

# 1 Einleitung

Im Versuch „Das Dulong-Petitsche Gesetz“ V201 werden die Molwärmern verschiedener Materialien mit Hilfe der Mischungskalometrie-Methode ermittelt, um aus den daraus folgenden Ergebnissen Schlüsse über die Gültigkeit des Standardsystems zu ziehen, bzw. ob man Bewegungen von Atomen und Molekülen schon mit quantenmechanischen Methoden handhaben muss.

# 2 Theorie

Die Kernaussage des Dulong-Petitschen Gesetzes ist:

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v \quad (1)$$

Für das klassische System geht dann hervor, dass

$$C_v = 3R \quad (2)$$

gilt, wobei  $R$  die allgemeine Gaskonstante ist.

Nun wollen wir prüfen, ob auch die Wärmekapazität quantenmechanisch betrachtet werden muss, da angenommen wurde, dass beliebig kleine Wärmemengen abgegeben werden können, dies steht im Widerspruch zur Quantenmechanik. Für  $T \rightarrow \infty$  gilt jedoch,

$$\langle U \rangle \approx 3RT \quad (3)$$

was für die Gültigkeit des, aus der klassischen Physik hergeleiteten, Gesetzes spricht. Weiterhin benötigen wir  $C_p$ , dies kann bestimmt werden aus:

$$C_p - C_v = 9\alpha^2 \kappa V_0 T \quad (4)$$

Mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ , dem Kompressionsmodul  $\kappa$  und  $V_0$  dem Molvolumen, des untersuchten Materials.

Um nun die spezifische Wärmekapazität der Probekörper bestimmen zu können gilt:

$$c_k = \frac{(c_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}} + c_g m_g)(T_m - T_c)}{m_k(T_h - T_m)} \quad (5)$$

$c_g m_g$  ist dabei die Wärmekapazität des Kalorimeters, Index  $\text{H}_2\text{O}$  steht für das Wasser und Index  $k$  für den Probekörper. Die Temperaturen  $T$  mit den Indizes  $c$  („cold“) und  $h$  („hot“)

stehen in dieser Reihenfolge für die Temperatur des Wassers und des Probekörpers. Für das Kalorimeter gilt:

$$c_g m_g = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} m_h (T_h - T'_m) - c_{\text{H}_2\text{O}} m_c (T'_m - T_c)}{T'_m - T_c} \quad (6)$$

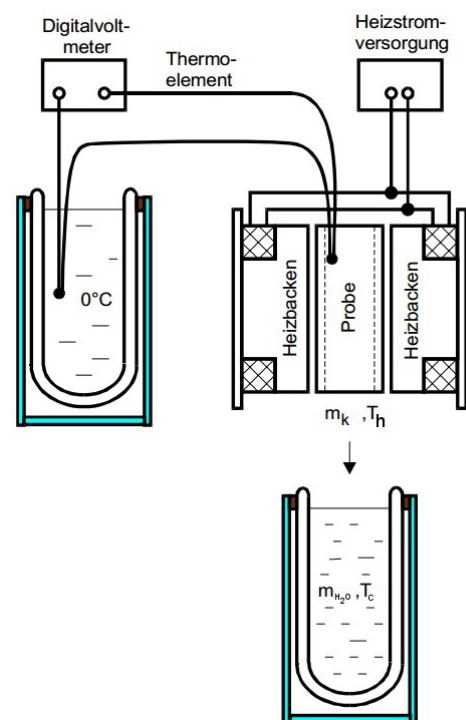
$m_c$  und  $m_h$  sind die Massen der beiden Wassermengen, die im zweiten Versuchsteil zusammen gemischt werden sollen und  $T_c$ ,  $T_h$  die dazu gehörigen Temperaturen, wobei gilt  $T_c < T_h$ .  $T'_m$  ist die Mischtemperatur der beiden Wassermengen  $m_c$ ,  $m_h$ . Um die Temperatur aus der ausgegebenen Spannung des Digitalvoltmeters bestimmen zu können gilt:

$$T = 25,157 U_\vartheta - 0,19 U_\vartheta^2 \quad (7)$$

### 3 Durchführung

Aus Abbildung 1 lässt sich der ungefähre Aufbau entnehmen, über das Digitalvoltmeter lässt sich die Temperatur bestimmen, als Referenz für das Digitalvoltmeter wird ein Thermoelement in 0 °C kaltes Wasser gelegt, wobei darauf geachtet werden sollte, dass das kalte Wasser am Boden 4 °C hat. Im Experiment soll  $C_p$  bestimmt werden.

