

VERSUCH 201

## **Das Dulong-Petitsche Gesetz**

Lars Kolk

`lars.kolk@tu-dortmund.de`

Julia Sobolewski

`julia.sobolewski@tu-dortmund.de`

Durchführung: 09.01.2018

Abgabe: 16.01.2018

TU Dortmund – Fakultät Physik

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Ziel</b>	<b>3</b>
<b>2 Theorie</b>	<b>3</b>
2.1 Das Kalorimeter . . . . .	3
2.2 Das Dulong-Petitsche Gesetz . . . . .	5
2.3 Quantenmechanische Methode . . . . .	5
<b>3 Durchführung</b>	<b>6</b>
3.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters . . . . .	6
3.2 Bestimmung der Wärmekapazitäten verschiedener Stoffe . . . . .	6
<b>4 Auswertung</b>	<b>6</b>
4.1 Kapazität des Kalorimeters . . . . .	6
4.2 Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität . . . . .	6
4.2.1 Graphit . . . . .	6
4.2.2 Blei . . . . .	7
4.2.3 Aluminium . . . . .	8
4.3 Berechnung der Molwärme . . . . .	9
<b>5 Diskussion</b>	<b>10</b>
<b>Literatur</b>	<b>10</b>

## 1 Ziel

In diesem Versuch wird mithilfe der Molwärme überprüft, ob die Schwingungsbewegungen der Atome beziehungsweise Moleküle noch klassisch beschrieben werden kann, oder ob dies nur mithilfe der Quantenmechanik möglich ist.

## 2 Theorie

Wird ein Körper um die Temperatur  $dT$  erwärmt, so nimmt er eine Wärmemenge  $dQ$  auf. Die Wärmemenge  $dQ$  die erforderlich ist, um ein Mol eines Stoffes um die Temperatur  $dT$  zu erwärmen, wird als Molwärme bezeichnet. Es gilt:

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (1)$$

Bei der Erwärmung eines Stoffes muss unterschieden werden, ob dies bei konstanten Volumen  $V$  oder konstanten Druck  $p$  geschieht. Dies wird durch entsprechende Indizes verdeutlicht:

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V \quad C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p. \quad (2)$$

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik gilt

$$dU = dQ + dA. \quad (3)$$

Dabei ist  $U$  die innere Energie und  $A$  die Arbeit, die verrichtet wird.

Wenn keine Arbeit am Stoff verrichtet wird, lässt sich für  $C_V$  eine alternative Formulierung finden:

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (4)$$

Der Unterschied zwischen  $C_p$  und  $C_V$  ist gegeben durch :

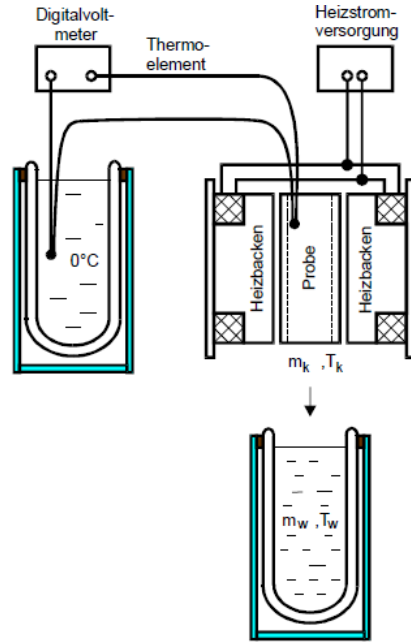
$$C_V = C_p - 9\alpha^2 \kappa V_0 T \quad (5)$$

$$C_V = c_k M - 9\alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} T. \quad (6)$$

Dabei sind  $\alpha$  und  $\kappa$  Materialkonstanten,  $V_0$  das Molvolumen und  $M$  die molare Masse.  $c_k$  ist die spezifische Wärmekapazität.

### 2.1 Das Kalorimeter

Das Kalorimeter besteht aus einem rohrförmigen Probenkörper mit Masse  $m_k$  und Temperatur  $T_k$ . Dieses wird mit Wasser der Temperatur  $T_w < T_k$  und Masse  $m_w$  befüllt. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 1 zu sehen.



