dass dieser Aspekt ausschließlich bei niedrigen Temperaturen in ausschlaggebenden Änderungen resultiert.

1.4 Berechnung der spezifischen Wärmekapazität

Wird ein Körper der Masse m_k auf die Temperatur T_k erhitzt und im Anschluss daran in ein Dewar-Gefäß, welches mit Wasser der Masse m_w und der Temperatur T_w gefüllt ist, getaucht, so stellt sich kurz darauf eine Mischtemperatur T'_m des Wassers, des Gefäßes und des Körpers ein. Der Körper mit der spezifischen Wärmekapazität c_k hat bei diesem Vorgang die Wärmemenge

$$Q_k = c_k m_k (T_k - T'_m) \quad (8)$$

an seine Umgebung abgegeben – in dem Fall in der Theorie ausschließlich an das umgebende Wasser und das Gefäß, da Energieerhaltung gilt. Hierfür sei vor allem das Dewar-Gefäß durch seine hohe thermische Isolierung ausgezeichnet, die von dem in die Becherwand integrierten Vakuum und der verspiegelten Innenwand herrührt. Wasser und Behälter haben entsprechend die Wärme

$$Q_k = (c_w m_w + c_g m_g)(T'_m - T_w) \quad (9)$$

aufgenommen, wobei die Größen mit Index g dem Dewar-Gefäß zugeordnet werden. Werden nun beide Terme gleichgesetzt, erhält man für die spezifische Wärmekapazität des Körpers

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T'_m - T_w)}{m_k(T_k - T'_m)}. \quad (10)$$

Zur Bestimmung der Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes $c_g m_g$ werden wie in der nachfolgenden Versuchsdurchführung zwei Wassermengen der Masse m_x und m_y und der (unterschiedlichen!) Temperaturen T_x und T_y in das Gefäß gegeben. Hier gilt ebenfalls die Erhaltung der Wärmemenge nach Einstellung einer einheitlichen Mischtemperatur:

$$(c_g m_g + c_w m_x)(T'_m - T_x) = c_w m_y (T_y - T'_m) \quad (11)$$

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T'_m) - c_w m_x (T'_m - T_x)}{T'_m - T_x} \quad (12)$$

Zwischen der molekularen Wärmekapazität C_V bei konstantem Volumen und der C_p bei konstantem Druck besteht der hier nicht bewiesene Zusammenhang:

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 \kappa V_0 T. \quad (13)$$

α ist der lineare Ausdehnungskoeffizient, κ das Kompressionsmodul, $V_0 = M/\rho$ das Molvolumen, M die molare Masse und ρ die Dichte des jeweiligen Materials. Gemessen werden in diesem Experiment c_p beziehungsweise C_p , da ein Aufrechterhalten des Volumen im Vergleich zu dem des Drucks enorm aufwendig ist. Näherungsweise konstanter Druck ist bereits im Labor gegeben.

2 Durchführung

2.1 Ziel

Ziel der Durchführung ist es, Messdaten über die Mischtemperatur aufgeheizter Messkörper in vorher abgewogenem Wasser zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Methode kann eine Aussage darüber getroffen werden, welche spezifischen Wärmen die Materialien besitzen, um die Ergebnisse im Anschluss mit der Theorie abzugleichen.

2.2 Aufbau

Für den Versuch wird ein Dewar-Gefäß benötigt, welches durch seine hohe Isolierung wenig Wärme aufnimmt oder abgibt und sich damit für die Messungen gut eignet. Um das Wasser abzumessen und um die Messkörper aufzuheizen, werden zwei Bechergläser verwendet. Des Weiteren werden eine Waage, ein digitales Thermometer und eine Heizplatte genutzt.

2.3 Durchführung

Zunächst werden die Bechergläser gewogen, um daraufhin das Wasser abwiegen zu können. Dann werden die Messkörper gewogen. Als nächstes wird die spezifische Wärme des Dewar-Gefäßes bestimmt, indem zwei ungefähr gleich große Anteile Wasser genommen werden, und das Dewar-Gefäß mit dem ersten Anteil etwas weniger als die Hälfte gefüllt wird. Das Wasser sollte idealerweise Raumtemperatur haben, was auch nachgemessen und aufgeschrieben wird. Der andere Anteil wird auf ungefähr $70 - 80^\circ\text{C}$ erhitzt, und nach dem Erhitzen ebenfalls mit dem Thermometer gemessen. Das heiße Wasser wird sofort nach der Messung in das Dewar-Gefäß geschüttet und etwas umgerührt. Es stellt sich zeitnah eine Mischtemperatur zwischen dem Wasser mit Raumtemperatur und dem heißen Wasser ein. Diese Mischtemperatur wird gemessen und notiert. Sie wird gemessen, wenn die Temperatur des Wassers über ungefähr 10 Sekunden konstant bleibt.

