Das Dulong-Petitsche-Gesetz

David Gutnikov
david.gutnikov@udo.edu

Lasse Sternemann
lasse.sternemann@udo.edu

Durchführung am 03.12.2019

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung

Es soll überprüft werden, ob das Dulong-Petit-Gesetz bei genügend hohen Temperaturen treffende Aussagen zur Molwärme von Feststoffen trifft.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Wärmekapazität

Wenn ein Stoff, nur erhitzt wird und im Prozess keine andere Energie aufnimmt oder abgibt, nimmt er die Wärmemenge ΔQ auf, d.h. es gilt:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta A = \Delta Q$$

U und E stehen im Protokoll für gemittelte Energien. Die aufgenommene Wärmemenge ΔQ hängt dabei von der Änderung der Temperatur ΔT, der Masse des Körpers m, sowie der spezifischen Wärmekapazität des Elements c ab. Dieser Zusammenhang definiert die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes, wie in Formel (1) beschrieben.

$$c = \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot m} \tag{1}$$

2.2 Molwärme nach dem Dulong-Petitschen-Gesetz

Das Dulong-Petitsche-Gesetz geht davon aus, dass alle Festkörper die gleiche Molwärme inne haben. Dies wird aus der Teilchenenergie, der im Körper gebundenen Atome hergeleitet, indem davon ausgegangen wird, dass sie sich in einer festen Position innerhalb einer Gitterstruktur befinden. Ihre einzig mögliche Bewegung ist eine harmonische Schwingung um ihre Ruheposition. Wie für harmonische Oszilation üblich ist die gemittelte kinetische Energie der Teilchen gleich der gemittelten potentiellen Energie, sodass sich für die gesamte innere Energie eines Teilchens im Festkörper pro Freiheitsgrad Formel (2) ergibt, in der k_b für die Boltzmann-Konstante steht.

$$U_\text{Teilchen pro Freiheitsgrad} = 2 \cdot E_\text{Kin} = k_\mathrm{b} \cdot T \quad \xrightarrow[\text{3 Freiheitsgrade}]{} \quad U_\text{Teilchen} = 3 \cdot k_\mathrm{b} \cdot T \tag{2}$$

Da der Festkörper natürlich aus mehreren Teilchen besteht, wird die gesamte innere Energie eines Mols der Teilchen aus denen der Festkörper besteht durch Formel (3) beschrieben, wobei N_A die Avogrado-Konstante ist, die multipliziert mit der Boltzmann-Konstante die allgemeine Gaskonstante R ergibt.

$$U_\text{Körper} = 3 \cdot N_\mathrm{A} \cdot k_\mathrm{b} \cdot T = 3 \cdot R \cdot T := Q \tag{3}$$

Über diese Energie lässt sich die spezifische Molwärme beschreiben, die beschreibt wie viel Wärmemenge hinzugefügt werden muss, um ein Mol eines Elements um eine Temperatur ΔT zu erhitzen, sofern der Druck konstant ist. Es ergibt sich für alle Festkörper aus einem Element

$$C_\mathrm{v} = \frac{dU}{dT} = 3R \qquad \text{mit} \qquad dU = dQ + dA = dQ. \tag{4}$$

2.3 Einschränkung des Dulong-Petitschen-Gesetz

Während der über das Dulong-Petit-Gesetz gegebene Wert von 3R bei hohen Temperaturen von ca. 20°C und höher gut mit den tatsächlichen Werten übereinstimmen soll, fallen die Werte für niedrige Temperaturen stark ab. Dies liegt an der Verquantelung der harmonischen Schwingungen in der Gitterstruktur. Durch diese können die einzelnen Energien nur ganzzahlige Vielfache des Produkts der Schwingfrequenz und des Planckschen Wirkungsquantum annehmen. Wenn die Schwingungen bei kleinen Temperaturen immer kleiner werden, kann es passieren, dass die Schwingungen so gering werden, dass ihre Energie kleiner als das $1 \cdot \hbar\omega$ ist und sie garkeinen Beitrag mehr liefern, sodass die Molwärme gegen 0 geht. Dieses Verhalten kann man aus Formel (5) entnehmen, die dem gerade beschriebenen quantenmechanischen Ansatz entspricht und die innere Energie eines schwingenden Teilchens beschreibt.

$$U_{\text{Teilchen}} = \frac{3N_{\text{A}}\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}} - 1} \tag{5}$$

Der Exponentialterm geht für $T \to 0$ gegen ∞ und die Molwärme dementsprechend gegen 0. Um die Molwärme für Große Temperaturen zu betrachten wird die Taylor-Entwicklung des Exponentialterms (6) genutzt. Mit dieser geht die Molwärme für hohe Temperaturen gegen den klassischen Wert von $3R$.

$$U_{\text{Teilchen}} \approx \frac{3N_{\text{A}}\hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_{\text{b}T}}} \tag{6}$$