**Abbildung 1:** Schematischer Aufbau des Kalorimeters [1, S. 158].

Aufgrund des Temperaturunterschieds  $\Delta T$  stellt sich eine Mischtemperatur  $T_m$  ein. Die vom Probenkörper abgegebene Wärmemenge  $Q_1$  ist dann gegeben durch:

$$Q_1 = c_k m_k \cdot (T_k - T_m). \quad (7)$$

Für die vom Wasser und den Wänden des Kalorimeters aufgenommene Wärmemenge  $Q_2$  gilt:

$$Q_2 = (c_w m_w + c_g m_g) (T_m - T_w), \quad (8)$$

wobei  $c_w$  hier die spezifische Wärmekapazität des Wassers und  $c_g m_g$  die Wärmekapazität des Kalorimeters ist. Unter der Annahme, dass eine vernachlässigbare Wärmemenge an die Umgebung abgegeben oder aufgenommen wird und das System keine Arbeit verrichtet, können die Wärmemengen gleichgesetzt werden und es ergibt sich der Zusammenhang:

$$c_k = \frac{c_w m_w + c_g m_g}{m_k} \cdot \frac{T_m - T_w}{T_k - T_m} \quad (9)$$

Die Wärmekapazität des Kalorimeters kann mithilfe zweier Wassermengen der Massen  $m_x, m_y$  und Temperaturen  $T_x, T_y$  bestimmt werden. Unter den selben Voraussetzungen, die bei (9) angenommen werden, lässt sich nun der Zusammenhang

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T'_m) - c_w m_x (T'_m - T_y)}{T'_m - T_y} \quad (10)$$

herleiten.  $T'_m$  ist dabei die Mischtemperatur der beiden Wassermengen.

## 2.2 Das Dulong-Petitsche Gesetz

Das Dulong-Petitsche Gesetz besagt, dass die aufgenommene Molwärme eines Körpers unabhängig von seinen chemischen Eigenschaften immer  $3R$  beträgt, wobei  $R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol K})$  [3] die allgemeine Gaskonstante ist. Dies folgt aus der Annahme, dass Atome in Festkörpern harmonische Schwingungen durchführen, was zur Folge hat, dass

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \langle E_{\text{pot}} \rangle \quad (11)$$

gilt. Daraus folgt

$$\langle U \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle + \langle E_{\text{pot}} \rangle = 2\langle E_{\text{kin}} \rangle \quad (12)$$

Das Äquipartitionstheorem besagt, dass ein Atom im thermischen Gleichgewichtszustand bei absoluter Temperatur  $T$  pro Bewegungsfreiheitsgrad eine mittlere kinetische Energie von  $\frac{1}{2}kT$  besitzt, wobei  $k$  die Boltzmannsche Konstante ist. Daraus folgt:

$$\langle U \rangle = kT \quad (13)$$

Unter Berücksichtigung, dass ein Atom 3 Bewegungsfreiheitsgrade hat und dass sich in einem Mol  $6,02 \cdot 10^{23}$  Atome befinden, folgt für die Molwärme

$$C_V = 3R \quad (14)$$

## 2.3 Quantenmechanische Methode

Zwar strebt die Molwärme vieler Stoffe bereits bei Zimmertemperatur tatsächlich gegen  $3R$ , jedoch fällt auf, dass Stoffe mit geringen Atomgewicht erst bei hohen Temperaturen eine Molwärme von  $3R$  erreichen. Dieser Widerspruch zum Dulong-Petitschen Gesetz folgt aus der dort getroffenen Annahme, dass Atome bei Schwingungen beliebige Energiebeträge aufnehmen oder abgeben können, was der Quantenmechanik widerspricht. Laut dieser können mit  $\omega$  oszillierende Atome nur gequantelte Energiemengen

$$\Delta U = n \cdot \hbar \cdot \omega \quad (15)$$

(wobei  $n \in \mathbb{N}$ ,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  und  $h$  = Plancksches Wirkumsquantum)

aufnehmen oder abgeben. Daraus ergibt sich ein anderer Zusammenhang zwischen mittlerer Energie und Temperatur:

$$\langle U_{\text{qu}} \rangle = \frac{3N\hbar\omega}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} \quad (16)$$

(wobei  $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$ )

Im Fall  $kT \gg \hbar\omega$  strebt die Energie jedoch gegen  $3R$ . Dies ist bei kleinen Massen aufgrund von  $\omega \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$  erst bei hohen Temperaturen der Fall.