Danach wird das Wasser weggeschüttet und neues Wasser in das Dewar-Gefäß gefüllt, damit dieses wieder auf Raumtemperatur abkühlt. Nun wird ein Messkörper erhitzt, indem er in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gehängt wird. Die Messkörper sind an einem Plastikdeckel befestigt, der auf die Messbecher passt, sodass sie frei im Wasser hängen.

Das Becherglas wird auf die Heizplatte gestellt und erhitzt. Gemessen wird die Temperatur des Wassers, welches um den Körper erhitzt wird. Diese kann mit der Körpertemperatur gleichgesetzt werden, da von einer identischen Ausgangstemperatur der beiden Stoffe (Wasser und Metall) ausgegangen wird. Darüber hinaus wird die Temperatur des Wassers in dem Dewar-Gefäß gemessen, welches vorher mit Hilfe des anderen Becherglases und der Waage gewogen wird. Der heiße Körper wird nun in das Wasser im Dewar-Gefäß gehängt und leicht bewegt, um den Wärmetransport zu beschleunigen. Es stellt sich eine zu protokollierende Mischtemperatur ein. Der Messkörper und das Wasser haben nach dem Mischen eine Temperatur, die nur knapp über der Raumtemperatur liegt, sodass es nicht nötig ist, das Dewar-Gefäß noch den Körper groß abzukühlen. Beim Entleeren des Dewar-Gefäßes wird einmal mit Wasser durchgespült, um die Temperatur des Gefäßes

anzugleichen. Das heiße Wasser aus dem Becherglas, in dem der Körper erhitzt wurde, wird ebenfalls weggeschüttet. Nun wird das Becherglas wieder gefllt, der Messkörper eingetaucht und auf die Heizplatte gestellt. Erneut wird Wasser mit Hilfe des anderen Becherglases abgewogen und in das Dewar-Gefäß gefllt. Nach dreimaliger Wiederholung dessen wird der Messkörper getauscht und damit das zu erheizende Material. Insgesamt werden drei Metalle untersucht, von denen zwei je dreimal erhitzt bzw. gemessen werden. Dieser Vorgang wird für ein beliebiges Material nur einmal angewendet. Daraus ergeben sich sieben Durchläufe, wenn das erste Erhitzen und Mischen des Wassers ohne Messkörper nicht miteingerechnet wird.

3 Auswertung

3.1 Messdaten

Tabelle 1: Massen der Messgegenstände.

Objekt	Masse m in g
kleines Becherglas	146,18
großes Becherglas	203,48
Dewar-Gefäß	850,99

Tabelle 2: Messwerte zur Bestimmung von $c_g m_g$.

m_x [g]	m_y [g]	T_x [°C]	T_y [°C]	T'_m [°C]
293,26	300,16	22,0	74,5	46,4

Tabelle 3: Messreihen zu Zinn, Aluminium und Kupfer.

k	Material	m_K [g]	T_k [°C]	m_w [g]	T_w [°C]	T'_m [°C]
1.a)	Zinn	203	83,3	642,76	21,8	22,9
b)			83,1	645,94	21,6	22,7
c)			75,8	659,46	21,3	22,3
2.a)	Aluminium	153	87,2	654,63	21,0	24,0
b)			82,8	649,87	21,3	23,7
c)			75,1	669,27	21,0	23,5
3.a)	Kupfer	237	89,2	654,82	20,9	22,9

3.2 Berechnen der spezifischen Wärme und der Molwärme

Wir bestimmen zunächst die spezifische Wärme $c_g m_g$ des Dewar-Gefäßes, welche für die weiteren Rechnungen benötigt wird. Über (12) lässt sich mit den aufgenommenen Messdaten der Wert zu

$$c_g m_g = \frac{4,18 \times 300,16(74,5 - 46,4) - 4,18 \times 293,26(46,4 - 22)}{46,4 - 22} \text{ J K}^{-1} \approx 219,1 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1} \quad (14)$$

berechnen. Für c_w wird der Wert $4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angenommen[2]. Die spezifische Wärme der Messkörper errechnet sich durch (10). Zur Berechnung der molekularen Wärmekapa-

zität bei konstantem Druck muss noch folgende Skalierung vorgenommen werden:

$$C_{k,p} = c_k \cdot \frac{m_k}{n_k} = c_k \cdot M_k \quad (15)$$

n_k bezeichnet an dieser Stelle die Stoffmenge. Die molare Masse M kann aus Tabelle 5 entnommen werden. Da alle notwendigen Werte in Tabelle 3 aufgenommen worden sind, kann c_k für die drei Messkörper berechnet werden.

Tabelle 4: Spezifische Wärme und Wärmekapazität bei konstantem Druck der Messkörper.

Stoff	Messung	$c_k[\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}]$	$C_{k,p}[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
Zinn	a)	0,26	30,9
	b)	0,26	30,9
	c)	0,27	32,0
Aluminium	a)	0,92	24,8
	b)	0,78	21,1
	c)	0,96	25,9
Kupfer	a)	0,38	24,1

Mithilfe der in [2] gegebenen Daten der Materialien lässt sich über den Zusammenhang (13) die Molwärme aus den Messungen berechnen. Der Vollständigkeit halber seien hier ebenfalls die Werte für die hier verwendeten Stoffe aufgeführt.

