

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	Messdaten	8
4	Auswertung	8
4.1	Berechnen der spezifischen Wärme	8
4.2	Vorbereitung zur Diskussion	10
5	Diskussion	10
6	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:

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

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 Gleichverteilungssatz – 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], [4].

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.

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

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

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. Setzt man nun beide Terme gleich, 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 konstanten 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 können wir eine Aussage darüber treffen, 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 verwendet. Es sollte zudem genügend Wasser mit möglichst gleicher Temperatur zur Verfügung stehen – und auch ein Waschbecken, um das (z.T. heiße) Wasser wegzuschütten.

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 wir zwei ungefähr gleich große Anteile Wasser nehmen, und das Dewar-Gefäß mit einem Anteil etwas weniger als die Hälfte füllen. Das Wasser sollte Raumtemperatur haben, was auch nachgemessen und aufgeschrieben wird. Der andere Anteil wird auf ungefähr $70 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, und nach dem Erhitzen ebenfalls mit dem Thermometer gemessen. Das heiße Wasser wird sofort nach der Messung in das Dewar-Gefäß geschüttet und am besten 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 kann gemessen werden, 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 es 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. Nach einigen Minuten ist der Körper etwa über $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ heiß. Gemessen wird freilich die Temperatur des Wassers, welches um den Körper erhitzt wird. Diese kann allerdings mit der Körpertemperatur gleichgesetzt werden, da von einer identischen Ausgangstemperatur der beiden Stoffe (Wasser und Metall) ausgegangen wird. Wir messen darüber hinaus die Temperatur des Wassers in dem Dewar-Gefäß, welches wir vorher mit Hilfe des anderen Becherglases und der Waage gewogen haben. Der heiße Körper wird nun in das Wasser im Dewar-Gefäß gehängt und am besten leicht bewegt, um den Wärmetransport zu beschleunigen. Es stellt sich eine Mischtemperatur ein, die wir messen und notieren. Der Messkörper und das Wasser

haben nach dem Mischen eine Temperatur, die nur knapp über der Raumtemperatur liegt, sodass weder das Dewar-Gefäß noch der Körper groß abgekühlt werden müssen. Es empfiehlt sich dennoch bei dem Entleeren des Dewar-Gefäßes einmal mit Wasser durchzuspülen, um die Temperatur des Gefäßes anzugleichen. Das heiße Wasser aus dem Becherglas, in dem der Körper erhitzt wurde, wird ebenfalls weggeschüttet. Nun können wir das Becherglas wieder füllen, den Messkörper eintauchen und auf die Heizplatte stellen. Wir wiegen erneut Wasser mit Hilfe des anderen Becherglases ab und füllen das Dewar-Gefäß. Wir wiederholen diesen Vorgang dreimal und tauschen den Messkörper und damit das zu erhitzende Material. Insgesamt untersuchen wir drei Metalle, von denen wir zwei der Messkörper je dreimal erhitzen bzw. messen, und den Vorgang für ein Material nur einmal anwenden. Daraus ergeben sich sieben Durchläufe, wenn man das erste Erhitzen und Mischen des Wassers ohne Messkörper nicht mit einrechnet.

Der Versuch ist schnell wieder aufgeräumt, da lediglich die Körper zurückgestellt und die Gefäße getrocknet werden müssen.

3 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

4 Auswertung

4.1 Berechnen der spezifischen Wärme

Wir bestimmen zunächst die spezifische Wärme $c_g m_g$ des Dewar-Gefäßes, welche für die weiteren Rechnungen benötigt wird. Über die Gleichung (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 nehmen wir den Wert $4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ an[2]. Die spezifische Wärme der Messkörper errechnet sich durch Gleichung (10). Zur Berechnung der molekularen Wärmekapazität 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 bezeichnet an dieser Stelle die Stoffmenge. Die molare Masse M entnehme man aus Tabelle 5. Da wir alle notwendigen Werte in Tabelle 3 aufgenommen haben, können wir c_k für die drei Messkörper berechnen.

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)	951,05	112,9
	b)	955,40	113,4
	c)	784,22	93,1
Aluminium	a)	3662,44	98,9
	b)	2721,43	73,5
	c)	2543,45	68,7
Kupfer	a)	1654,00	103,0

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)	112,898
	b)	113,398
	c)	93,098
Aluminium	a)	98,899
	b)	73,499
	c)	68,699
Kupfer	a)	102,999

4.2 Vorbereitung zur Diskussion

Um den Abgleich mit Literaturwerten und eine Diskussion zu ermöglichen, werten wir die Daten weiter aus.

Allgemeine Gaskonstante $R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [3].

$$C_V = 3R = 24,9435 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

5 Diskussion

Auffallend sind auf den ersten Blick die starken Abweichungen des von dem Dulong–Petit-Gesetz gegebenen Werts $C_V = 3R = 24,9435 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und den aus dem Experiment berechneten Werten, sowie die von den experimentellen Werten untereinander. Diese liegen im Mittel bei $\langle C_V \rangle = 94,784 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Aufgrund dessen, dass alle Messwerte in der gleichen Größenordnung eine Abweichung von dem theoretischen Wert vorweisen, kann davon ausgegangen werden, dass u.a. systematische Fehler vorliegen, die in der Nichtberücksichtigung von weiteren Einflüssen den Messwert in gleicher Form verfälschen. Solche Fehler sind oft schwierig zu quantifizieren und ihre Auswirkungen werden unterschätzt. Deswegen folgt hier nur eine qualitative Abschätzung dieser Art der Messfehler.

Zur Berechnung der Molwärme wurde angenommen, dass die gesamte Wärmemenge des erhitzten Körpers vom Dewar-Gefäß und dem darin enthaltenen Wasser absorbiert wurde. Vernachlässigt wurden dabei jegliche Austauschprozesse, die sehr wahrscheinlich beim Transport des Metalls vom Wasserbad ins Dewar-Gefäß und über den lose auf das offene Dewar-Gefäß gelegten Plastikdeckel stattfanden. Nimmt man nun an, dass über Genanntes die Wärmemenge Q_{xy} verloren gegangen ist, sieht man schnell, dass die spezifische Wärmekapazität c_k , welche proportional zu C_V ist, einen größeren Wert annimmt:

$$\begin{aligned} Q_1 &= c_k m_k (T_k - T_m) \\ Q_{\text{mess}} &= Q_2 + Q_{xy} = (c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w) + Q_{xy} \\ Q_1 = Q_{\text{mess}} &\Leftrightarrow c_{k,\text{mess}} = \frac{Q_2 + Q_{xy}}{m_k (T_k - T_m)} > \frac{Q_2}{m_k (T_k - T_m)} = c_{k,\text{theor.}} \\ &\Rightarrow C_{V,\text{mess}} > C_{V,\text{theor.}} \end{aligned}$$

Eine dermaßen große Abweichung durch genannte Ursachen ist nicht abwegig, da der Plastikdeckel beim Einstellen der Mischtemperatur relativ warm war, was einen Wärmeaustritt indiziert.

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.

Darüber hinaus hat das Thermometer 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.

6 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] Ekbert Hering, Rolf Martin und Martin Stohrer. *Taschenbuch der Mathematik und Physik*. 6. Aufl. Springer Vieweg, 2017.
- [4] Dieter Meschede. *Gerthsen Physik*. 23. Aufl. Springer, 2006.