## 3 Durchführung

### 3.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Zunächst wird Wasser in einem geeigneten Gefäß auf eine Temperatur  $T_x$  erwärmt und dessen Masse  $m_x$  mithilfe der Schnellwaage bestimmt. Die Temperatur  $T_x$  wird dabei mit einem Thermometer gemessen. Ebenso wird das Kalorimeter mit einer zweiten Wassermenge befüllt, dessen Masse  $m_y$  und Temperatur  $T_y$  auf gleiche Art bestimmt werden. Daraufhin wird die erste Wassermenge in das Kalorimeter gegeben. Es stellt sich infolgedessen eine Mischtemperatur  $T'_m$  ein, die ebenfalls gemessen wird.

### 3.2 Bestimmung der Wärmekapazitäten verschiedener Stoffe

Das Kalorimeter wird zunächst mit einer Wassermenge der Masse  $m_w$  befüllt. Wenn die Temperatur der Wand des Kalorimeters mit der des Wassers übereinstimmt, wird die Temperatur  $T_w$  gemessen. Ebenso wird in einem geeigneten Gefäß Wasser erhitzt. In dieses Wasser wird ein Material, dessen Masse  $m_k$  vorher gemessen wurde, eingetaucht. Wenn dieses eine Temperatur von mindestens 80°C erreicht hat, wird es dem Wasserbad entnommen und in das Kalorimeter eingetaucht. Die sich einstellende Temperatur im Kalorimeter wird gemessen. Daraufhin wird der Probekörper entfernt und die Messung zwei weitere Male für dieses Material durchgeführt. Die Messung soll für 3 Materiale durchgeführt werden.

## 4 Auswertung

### 4.1 Kapazität des Kalorimeters

Die aufgenommenen Messwerte sind

$$\begin{aligned}m_x &= 300 \text{ g} \\m_y &= 300 \text{ g} \\T_x &= 293,86 \text{ K} \\T_y &= 355,75 \text{ K} \\T_m &= 324,05 \text{ K}.\end{aligned}$$

Die spezifische Wärmekapazität von Wasser beträgt  $c_w = 4,18 \text{ J K/g}$  [1, S. 159]. Mit Gleichung (10) ergibt sich für die Kapazität des Kalorimeters

$$c_g m_g = 62,28 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

### 4.2 Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität

#### 4.2.1 Graphit

Die aufgenommenen Messwerte befinden sich in Tabelle 1. Die Masse des Probenkörpers beträgt hier  $m_g = 97,75 \text{ g}$ . Die Werte für die spezifische Wärmekapazität  $c_g$  ergeben sich

aus Gleichung (9).

**Tabelle 1:** Werte zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Graphit

	1. Messung	2. Messung	3. Messung
$m_W / \text{g}$	600	600	600
$T_W / \text{K}$	295,45	295,45	298,75
$T_g / \text{K}$	355,95	365,45	360,65
$T_m / \text{K}$	295,75	297,65	299,55
$c_g / \frac{\text{J}}{\text{gK}}$	0,131	0,853	0,344

Der Mittelwert ergibt sich aus

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (17)$$

und die Standardabweichung aus

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}. \quad (18)$$

Angewendet ergibt das

$$\bar{c}_g = \frac{c_{g1} + c_{g2} + c_{g3}}{3}$$

$$\Delta \bar{c}_g = \sqrt{\frac{1}{6} ((c_{g1} - \bar{c}_g)^2 + (c_{g2} - \bar{c}_g)^2 + (c_{g3} - \bar{c}_g)^2)}.$$

Somit beträgt die gemittelte Wärmekapazität

$$\bar{c}_g = (0,443 \pm 0,214) \frac{\text{J}}{\text{gK}}.$$

Der Theoriewert beträgt  $c_{\text{theo}} = 0,715 \text{ J}/(\text{gK})$  (s. [2]). Daher beträgt die Abweichung 38,06%.

#### 4.2.2 Blei

Die aufgenommenen Messwerte befinden sich in Tabelle 2. Die spezifischen Wärmekapazitäten  $c_b$  ergeben sich aus Gleichung (9). Der Probenkörper hat die Masse  $m_b = 535,33 \text{ g}$ .