3 Versuchsdurchführung

Das konstante Volumen einer Körperprobe ist bei Durchführung eines Versuches schwierig zu erhalten. Deshalb wird hier mit einer anderen konstanten Größe gearbeitet, dem konstanten Druck, welcher hier der Atmosphärendruck ist. Es werden Körper aus verschiedenen Materialien der Massen m_k in Wasser eingetaucht und das Wasser wird auf die Temperatur T_k erhitzt. Dabei nimmt der Körper die Temperatur T_k an. Ab einer genügend hohen Temperatur wird der Körper aus dem Gefäß entfernt und in ein mit Wasser mit Zimmertemperatur T_w gefülltes Dewar-Gefäß getaucht. Nach ca. 2 Minuten des Wartens ergibt sich eine Mischtemperatur T_m im Gefäß. Die verschiedenen Temperaturen werden mit einem Thermometer gemessen. Die spezifischen Wärmekapazitäten werden dann mit der spezifischen Wärmekapazität des Körpers c_k, die des Wassers im Dewar-Gefäß bei ca. Zimmertemperatur c_w, der Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes $c_\mathrm{g}m_\mathrm{g}$ und der Masse des Wasser im Dewar-Gefäß m_w nach (7) bestimmt.
Um die Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes zu bestimmen ist eine weitere Messung nötig. Anstatt einer Körperprobe wird nun Wasser der Masse m_y auf eine Temperatur T_y erhitzt und es wird damit genauso verfahren wie mit den Körpern. D.h. es wird in das Dewar-Gefäß gefüllt, worin sich schon Wasser der Masse m_x und der Temperatur T_x befindet und mit welchem sich eine Mischtemperatur $T_\mathrm{m}^{'}$ ergibt. Analog zu (7) gilt für die Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes (8).

4 Auswertung

4.1 Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

Die Körperprobe gibt beim Eintauchen in das Wasser im Dewar-Gefäß die Wärmemenge Q_1

$$Q_1 = c_\mathrm{k} m_\mathrm{k} (T_\mathrm{k} - T_\mathrm{m})$$

ab, wobei das Wasser und das Dewar-Gefäß dieselbe Wärmemenge Q_2 aufnehmen.

$$Q_2 = (c_\mathrm{w} m_\mathrm{w} + c_\mathrm{g} m_\mathrm{g})(T_\mathrm{k} - T_\mathrm{m})$$

Demnach können Q_1 und Q_2 gleichgesetzt und nach der spezifischen Wärmekapazität c_k umgestellt werden. Daraus folgt (7).

$$c_\mathrm{k} = \frac{(c_\mathrm{w} m_\mathrm{w} + c_\mathrm{g} m_\mathrm{g})(T_\mathrm{m} - T_\mathrm{w})}{m_\mathrm{k}(T_\mathrm{k} - T_\mathrm{m})} \tag{7}$$

Die letzte noch fehlende Größe in (7) ist die Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes $c_\mathrm{g} m_\mathrm{g}$. Diese wird analog zu c_k bestimmt, sodass sich folgende Formel ergibt:

$$c_\mathrm{g} m_\mathrm{g} = \frac{c_\mathrm{w} m_\mathrm{y}(T_\mathrm{y} - T_\mathrm{m}^{'}) - c_\mathrm{w} m_\mathrm{x}(T_\mathrm{m}^{'} - T_\mathrm{x})}{(T_\mathrm{m}^{'} - T_\mathrm{x})} \tag{8}$$

4.2 Spezifische Wärmekapazität verschiedener Feststoffe

Um (7) nutzen zu können, wurde die Wärmekapazität des Dewar-Gefäßes bestimmt, wie in der Versuchsdurchführung beschrieben. Dabei wurden die Werte

$$\begin{aligned} m_\mathrm{y} &= 0,28971\,\mathrm{kg} \\ T_\mathrm{y} &= 67,5\,°\mathrm{C} \\ m_\mathrm{x} &= 0,26010\,\mathrm{kg} \\ T_\mathrm{x} &= 21,3\,°\mathrm{C} \\ T_\mathrm{m} &= 43,1\,°\mathrm{C} \end{aligned}$$

verwendet, sodass $c_\mathrm{g} m_\mathrm{g} = 268,6\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$. Mit diesem Wert lassen sich nun die spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck berechnen.

Tabelle 1: In der Tabelle sind die Temperaturen der erhitzten Körper T_k, die des Wasser im Dewar-Gefäß bevor der erhitzte Körper hineingelassen wird T_w und nachdem der Körper hineingelassen wurde T_m. Zuletzt ist noch die Masse des Wassers im Dewar-Gefäß m_w angegeben.

