

ANFÄNGERPRAKTIKUM 2015/2016

Das Dulong-Petitsche Gesetz

Durchführung: 10.11.15

Clara RITTMANN¹
Anja BECK²

Betreuerin:
Wiebke MALITZ

¹clara.rittmann@gmail.com

²anja.beck@tu-dortmund.de

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	2
2	Aufbau und Ablauf des Experiments	3
3	Auswertung	4
3.1	Fehlerrechnung	4
3.2	Auswertung der Messdaten	5
3.2.1	Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters . . .	5
3.2.2	Bestimmung der Wärmekapazität verschiedener Stoffe . .	5
4	Diskussion	7
4.1	Fehleranalyse	7
4.2	Dulong-Petitsches Gesetz	8
5	Anhang	9

1 Theorie

Bei identischen Temperaturdifferenzen gibt nicht jedes Material dieselbe Wärmemenge ab. In einem Schwimmbad friert man schneller als an der Luft. Im Winter berührt man ungern Gegenstände aus Metall, während es unproblematisch ist, welche aus Plastik anzufassen. Zwischen der Temperaturdifferenz ΔT und der Änderung der Wärmemenge ΔQ besteht linearer Zusammenhang

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

mit der Masse m und dem Proportionalitätsfaktor c_k , der sogenannten spezifischen Wärmekapazität. Die spezifische Wärmekapazität eines Mols wird als Molwärme C bezeichnet. Ist das Volumen konstant und wird keine zusätzliche Arbeit von Außen am System verrichtet, so ist die Änderung der Wärme identisch zur Änderung der inneren Energie U

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{V = \text{const}} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{V = \text{const}} . \quad (2)$$

Die innere Energie ist mit der kinetischen Energie E_{kin} wie folgt verknüpft

$$U = 2 \cdot \frac{R}{k} \cdot E_{\text{kin}} \quad (3)$$

mit der Boltzmannkonstante $b = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ und der Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$. Nach dem Äquipartitionstheorem ist die kinetische Energie pro Freiheitsgrad

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot T \quad (4)$$

und somit die innere Energie

$$U = 3 \cdot R \cdot T . \quad (5)$$

Hieraus ist direkt das Dulong-Petitsche Gesetz abzulesen. Es besagt, dass alle Elemente die selbe Atomwärme haben

$$C_V = 3 \cdot R . \quad (6)$$

Dieses Gesetz erweist sich in der Praxis in vielen Fällen als richtig. Es gilt aber nicht mehr für kleine Temperaturen oder Elemente mit niedrigem Atomgewicht. Eine Erklärung dafür stammt aus der Quantenmechanik. Energien können nicht in beliebig kleinen Beträgen aufgenommen werden, sondern in gequantelten Portionen zu diskreten Zeiten mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten. Das Dulong-Petit-Gesetz ist lediglich ein Spezialfall für hohe Energien d.h. Temperaturen.

2 Aufbau und Ablauf des Experiments

Ziel der Durchführung ist es die spezifischen Wärmekapazitäten zweier Proben (Blei und Graphit) und daraus die spezifischen Wärmekapazitäten zu bestimmen, um das Dulong-Petit'sche Gesetz zu überprüfen. Es ist es schwer realisierbar ein System bei konstantem Volumen zu halten. Allgemein wird unterschieden zwischen Wärmeänderungen bei konstantem Volumen V und Wärmeänderungen bei konstantem Druck P . Sie lassen sich überführen, wenn der lineare Ausdehnungskoeffizient α , das Kompressionsmodul κ , das Molvolumen V_0 und die aktuelle Temperatur T bekannt sind

$$C_P - C_V = 9 \cdot \alpha^2 \cdot \kappa \cdot V_0 \cdot T \quad . \quad (7)$$

In ein Mischungskalorimeter wurde immer die gleiche Menge Wasser mit Gewicht m_W und der Temperatur T_W gefüllt. Die Probe der Masse m_k wurde in einem Wasserbad auf möglichst hohe Temperaturen T_k erhitzt und dann in das Mischungskalorimeter gehalten. Die Probe gab Wärme an das Wasser ab, bis sich nach einiger Zeit die Mischungstemperatur T_m einstellte. Graphit wurde nur einmal, Blei vierfach gemessen. Alle Temperaturen wurden mit einem Thermometer gemessen.