**Tabelle 2:** Werte zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Blei

	1. Messung	2. Messung	3. Messung
$m_W / \text{g}$	600	600	600
$T_W / \text{K}$	299,15	299,75	303,45
$T_b / \text{K}$	357,55	366,15	367,35
$T_m / \text{K}$	301,45	302,55	303,95
$c_b / \frac{\text{J}}{\text{gK}}$	0,197	0,211	0,038

Die Mittelung mithilfe von (17) und (18) ergibt

$$\bar{c}_b = \frac{c_{b1} + c_{b2} + c_{b3}}{3}$$

$$\Delta \bar{c}_b = \sqrt{\frac{1}{6} ((c_{b1} - \bar{c}_b)^2 + (c_{b2} - \bar{c}_b)^2 + (c_{b3} - \bar{c}_b)^2)}.$$

Die spezifische Wärmekapazität beträgt

$$\bar{c}_b = (0,149 \pm 0,056) \frac{\text{J}}{\text{gK}}.$$

Der Literaturwert ist  $c_{\text{theo}} = 0,129 \text{ J}/(\text{gK})$  (s. [2]). Die Abweichung beträgt 15,27%.

#### 4.2.3 Aluminium

Die aufgenommenen Messwerte befinden sich in Tabelle 3. Der Probenkörper wiegt 106,58 g. Die spezifischen Wärmekapazitäten  $c_a$  ergeben sich aus Gleichung (9).

**Tabelle 3:** Werte zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Aluminium

	1. Messung	2. Messung	3. Messung
$m_W / \text{g}$	600	600	600
$T_W / \text{K}$	303,55	305,75	307,15
$T_a / \text{K}$	363,65	360,15	356,15
$T_m / \text{K}$	304,65	307,35	308,35
$c_a / \frac{\text{J}}{\text{gK}}$	0,450	0,731	0,605

Mithilfe der Gleichungen (17) und (18) ergibt sich die Mittelung

$$\bar{c}_a = \frac{c_{a1} + c_{a2} + c_{a3}}{3}$$

$$\Delta \bar{c}_a = \sqrt{\frac{1}{6} ((c_{a1} - \bar{c}_a)^2 + (c_{a2} - \bar{c}_a)^2 + (c_{a3} - \bar{c}_a)^2)}.$$



Für die spezifische Wärmekapazität ergibt sich somit

$$\bar{c}_a = (0,595 \pm 0,081) \frac{\text{J}}{\text{g K}}.$$

Der Literaturwert beträgt  $c_{\text{theo}} = 0,895 \text{ J}/(\text{g K})$  (s. [2]). Die Abweichung beträgt somit 33,49%.

### 4.3 Berechnung der Molwärme

Die Molwärme lässt sich mithilfe von Gleichung (6) bestimmen. Mithilfe von

$$\bar{T}_m = \frac{T_{m1} + T_{m2} + T_{m3}}{3}$$

$$\Delta\bar{T}_m = \sqrt{\frac{1}{6} ((T_{m1} - \bar{T}_m)^2 + (T_{m2} - \bar{T}_m)^2 + (T_{m3} - \bar{T}_m)^2)}.$$

werden die Mischtemperaturen zu

$$\bar{T}_{mg} = (297,65 \pm 1,10) \text{ K}$$

$$\bar{T}_{mb} = (302,65 \pm 0,72) \text{ K}$$

$$\bar{T}_{ma} = (306,78 \pm 1,11) \text{ K}$$

gemittelt. Die Werte für  $\rho$ ,  $M$ ,  $\alpha$  und  $\kappa$  befinden sich in der Versuchsanleitung [1, S. 159]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Molwärme nach Dulong-Petit beträgt

$$C_V = 3R = 24,942 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \quad (19)$$

**Tabelle 4:** Molwärmen der einzelnen Probenkörper und die Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz

	Graphit	Blei	Aluminium
$C_V / \frac{\text{J}}{\text{molK}}$	$5,284 \pm 2,571$	$29,053 \pm 11,519$	$14,929 \pm 2,193$
Abweichung	78,82 %	16,48 %	40,15 %

Die Abweichungen von  $C_V$  werden mithilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung

$$\Delta C_V = \sqrt{(M \Delta c)^2 + \left( -9\alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} \Delta T_m \right)^2}$$

berechnet.

## 5 Diskussion

Die in Kapitel 4.3 bestimmten Molwärmen weichen stark von dem Dulong-Petitschen Gesetz ab und legen den Schluss nahe, dass die klassische Methode nicht ausreicht, um die oszillatorische Bewegung der Atome zu beschreiben.

Allerdings sind die berechneten Werte nicht sehr aussagekräftig, da bereits die im Vorfeld bestimmten spezifischen Wärmekapazitäten der Probenkörper Abweichungen zwischen 15,27% und 38,06% von den jeweiligen Literaturwerten aufweisen.