Stoff	T_k [°C]	T_w [°C]	T_m [°C]	m_w [kg]
Aluminium	76,0	21,9	23,1	0,56288
	99,4	22,4	26,6	0,56416
	73,3	21,9	22,9	0,56078
Kupfer	78,1	21,7	24,7	0,56803
	78,3	21,4	24,5	0,57302
	77,4	21,5	24,4	0,58335
Graphit	80,0	21,4	23,2	0,56694

Zuerst werden die c_k für Aluminium und Kupfer gemittelt (es gab nur eine Messung zu Graphit, deshalb kann da nicht gemittelt werden) nach (**??**)

$$\overline{c_\mathrm{k}} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{n=1}^{3} c_{\mathrm{k}_n} \qquad \text{mit} \quad n = 3$$

Aus den Werten von 1 und den Massen der zu erhitzenden Körper

$$\begin{aligned} m_\mathrm{Al} &= 0,11279\,\mathrm{kg} \\ m_\mathrm{Cu} &= 0,23645\,\mathrm{kg} \\ m_\mathrm{Graphit} &= 0,10760\,\mathrm{kg} \end{aligned}$$

werden nun die $\overline{c_\mathrm{k}}$ zu den einzelnen Metallen berechnet, indem von Formel (7) gebrauch gemacht wird. Diese Werte werden über

$$C_\mathrm{p} = \frac{\overline{c_\mathrm{k}} \cdot m_\mathrm{k}}{n_\mathrm{k}} = \overline{c_\mathrm{k}} \cdot M$$

zu C_p umgerechnet, wobei M [1, S.8] für das Verhältnis von Masse und Stoffmenge steht und auf der Praktikumsanleitung angegeben ist. Die gesuchten C_V werden nun folgendermaßen berechnet.

$$\begin{aligned} C_\mathrm{V} &= C_\mathrm{p} & - \quad & 9\alpha^2 \kappa V_0 T_\mathrm{m} && (9) \\ &= \overline{c_\mathrm{k}} \cdot M & - \quad & 9\alpha^2 \kappa V_0 T_\mathrm{m} && (10) \end{aligned}$$

Tabelle 2: Für die einzelnen Stoffe wurden die molaren Wärmekapazitäten bei konstantem Druck C_p und konstantem Volumen C_V aus der spezifischen Wärmekapazität c_k berechnet.

Stoff	$M\,[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mol}}]$	$c_\mathrm{k}\,[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kgK}}]$	$C_\mathrm{p}\,[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{molK}}]$	$C_\mathrm{V}\,[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{molK}}]$
Aluminium	0,0270	777,8	21,0	19,9
Kupfer	0,0635	635,3	40,3	39,6
Graphit	0,0120	778,1	9,3	9,3

$$\Delta C_\mathrm{V} = \sqrt{\Delta C_p^2 + (9\alpha^2 \kappa V_0)^2 \cdot \Delta T_\mathrm{m}^2}$$

$$\begin{aligned} \text{Aluminium} : C_\mathrm{V} &= & (20 \pm 8)\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\ K}} \\ \text{Kupfer} : C_\mathrm{V} &= & (39 \pm 1)\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\ K}} \\ \text{Graphit} : C_\mathrm{V} &= & 9\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\ K}} \end{aligned}$$

Der Literaturwert [2] ist nach dem klassischen Dulong-Petit-Gesetz $c_\mathrm{k} = 3R = 24,9\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\ K}}$. Daraus ergeben sich folgende Abweichungen vom Literaturwert [2]:

$$\begin{aligned} \text{Aluminium} &: 19,7\% \\ \text{Kupfer} &: 56,6\% \\ \text{Graphit} &: 63,9\% \end{aligned}$$

5 Diskussion

Die aus den Messwerten berechneten spezifischen Wärmekapazitäten liegt nur bei Aluminium relativ nah an dem aus dem klassischen Dulong-Petit-Gesetz stammenden Literaturwert [2] von 3R. Ansonsten sind beim Kupfer und Graphit sehr weit vom tatsächlichen Wert liegende Werte rausgekommen. Die größte Fehlerquelle liegt darin, dass der erhitzte Körper definitiv nicht seine gesamte Wärmeenergie an das Wasser im Gefäß abgibt, da viel Wärme an die Umwelt abgegeben wird. Außerdem wurde wahrscheinlich eine oder mehrere Temperaturmessungen daruch verfälscht, dass das Thermometer zeitweise direkt mit dem Material in Berührung stand und teilweise nicht. Die zweite Fehlerquelle ist das Umfüllen vom Wasser in das Dewar-Gefäß, da dabei Wasser in Form von Dampf verloren geht, das jedoch nicht vom gemessen Wassergewicht abgezogen worden ist. Weitere im Vergleich kleine Messfehler ergeben sich durch eine nicht perfekte Eichung der Waage und des Thermometers. Durch die gemessenen Ungenauigkeiten kann das Dulong-Petit-Gesetz nicht bestätigt werden.

6 Literaturverzeichnis

[1] *Versuchanleitung V201 - Das Dulong-Petitsche-Gesetz.* TU Dortmund, 2019
[2] National Institute of Standards and Technology: *Fundamental Physical Constants* 09.Dezember.2019 `https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r`