Als erstes werden dafür die Probekörper in einem Wasserbad erhitzt bis das Wasser zu kochen anfängt, währenddessen wird noch die Temperatur  $T_c$  des Wassers im kalten Messbecher ermittelt. Die Temperatur  $T_h$  des kochenden Wassers wird gemessen um einen Vergleichswert für den Fehler des Aufbaus zu bekommen. Der erhitzte Probekörper (in unserem Fall Kupfer und Aluminium) wird nun in das kalte Wasser gesetzt und nach einer Minute die Temperatur des Mischwassers ermittelt. Zum Schluss wird noch die spezifische Wärmekapazität des Wassers ermittelt, da uns natürlich nur  $C_p$  von Kupfer bzw. Aluminium interessiert. Dies geschieht auf die selbe Art und Weise, allerdings wird vorher noch bestimmt wie viel erhitztes Wasser in das kalte Wasser gegeben werden muss, da die Masse gleich bleiben soll.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der Messapparatur (leicht verändert aus [3])

## 4 Auswertung

Im Folgenden sind die während des Versuchs aufgenommenen Messwerte und die aus diesen bestimmten Größen tabellarisch aufgeführt. An entsprechender Stelle sind Erklärungen zu den Messwerten und Umrechnungen gegeben. Aus Gründen der Stringenz, wird hier mit der Auswertung der Kalorimetermessung begonnen, um die daraus gewonnene Wärmekapazität in der Auswertung, der Materialmessung verwenden zu können.

### 4.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

In Tabelle 1 sind die mit dem Thermoelement gemessenen Spannungen, die aus diesen, über (7), berechneten Temperaturen und die jeweiligen Massen des kalten, des heißen und des gemischten Wassers, für jeden der drei Durchgänge angegeben.

Messung Nr.	Massen [g]		
	Kalt $m_c$	Heiß $m_h$	Misch $m_m$
1	$304,5 \pm 0,1$	$302,9 \pm 0,1$	$607,4 \pm 0,1$
2	$301,9 \pm 0,1$	$307,0 \pm 0,1$	$608,9 \pm 0,1$
3	$303,6 \pm 0,1$	$306,0 \pm 0,1$	$609,6 \pm 0,1$
Messung Nr.	Spannungen [mV]		
	Kalt $U_c$	Heiß $U_h$	Misch $U_m$
1	$0,90 \pm 0,01$	$4,06 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,01$
2	$0,91 \pm 0,01$	$4,10 \pm 0,01$	$2,22 \pm 0,01$
3	$0,92 \pm 0,01$	$4,09 \pm 0,01$	$2,27 \pm 0,01$
Messung Nr.	Temperaturen [°C]		
	Kalt $T_c$	Heiß $T_h$	Misch $T_m$
1	$21,38 \pm 0,25$	$96,49 \pm 0,24$	$54,76 \pm 0,25$
2	$21,64 \pm 0,24$	$97,52 \pm 0,24$	$52,76 \pm 0,24$
3	$21,88 \pm 0,25$	$97,23 \pm 0,24$	$54,00 \pm 0,24$

**Tabelle 1:** Messwerte zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Unter Verwendung der Messwerte aus Tabelle 1 erhält man durch (6) für jeden Durchgang einen Wert für die Wärmekapazität des Kalorimeters, welche in Tabelle 2 zu finden sind.

Für die Auswertung in Unterabschnitt 4.2 wird das Mittel dieser Werte  $\langle c_g m_g \rangle = (450 \pm 60) \text{ JK}^{-1}$  verwendet. Dabei ist der angegeben Fehler die Standardabweichung des Mittelwerts und nicht aus der Fehlerfortpflanzung berechnet.

Messung Nr.	Wärmekapazität $c_g m_g$ [JK <sup>-1</sup> ]
1	$310 \pm 26$
2	$583 \pm 30$
3	$453 \pm 28$

**Tabelle 2:** Errechnete Wärmekapazitäten des Kalorimeters

## 4.2 Bestimmung der Wärmekapazität der Metalle

Die Messwerte der Messungen für die Berechnung der Wärmekapazitäten von Kupfer (Cu) und Aluminium (Al) sind in Tabelle 3 und 4 zu finden. Dabei ist die jeweilig angegebene Temperatur  $T_c$ , die des Wassers im Kalorimeter,  $T_h$ , die des entsprechenden Metallzylinders und  $T_m$  die des Wassers nach dem eintauchen des Zylinders.