Eine große Fehlerquelle bei der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten ist die Bestimmung der Temperatur des Probenkörpers. Da dieser in einem Wasserbad aufgeheizt wird und nur die Wassertemperatur gemessen werden kann, kann nicht die genaue Temperatur festgestellt werden. Desweiteren liegt kein abgeschlossenes System vor und es wird Wärme vom Probenkörper und Kalorimeter an die Umgebung abgegeben. Außerdem ist es bei der Bestimmung der Mischtemperaturen nicht möglich, das Wasser umzurühren, sodass sich die wärmere obere Wasserschicht nicht mit der kälteren unteren Schicht vermischt. Dies führt zu der falschen Annahme, dass die vom Thermometer konstant angezeigt Temperatur auch wirklich die Mischtemperatur ist.

## Literatur

- [1] TU Dortmund. *Das Dulong-Petitsche Gesetz*. 2017. URL: <http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V201.pdf>.
- [2] Wikibooks. *Spezifische Wärmekapazitäten*. 2017. URL: [https://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung\\_Chemie/\\_spezifische\\_W%C3%A4rmekapazit%C3%A4ten](https://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung_Chemie/_spezifische_W%C3%A4rmekapazit%C3%A4ten).
- [3] Wikibooks. *Thermodynamik - Das allgemeine Gasgesetz*. 2018. URL: [https://de.wikibooks.org/wiki/Thermodynamik#Das\\_allgemeine\\_Gasgesetz](https://de.wikibooks.org/wiki/Thermodynamik#Das_allgemeine_Gasgesetz).

# V201 - Dulong - Petitsches Gesetz

$$m_{\text{Kalori}} = 856,84 \text{ g}$$

$$m_{\text{Graphit}} = 237,92 \text{ g} - 139,77 \text{ g} = 97,75 \text{ g}$$

## ① Kapazität Kalorimeter

$$\begin{aligned} T_x &= 20,7^\circ\text{C} & m_x &= 300 \text{ g} \\ T_y &= 82,6^\circ\text{C} & m_y &= 300 \text{ g} \\ T_{\text{M}} &= 50,9^\circ\text{C} \end{aligned}$$

## Kapazität Graphit

$$\begin{aligned} m_{\text{W}} &= 600 \text{ g} & T_{\text{W}_1} &= 22,3^\circ\text{C} \\ & & T_{\text{Graphit}_1} &= 82,8^\circ\text{C} \\ & & T_{\text{M}_1} &= 22,6^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{W}_2} &= 22,3^\circ\text{C} \\ T_{\text{Graphit}_2} &= 92,3^\circ\text{C} \\ T_{\text{M}_2} &= \text{---} 24,5^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{W}_3} &= 25,6^\circ\text{C} \\ T_{\text{Graphit}_3} &= 87,5^\circ\text{C} \\ T_{\text{M}_3} &= 26,4^\circ\text{C} \end{aligned}$$

## Kapazität Blei

$$\begin{aligned} m_{\text{Blei}} &= 535,33 \text{ g} \\ m_{\text{W}} &= 600 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{W}_1} &= 26,6^\circ\text{C} \\ T_{\text{Blei}_1} &= 81,4^\circ\text{C} \\ T_{\text{M}_1} &= 28,3^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{W}_2} &= 26,6^\circ\text{C} \\ T_{\text{Blei}_2} &= 93^\circ\text{C} \\ T_{\text{M}_2} &= 29,4^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{W}_3} &= 30,3^\circ\text{C} \\ T_{\text{Blei}_3} &= \text{---} 94,2^\circ\text{C} \\ T_{\text{M}_3} &= 30,8^\circ\text{C} \end{aligned}$$

## Kapazität Aluminium

$$\begin{aligned} m_{\text{Alu}} &= 247,08 \text{ g} - 140,50 \text{ g} = 106,58 \text{ g} \\ m_{\text{W}} &= 600 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{W}_1} &= 30,4^\circ\text{C} \\ T_{\text{Alu}_1} &= 90,5^\circ\text{C} \\ T_{\text{M}_1} &= 31,5^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{W}_2} &= 32,6^\circ\text{C} \\ T_{\text{Alu}_2} &= 87^\circ\text{C} \\ T_{\text{M}_2} &= \text{---} 34,2^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{W}_3} &= 34,0^\circ\text{C} \\ T_{\text{Alu}_3} &= \text{---} 83,0^\circ\text{C} \\ T_{\text{M}_3} &= 35,2^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Scout