Aus der Tatsache, dass die von der Probe abgegebene Wärme, der vom Wasser und dem Mischungskalorimeter (g) aufgenommenen entspricht, lässt sich die spezifische Wärmekapazität des Probekörpers berechnen

$$c_k = \frac{(c_W m_W + c_g m_g)(T_m - T_W)}{m_k(T_k - T_m)} \quad (8)$$

Die spezifische Wärme von Wasser ist $c_W = 4.18 \text{ J/(g K)}$. Die Wärme, die das Mischungskalorimeter aufnimmt, wird in einer separaten Messung bestimmt. In das Kalorimeter wird hierzu aus zwei Bechergläsern x und y Wasser gefüllt. x hat Raumtemperatur und y wurde erhitzt. Auch hier stellt sich eine Mischungstemperatur T_m ein. Die gesuchte Größe ist

$$c_g m_g = \frac{c_W m_y(T_y - T_m) - c_W m_x(T_m - T_x)}{T_m - T_x} \quad . \quad (9)$$

3 Auswertung

3.1 Fehlerrechnung

Im folgenden wurden Mittelwerte von N Messungen der Größe x berechnet

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (10)$$

sowie die Varianz

$$V(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (11)$$

woraus die Standardabweichung folgt

$$\sigma_x = \sqrt{V(x)}. \quad (12)$$

Die Standardabweichung des Mittelwertes, kürzer auch Fehler des Mittelwertes genannt, bezieht noch die Anzahl der Messungen mit ein. Mehr Messungen führen zu einem kleineren Fehler

$$\Delta_x = \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}}. \quad (13)$$

3.2 Auswertung der Messdaten

3.2.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Die Masse des kalten Wassers betrug

$$m_x = 251.80 \text{ g},$$

die des warmen Wassers war

$$m_y = 317.80 \text{ g}.$$

Zusammen mit der Temperatur des kalten Wassers

$$T_x = 21.6^\circ\text{C},$$

der des warmen Wassers

$$T_y = 99.7^\circ\text{C}$$

und der Endtemperatur

$$T_m = 61.0^\circ\text{C},$$

eingesetzt in Formel (9) kann die Wärmekapazität des Kalorimeters zu

$$c_g m_g = 252.279 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (14)$$

bestimmt werden.

3.2.2 Bestimmung der Wärmekapazität verschiedener Stoffe

Graphit

Für den

$$m_G = 108.01 \text{ g}$$

schweren Graphitkörper, der mit einer Anfangstemperatur von

$$T_k = 75.0^\circ\text{C}$$

solange in

$$T_{w, G} = 23.0^\circ\text{C}$$

kaltes Wasser getaucht wurde bis Körper und Wasser die Mischtemperatur von

$$T_{m, G} = 26.0^\circ\text{C}$$

erreicht hatten, ergibt Formel (8) eine spezifische Wärmekapazität

$$c_G = 1.50 \frac{\text{J}}{\text{g K}}. \quad (15)$$

Das Produkt aus diesem Wert und der Molmasse von Graphit¹ liefert die Molwärme von Graphit bei konstantem Druck

$$C_{G,P} = 18.04 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \quad (16)$$

Schlussendlich kann nun mit Gleichung (7) die Molwärme von Graphit bei konstantem Volumen

$$C_{G,V} = 18.01 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (17)$$

berechnet werden¹.

Blei

Temp. Körper	Temp. Wasser	Mischtemperatur	Spez. Wärmekapazität
78.0	22.3	24.7	0.219
81.0	21.9	24.4	0.215
79.5	21.9	24.0	0.184
65.0	22.4	23.9	0.178

Tabelle 1: Messung der Temperatur in °C und mit (8) resultierende spezifische Wärmekapazität in J/(g K)

Die Messung erfolgte mit einem

$$m_B = 544.59 \text{ g}$$

schweren Bleikörper. Der Mittelwert der Werte für die spezifische Wärmekapazität ist

$$c_B = (0.199 \pm 0.009) \frac{\text{J}}{\text{g K}}. \quad (18)$$

Auch dieser Wert wird mit der Molmasse von Blei¹ multipliziert, um auf die Molwärme von Blei bei konstantem Druck

$$C_{B,P} = (41.2 \pm 1.9) \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (19)$$

zu kommen. Eingesetzt in Gleichung (7) ist die gemittelte Molwärme von Blei bei konstantem Volumen

$$C_{B,V} = (39.5 \pm 1.9) \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad ^1. \quad (20)$$

¹Konstanten siehe Tabelle 4 im Anhang

4 Diskussion

4.1 Fehleranalyse

Bei der Diskussion der Versuchsergebnisse sind mehrere systematische Fehler zu beachten.