Messung Nr.	Spannungen [mV]		
	Kalt $U_c$	Heiß $U_h$	Misch $U_m$
1	$0,78 \pm 0,01$	$4,06 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,01$
2	$0,95 \pm 0,01$	$4,08 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,01$
3	$0,93 \pm 0,01$	$4,08 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,01$

Messung Nr.	Temperaturen [°C]		
	Kalt $T_c$	Heiß $T_h$	Misch $T_m$
1	$18,61 \pm 0,25$	$97,65 \pm 0,24$	$22,67 \pm 0,25$
2	$22,82 \pm 0,24$	$97,85 \pm 0,24$	$27,62 \pm 0,24$
3	$22,33 \pm 0,25$	$97,91 \pm 0,24$	$26,38 \pm 0,25$

**Tabelle 3:** Messwerte der Messung mit Kupfer

Messung Nr.	Spannungen [mV]		
	Kalt $U_c$	Heiß $U_h$	Misch $U_m$
1	$0,85 \pm 0,01$	$4,06 \pm 0,01$	$1,05 \pm 0,01$
2	$0,89 \pm 0,01$	$4,09 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,01$
3	$0,95 \pm 0,01$	$4,09 \pm 0,01$	$1,06 \pm 0,01$

Messung Nr.	Temperaturen [°C]		
	Kalt $T_c$	Heiß $T_h$	Misch $T_m$
1	$20,37 \pm 0,25$	$97,51 \pm 0,24$	$25,32 \pm 0,25$
2	$21,39 \pm 0,24$	$98,31 \pm 0,24$	$22,31 \pm 0,24$
3	$22,86 \pm 0,25$	$98,16 \pm 0,24$	$25,54 \pm 0,25$

**Tabelle 4:** Messwerte der Messung mit Aluminium

Da das Wasser im Kalorimeter einmal ausgetauscht wurde, wird im weiteren der Mittelwert der verwendeten Volumina  $\langle V_{\text{H}_2\text{O}} \rangle = (574,35 \pm 0,07) \text{ cm}^3$  verwendet. Durch wiegen wurden die Massen des Kupfer- und des Aluminiumzylinders zu  $m_{\text{Cu}} = (378,3 \pm 0,1) \text{ g}$  und  $m_{\text{Al}} = (254,6 \pm 0,1) \text{ g}$  bestimmt.

Aus den Werten in Tabelle 3 und 4, der Wärmekapazität des Kalorimeters  $\langle c_g m_g \rangle = (450 \pm 60) \text{ JK}^{-1}$  aus Unterabschnitt 4.1, den Massen der Metallzylinder und der spezifischen Wärmekapazität von Wasser  $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$  [3], lassen sich nun mit Hilfe von (5) die spezifischen Wärmekapazitäten der beiden Metalle bestimmen. In Tabelle 5 sind sowohl die spezifische Wärmekapazität bezogen auf ein Gramm als auch mit Bezug auf ein Mol angegeben, wobei zur Umrechnung die molaren Massen aus Tabelle 6 verwendet wurden.

Messung Nr.	spezifische Wärmekapazität $c_{\text{Cu}} [\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}]$	spezifische Wärmekapazität $c_{\text{Al}} [\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}]$
1	$0,649 \pm 0,060$	$1,704 \pm 0,131$
2	$0,821 \pm 0,063$	$0,302 \pm 0,114$
3	$0,679 \pm 0,062$	$0,917 \pm 0,123$
Messung Nr.	spezifische Wärmekapazität $c_{\text{Cu}} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	spezifische Wärmekapazität $c_{\text{Al}} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
1	$41,3 \pm 3,8$	$46,0 \pm 3,5$
2	$52,1 \pm 4,0$	$8,2 \pm 3,1$
3	$43,2 \pm 4,0$	$24,8 \pm 3,4$

**Tabelle 5:** Spezifische Wärmekapazitäten von Kupfer und Aluminium

Durch (4) erhält man, aus den Wärmekapazitäten bei konstantem Druck in Tabelle 5, die gesuchten Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen. Die für diese Umrechnung benötigten Konstanten des Kupfers und des Aluminiums sind in Tabelle 6 zu finden. Die Molvolumen der Metalle wurden dabei aus ihrer molaren Masse und der jeweiligen Dichte bestimmt. Als Temperatur wurden die Mischtemperaturen  $T_m$  aus Tabelle 3 und 4 verwendet.