Tabelle 5: Eigenschaften der verwendeten Materialien.

Stoff	$\rho[\text{g cm}^{-3}]$	$M[\text{g mol}^{-1}]$	$V_0[10^{-6} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$	$\alpha[10^{-6} \text{K}^{-1}]$	$\kappa[10^9 \text{N m}^{-2}]$
Zinn	7,28	118,7	16,3	27,0	55
Aluminium	2,70	27,0	10,0	23,5	75
Kupfer	8,96	63,5	7,09	16,8	136

Tabelle 6: Molwärme der Messkörper.

Stoff	Messung	$C_{k,V}[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
Zinn	a)	30,9
	b)	30,9
	c)	32,0
Aluminium	a)	24,8
	b)	21,1
	c)	25,9
Kupfer	a)	24,1

3.3 Fehlerrechnung

Hier wird nun der Mittelwert $C_{k,V}^-$ und der mittlere Fehler $\Delta C_{k,V}$ der N Messwerte für die Molwärme anhand

$$C_{k,V}^- = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_{k,V,i} \quad (16)$$

$$\Delta C_{k,V} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (C_{k,V,i} - C_{k,V,i}^-)^2} \quad (17)$$

berechnet. Aus offensichtlichen Gründen ergibt dies nur für mehrere Messwerte Sinn, weshalb die Molwärme von Kupfer an dieser Stelle nicht miteinbezogen wird.

$$\begin{aligned} C_{k,V} &= C_{k,V}^- \pm \Delta C_{k,V} \\ C_{k,V,\text{Zinn}} &= (31,3 \pm 0,6) \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{k,V,\text{Alu}} &= (23,9 \pm 2,5) \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

4 Diskussion

Auffallend ist auf den ersten Blick die starke Abweichungen des von dem Dulong–Petit-Gesetz gegebenen Werts $C_V = 3R = 24,9435 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und dem aus dem Experiment berechneten Wert für Zinn. Deutlich außerhalb des berechneten Fehlerintervalls liegt $3R$.

Aufgrund dessen, dass alle Messwerte dieses Materials in der gleichen Größenordnung eine Abweichung von dem theoretischen Wert aufweisen, könnte davon ausgegangen werden, dass u.a. systematische Fehler vorliegen, die in der Nichtberücksichtigung von weiteren Einflüssen den Messwert in gleicher Form verfälschen. Da bei den Messungen von Kupfer und Aluminium keine solche Abweichungen vorliegen, müssen anderweitige Fehlerquellen beziehungsweise Aussagen über die Theorie hinter dem Experiment in Erwägung gezogen werden.

Das Thermometer hat bei Messung der Mischtemperatur teilweise unerwartet die Anzeige geändert, ohne dass die Ursache dafür ersichtlich war. Ob also bei jeder Messung die „richtige“ Mischtemperatur gemessen wurde, sei dahingestellt. Abweichungen von einigen Dezikelvin sind hier allemal möglich. Dies würde zumindest beim Faktor $(T'_m - T_w)^{-1}$, der in (10) verwendet wird, eine prozentual betrachtet signifikante Schwankung der berechneten Werte zur Folge haben, da T'_m und T_w relativ nah beieinander liegen.

Auch bezüglich statistischer Fehler muss angemerkt werden, dass die Anzahl an hier vorgenommenen Messungen (zwei Metalle dreimal gemessen, ein Metall nur einmal) relativ gering ist und somit ebenfalls eine größere Abweichung provoziert wurde.

Dem gegenüber steht die Tatsache, dass diese Abweichungen ausschließlich bei Zinn zu finden sind. Das von Aluminium gegebene Fehlerintervall würde das Dulong–Petit-Gesetz bestätigen, ebenso der berechnete Wert von Kupfer liegt nahe $3R$.

Eine weitere Erklärung ist eine mögliche Unreinheit des Materials. Außerdem gibt es viele gängige Zinnlegierungen. In der Regel gibt es eine Zinnmarke, der hier jedoch fehlt.

Diese gibt die Art des Zinns, bzw. der Legierung an. Da sich bei einer Legierung, oder einer großen Unreinheit, die materialabhängige spezifische Wärme ändern würde, ändere sich damit auch die errechnete Gaskonstante. Die Unreinheit festzustellen ist für uns jedoch nicht umsetzbar.

Anhang: originale Messdaten

Literatur

- [1] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 1. Mechanik und Wärme*. 4. Aufl. Springer, 2006.
- [2] TU Dortmund. *Versuchsanleitung V201 - Das Dulong-Petitsche Gesetz*. 2019.
- [3] Dieter Meschede. *Gerthsen Physik*. 23. Aufl. Springer, 2006.