

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

<b>1</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
1.1	Zielsetzung . . . . .	3
1.2	Ansatz der klassischen Physik . . . . .	3
1.3	Ansatz der Quantenmechanik . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Durchführung</b>	<b>5</b>
2.1	Ziel . . . . .	5
2.2	Aufbau . . . . .	5
2.3	Durchführung . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Messdaten</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>7</b>
4.1	Berechnen der spezifischen Wärme . . . . .	7
4.2	Vorbereitung zur Diskussion . . . . .	8
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>8</b>
<b>6</b>	<b>Anhang: originale Messdaten</b>	<b>8</b>
	<b>Literatur</b>	<b>8</b>

# 1 Theorie

## 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 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  $\Delta Q$  an, um ein Mol eines Stoffes um ein 1 K zu erwärmen. Diese hängt davon ab, ob die Erwärmung bei konstantem Volumen  $V$  oder bei konstant gehaltenem Druck  $p$  durchgeführt wird. An der 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. Mit  $\langle E_{\text{kin}} \rangle = f/2 kT$  wird eine weitere Beziehung des Gleichverteilungssatz – auch unter dem Äquipartitionstheorem bekannt – gegeben. Er 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

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

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

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

gilt. Wird nun 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,  $\rho$ : Dichte.

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

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

Dieser sich eindeutig aus dem klassischen Ansatz abgeleitete Wert ist jedoch nicht mit der experimentellen Realität in dieser Absolutheit vereinbar: Festkörper bei hoher Temperatur erreichen in etwa diesen Wert, bei niedrigeren Temperaturen gibt es starke Abweichungen. Die Molwärme wird bei diesen Temperaturen oft beliebig klein. Die Quantentheorie zeigt hier einen anderen 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. Daraus ergibt sich die Boltzmann-Verteilung, die die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein Teilchen eine Energie zwischen  $E$  und  $(E + dE)$  aufweist. Integriert man nun die diskreten Energieanteile multipliziert mit ihrer Wahrscheinlichkeit und addiert diese, lässt sich daraus auf eine bei weitem komplexere Formel – also nicht einfach ein konstanter Wert – für die innere Energie eines Mols schließen:

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

Diese Funktion geht für  $T \rightarrow 0$  gegen Null und für große Temperaturen gegen den durch das Dulong–Petitsche 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 miteinander.

Angemerkt sei noch, dass bei dieser Art der Berechnung der inneren Energie die verkomplizierende Modellaussage vernachlässigt wurde, dass die Frequenzen  $\omega$  ebenfalls nicht für alle Teilchen gleich sind, sondern eine Darstellung durch eine kontinuierliche Verteilung besitzen. Dies sollte für dieses Experiment jedoch nicht von Relevanz sein, da dieser Aspekt ausschließlich bei niedrigen Temperaturen in ausschlaggebende Änderungen resultiert.

## 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 dann mit der Theorie abzugleichen.

### 2.2 Aufbau

Für den Versuch wird ein Dewar-Gefäß benötigt, welches durch seine hohe Isolierung wenig Wärme aufnimmt 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  $70 - 80^{\circ}\text{C}$  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 sehr schnell 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 hängen an einem Deckel, 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  $70^{\circ}\text{C}$  heiß. Wir messen die Temperatur des Wassers, welches um den Körper erhitzt wird und setzen die Wassertemperatur mit der Körpertemperatur gleich. Wir messen auch 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 das Vermischen zu beschleunigen. Es stellt sich wieder 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 wieder Wasser mit Hilfe des anderen Becherglases ab und füllen das Dewar-Gefäß. Wir wiederholen diesen Vorgang drei mal und tauschen dann den Messkörper und damit das zu erheizende Material. Insgesamt untersuchen wir drei Materialien, wobei wir zwei der Messkörper je drei mal erhitzen bzw. messen, und den Vorgang für ein Material nur einmal anwenden, womit sich sieben Durchläufe ergeben, wenn man das erste Erhitzen und Mischen des Wassers ohne Messkörper nicht mit einrechnet.

Der Versuch ist schnell wieder aufgeräumt, da die Körper nur zurückgestellt und die Gefäße nur 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

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T'_m) - c_w m_x (T'_m - T_x)}{T'_m - T_x} \quad (8)$$

lässt sich mit den aufgenommenen Messdaten der Wert berechnen zu

$$c_g m_g = \frac{4.18 \times 300.16(74.5 - 46.4) - 4.18 \times 293.26(46.4 - 22)}{46.4 - 22} \text{ J K}^{-1} \approx 219,1 \text{ J K}^{-1} \quad (9)$$

in  $[\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}]$ . Für  $c_w$  nehmen wir den Wert  $4,18 \text{ J g}^{-1} \text{K}^{-1}$  an.[1] Die spezifische Wärme der Messkörper errechnet sich durch

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w)}{m_k(T_k - T_m)}. \quad (10)$$

Da wir alle notwendigen Werte in Tabelle 3 aufgenommen haben, können wir  $c_k$  für die drei Messkörper berechnen.

**Tabelle 4:** Spezifische Wärmen der Messkörper.

Stoff	Messung	$c_k [\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}]$
Zinn	a)	951,05
	b)	955,40
	c)	784,22
Aluminium	a)	3662,44
	b)	2721,43
	c)	2543,45
Kupfer	a)	1654,00

## 4.2 Vorbereitung zur Diskussion

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

Allgemeine Gaskonstante  $R_m = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ . [2]

## 5 Diskussion

## 6 Anhang: originale Messdaten

### Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung V201 - Das Dulong-Petitsche Gesetz*. 2019.
- [2] Ekbert Hering, Rolf Martin und Martin Stohrer. *Taschenbuch der Mathematik und Physik*. 6. Aufl. Springer Vieweg, 2017.