Die daraus erhaltenen Werte, der Vergleich zwischen diesen und dem Literaturwert aus Tabelle 6 sowie die relative Abweichung der Messwerte von dem, durch das Dulong-Petitsche Gesetz vorhergesagte Wert  $C_V = 3R$ , wobei  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  [2] ist, sind in Tabelle 7 zu finden.

---

<sup>①</sup>linearer Ausdehnungskoeffizient

Material- konstanten[1], [3]	Kupfer (Cu)	Aluminium (Al)
Dichte $\rho [\text{gcm}^{-3}]$	8,96	2,70
Molmassen $M [\text{g mol}^{-1}]$	63,5	27,0
Molvolumen $V_0 [\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}]$	7,09	10,0
Ausdehnungskoeff. <sup>①</sup> $\alpha [10^{-6} \text{K}^{-1}]$	16,8	23,5
Kompressionsmodul $\kappa [10^9 \text{Nm}^{-2}]$	136	75
spez. Wärmekapazität Literatur $c_{lit} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	24,3205	24,192

**Tabelle 6:** Materialkonstanten von Kupfer und Aluminium

Messung Nr.	spezifische Wärmekapazität $C_{V,\text{Cu}} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Relative Abweichung $\frac{ C_{V,\text{Cu}} - 3R }{3R}$	Literaturvergleich $\frac{C_{V,\text{Cu}}}{C_{V,\text{lit}}}$
1	$35,7 \pm 3,7$	0,43	1,47
2	$45,3 \pm 4,0$	0,82	1,86
3	$36,7 \pm 3,9$	0,47	1,51

Messung Nr.	spezifische Wärmekapazität $C_{V,\text{Al}} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Relative Abweichung $\frac{ C_{V,\text{Al}} - 3R }{3R}$	Literaturvergleich $\frac{C_{V,\text{Cu}}}{C_{V,\text{lit}}}$
1	$36,6 \pm 3,4$	0,47	1,51
2	$-0,2 \pm 3,0$	1,01	-0,01
3	$15,3 \pm 3,3$	0,39	0,63

**Tabelle 7:** Vergleich der Wärmekapazitäten von Kupfer und Aluminium

### 4.3 Fehlerrechnung

In diesem Unterabschnitt sind die, für die Berechnung der in Abschnitt 4 gegebenen Fehler, benötigten Fehlergleichungen aufgestellt. Für jede dieser Gleichungen wurde die Gaußsche Fehlerfortpflanzung verwendet.

Der Fehler der Temperatur  $T$ , aus (7) ergibt sich aus der Gleichung:

$$\sigma_T = \sqrt{\sigma_U^2 (-0.38U + 25.157)^2}$$

Für die Wärmekapazität des Kalorimeters nach (6) lassen sich die Fehler bestimmen durch radizieren von:

$$\begin{aligned}\sigma_{c_g m_g}^2 &= \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^2 \sigma_{T_h}^2 m_h^2}{(T_m - t_c)^2} + c_{\text{H}_2\text{O}}^2 \sigma_{m_c}^2 + \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^2 \sigma_{m_h}^2 (T_h - T_m)^2}{(T_m - t_c)^2} \\ &+ 2\sigma_{T_m}^2 \left( \frac{-c_{\text{H}_2\text{O}} m_c - c_{\text{H}_2\text{O}} m_h}{T_m - t_c} - \frac{1}{(T_m - t_c)^2} (-c_{\text{H}_2\text{O}} m_c (T_m - t_c) + c_{\text{H}_2\text{O}} m_h (T_h - T_m)) \right)^2 \\ &+ \sigma_{t_c}^2 \left( \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} m_c}{T_m - t_c} + \frac{1}{(T_m - t_c)^2} (-c_{\text{H}_2\text{O}} m_c (T_m - t_c) + c_{\text{H}_2\text{O}} m_h (T_h - T_m)) \right)^2\end{aligned}$$