Der vermutlich gravierendste tritt bei der Temperaturmessung der Körper auf. Um ihre Temperatur im kochenden Wasser zu messen, mussten sie etwas herausgezogen werden. Vor allem beim Graphit, aber auch beim Blei, verringerte sich während diesen wenigen Sekunden schon merklich die Temperatur. Das Thermometer hatte außerdem eine Einstellzeit von einigen Sekunden, was eine schnelle Messung der Temperatur zusätzlich erschwerte. Des Weiteren kann nicht sichergestellt werden, dass ausschließlich die Temperatur des Körpers, sondern auch die des Wasser(dampf)s gemessen wurde.

Zudem gab es zu jedem Zeitpunkt unregistrierte Wärmeverluste, beim Tragen des Körpers vom kochenden Wasser zum Kalorimeter und während die Mischtemperatur sich eingestellt hat.

Werden nun die Messwerte mit den Literaturwerten¹ (Tabelle 2) verglichen, ergibt sich ein Widerspruch. Die oben diskutierten Fehler führen zu realen Körpertemperaturen $T_{k, \text{real}} < T_{k, \text{gem.}}$, da die Wärme des Wasserdampfs herausgerechnet werden muss. Auch sollte gelten $T_{m, \text{real}} > T_{m, \text{gem.}}$, da die verlorene Wärme im Kalorimeter beachtet werden muss. Nach (8) müsste also $c_{k, \text{real}} > c_{k, \text{gem.}}$ sein. Die Abweichung vom Literaturwert, wenn die systematischen Fehler mit eingerechnet werden, wäre demnach noch größer.

	spez. Wärmekap. gem.	spez. Wärmekap. Lit.	Abweichung
Graphit	1.50 J/(g K)	0.708 J/(g K)	+111.9%
Blei	0.199 J/(g K)	0.129 J/(g K)	+54.3%

Tabelle 2: Vergleich der gemessenen spezifischen Wärmekapazität mit Literaturwerten

Es müssen demnach weitere relevante, aber unbekannte systematische Fehler gemacht worden sein.

¹W. Walcher: „Praktikum der Physik“, Tabellen-Anhang

4.2 Dulong-Petitsches Gesetz

Ziel des Versuchs war die Verifikation oder Widerlegung des Dulong-Petitschen Gesetzes (6), wonach die Molwärme eines beliebigen Stoffes bei konstantem Volumen

$$C_V = 24.94 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (21)$$

ist. Der Vergleich mit den gemessenen Werten ist schwer, da die schon die Werte für die spezifische Wärmekapazität sehr von den Literaturwerten abweichen, wie das vorige Kapitel erklärt. Werden allerdings die Literaturwerte,

	Gemessen	Literaturwert ²
Graphit	18.01	8.50
Blei	39.5	26.72

Tabelle 3: Molwärmen bei konstantem Volumen in J/(mol K)

also die „wahren“ Wärmekapazitäten, mit dem Dulong-Petitschen Gesetz verglichen liegt der Schluss nahe, dass das Gesetz auf keinen Fall für alle Stoffe gilt, wobei es für die schweren eher zutrifft, als für die leichten.

²Berechnet als Produkt aus dem Literaturwert für die spezifische Wärmekapazität und der Molmasse (siehe Tabelle 4 im Anhang)

5 Anhang

	lin. Ausdehnungs- koeffizient in $10^{-6}/\text{K}$	Kompressions- modul in 10^9 N/m^2	Molvolumen in m^3/mol	Molmasse in g/mol
Blei	29.0	42	$1.826 \cdot 10^{-5}$	207.2
Graphit	8	33	$5.357 \cdot 10^{-6}$	12.0

Tabelle 4: Benötigte Konstanten³

²aus Versuchsanleitung zu V201, Anfängerpraktikum TU Dortmund

³aus Versuchsanleitung zu V201, Anfängerpraktikum TU Dortmund