Den Fehler der spezifischen Wärmekapazitäten nach (5) erhält man als Wurzel aus:

$$\begin{aligned}\sigma_{c_k}^2 &= \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^2 \sigma_{m_{\text{H}_2\text{O}}}^2 (-T_c + T_m)^2}{m_k^2 (T_h - T_m)^2} + \frac{\sigma_{T_c}^2 (c_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}} + c)^2}{m_k^2 (T_h - T_m)^2} \\ &+ \frac{\sigma_{T_h}^2 (-T_c + T_m)^2}{m_k^2 (T_h - T_m)^4} (c_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}} + c)^2 \\ &+ \sigma_{T_m}^2 \left( \frac{1}{m_k (T_h - T_m)^2} (-T_c + T_m) (c_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}} + c) + \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}} + c}{m_k (T_h - T_m)} \right)^2 \\ &+ \frac{\sigma_c^2 (-T_c + T_m)^2}{m_k^2 (T_h - T_m)^2} + \frac{\sigma_{m_k}^2 (-T_c + T_m)^2}{m_k^4 (T_h - T_m)^2} (c_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}} + c)^2\end{aligned}$$

## 5 Diskussion

In diesem Abschnitt werden die während des Versuchs gemessenen Werte und die aus diesen berechneten Größen noch einmal genauer betrachtet und abschließend diskutiert, wobei auch auf den Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung Bezug genommen wird.

Die mit Hilfe des Thermoelements gemessenen Temperaturen, sind sowohl bei der Messung zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters als auch bei der Messung zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität der beiden Metalle scheinen plausibel zu sein.

Bei den berechneten Wärmekapazitäten, zeigt sich jedoch eine große Abweichung, im Vergleich zu den Literaturwerten. Bis auf die letzten beiden Messungen mit Aluminium weisen alle berechneten spezifischen Wärmekapazitäten eine deutliche Abweichung, durchschnittlich ca. 60% nach oben auf. Dies spräche für einen systematischen Fehler der Versuchsdurchführung. Da die Messungen an Aluminium und Kupfer jedoch abwechselnd durchgeführt wurden, die letzten beiden Messungen an Aluminium dabei die vierte und sechste Messung waren, müssen die Ursachen dieses systematischen Fehlers auch eine Erklärung für die vereinzelt auftretenden Abweichungen nach unten geben. Eine mögliche Begründung dieses Fehlers, stellt die starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität (5) dar. Wie aus Tabelle 4 zu erkennen ist unterscheiden sich die letzten beiden Messungen nur wenig von der ersten und von einander und dennoch führen diese geringen Abweichung bei den Messwerten zu den großen Abweichungen bei der spezifischen Wärmekapazität von Aluminium. Damit lässt sich nicht nur die Abweichung der beiden letzten Messungen an Aluminium erklären, sondern auch der systematische Fehler, der anderen spezifischen Wärmekapazitäten.

Ein andere Begründung ist die Annahme, es ginge in dem Kalorimeter keine Wärme in die Umgebung über, was nicht gänzlich realisierbar ist und damit die jeweilige Mischtemperatur geringer ausfällt als theoretisch bestimmt. Diese Temperaturdifferenz gegenüber dem idealisierten Fall führt mit der oben angeführten ersten Begründung zu einer umso größeren Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten.

Der Vergleich zwischen dem vom Dulong-Petitschen-Gesetz vorhergesagtem Wert für die Molwärme  $3R$  und den aus den Messwerten berechneten Molwärmen, zeigt ebenfalls den oben diskutierten systematischen Fehler. Jedoch zeigt sich, dass das Gesetz zumindest die richtige Größenordnung vorhersagt. Vergleicht man die  $3R$  mit den Literaturwerten  $C_v \approx 24$  so gibt das Gesetz sogar eine gute Näherung der ersten beiden Stellen.

Es zeigt sich demnach, dass das Dulong-Petitsche-Gesetz für den allgemeinen Fall eine gute Näherung der Molwärme von Festkörpern hergibt, der genaue Wert jedoch einen Grenzwert darstellt, wie es aus der quantenmechanischen Betrachtung folgt.



## Literatur

- [1] Günther Simon Dietmar Mende. *Physik. Gleichungen und Tabellen*. 16. Aufl. Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag München, 2009.
- [2] *SciPy*. URL: <http://docs.scipy.org/doc/>.
- [3] *Versuchsanleitung. V206 Wärmepumpe*. URL: <http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V201.pdf>.