

Versuch 201 - Das Dulong-Petitsche Gesetz

TU Dortmund, Fakultät Physik
Anfänger-Praktikum

Marc Posorske

marc.posorske@tu-dortmund.de

Fabian Lehmann

fabian.lehmann@tu-dortmund.de

29. November 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	2
1.1	Wärmekapazität	2
1.2	Das Mischungskalorimeter	2
1.3	Das Thermoelement	3
2	Durchführung	3
2.1	Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters	3
2.2	Bestimmung der Wärmekapazität der Proben	3
3	Auswertung	3
3.1	Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters	3
3.2	Bestimmung der Wärmekapazität von Graphit	4
3.3	Bestimmung der Wärmekapazität von Kupfer	5
3.4	Bestimmung der Wärmekapazität von Blei	5
4	Diskussion	7
4.1	Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters	7
4.2	Bestimmung der Wärmekapazität verschiedener Proben	7

1 Theorie

1.1 Wärmekapazität

Wärmekapazitäten c beschreiben das Vermögen eines Körpers bei einer Temperaturänderung Wärme zu speichern. Dabei wird unterteilt in C_P , Wärmekapazität bei konstantem Druck, und C_V , Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Das Dulong-Petitsche Gesetz [1] (Gl. 1) beruht auf der klassischen Physik und beschreibt die Wärmekapazität auf Basis der Schwingungen von Atomen mit beliebiger Energie. R ist hier die allgemeine Gaskonstante.

$$C_V = 3R \quad (1)$$

Dieses Gesetz ist bei schwereren Atomen bei höherer Temperatur auch näherungsweise gültig, jedoch ist mit der Quantenmechanik bekannt, dass die Schwingungsenergie nur gequantelt auftritt, also keine beliebigen Werte annehmen kann. Aufgrund dieser Beschaffenheit lässt sich schließen, dass die mittlere kinetische Energie eines Körpers immer kleiner ist, als man nach Dulong-Petit folgern würde.

1.2 Das Mischungskalorimeter

Die Funktionsweise des Mischungskalorimeters beruht auf der Temperaturänderung eines mit Wasser bekannter Masse und Temperatur gefüllten Dewar-Gefäßes bei dem Hinzufügen der erhitzten Probe bekannter Masse und Temperatur bei gleichbleibendem Druck. Ist die Wärmekapazität $c_g m_g$ (Gl. 2,[1]) des Kalorimeters bekannt, kann mit Gleichung (3) [1] die Wärmekapazität c_k der Probe berechnet werden. Dabei ist C_w die Wärmekapazität von Wasser, m_x und m_y sind die Wassermassen des Wassers mit den Temperaturen T_x und T_y , welche zur Bestimmung von $c_g m_g$ die Mischtemperatur T'_m ergeben, wenn die beiden Teile des Wasser im Dewar-Gefäß vermischt sind. Ähnlich ist die Größe T_m zu verstehen, welche die Mischtemperatur der Massen m_w , der Wassermasse, und m_k , der Masse der erhitzten Probe, mit den Temperaturen T_w , der Temperatur des Wassers, und T_k , der Temperatur der Probe, beschreibt.

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T'_m) - c_w m_x (T_y - T'_m)}{T'_m - T_x} \quad (2)$$

$$c_k = \frac{(c_w m_w + c_g m_g)(T_m - T_w)}{m_k(T_k - T_m)} \quad (3)$$

Das sich aus der bekannten molaren Masse der Probe ergebende C_P lässt sich dann mit Gleichung (4) [1] in C_V umrechnen. α ist der lineare Ausdehnungskoeffizient der Probe, κ das Kompressionsmodul der Probe, V_0 das Molvolumen der Probe und T die zugehörige Temperatur.

$$C_P - C_V = 9\alpha^2 \kappa V_0 T \quad (4)$$

1.3 Das Thermoelement

Das Thermoelement dient der Temperaturdifferenzmessung. Der bei Temperaturdifferenzen auftretende Elektronendrift beeinflusst das Kontaktpotential zwischen zwei verschiedenen Metallen, sodass sich aus der auftretenden Spannung zwischen zwei solcher Kontaktstellen auf die Temperaturdifferenz schließen lässt [1].

$$T = 25,157 U_{th} - 0,19 U_{th}^2 \quad (U_{th} \text{ in mV}) \quad (5)$$

Gültigkeitsbereich: $0 < T < 100^\circ \text{ C}$

2 Durchführung

2.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Das Dewargefäß wurde leer und halb gefüllt mit destilliertem Wasser gewogen. Die andere Hälfte des Wassers wurde ebenfalls gewogen und dann über einer Kochplatte erhitzt. Die temperaturdifferenzabhängigen Spannungen des Wassers im Dewar-Gefäß und des erhitzten Wassers im Gegensatz zu einem mit Eiswasser gefüllten Behältnisses wurden mit einem Thermoelement bestimmt und direkt im Anschluss ist das erhitzte Wasser in das Dewar-Gefäß gefüllt worden. Nach einer kurzen Zeit des Vermischens wurde abermals die temperaturdifferenzabhängige Spannung mit dem Thermoelement gemessen.

2.2 Bestimmung der Wärmekapazität der Proben

Bei den drei Proben von Blei, Graphit und Kupfer wurde jeweils analog vorgegangen, wobei Blei drei mal den Versuch durchlief. Zuerst wurde die Masse der Proben bestimmt, die daraufhin in Wasser über der Kochplatte erhitzt worden sind. Das Dewar-Gefäß wurde mit frischem destillierten Wasser befüllt gewogen, dann wurde die temperaturdifferenzabhängige Spannung des Wassers und der Probe gemessen. Die Probe wurde direkt im Anschluss komplett in das Wasser getaucht. Dann ist die temperaturdifferenzabhängige Spannung im Wasser und an der Probe solange durchgemessen worden, bis der gleiche Wert auftrat, welcher als mischtemperaturdifferenzabhängige Spannung aufgezeichnet wurde.

3 Auswertung

3.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Die gemessenen Spannungen lassen sich mit Gleichung (5) in Temperaturen umrechnen (Tab.3.2). Das Gewicht des hälftig aufgeteilten Wassers wurde auf $m_x = 104,59 \text{ g}$ und $m_y = 104,59 \text{ g}$ bestimmt. Daraus kann mit Gleichung (2) die Wärmekapazität des Kalorimeters errechnet werden (Gl. 6).

$$c_g m_g = 62,65 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (6)$$

	Masse m/g
Bleikörper	716,06
Graphitkörper	135,87
Kupferkörper	318,37
Dewar-Gefäß, m_D	360,00

Tabelle 3.1: Massen der Versuchsgegenstände

Messprobe	U/mV	Temperatur $T_i/^\circ\text{C}$
Wasser im Dewar-Gefäß bei Ausgangstemperatur, T_x	0,7	17,52
Mischwasser im Dewar-Gefäß bei Endtemperatur, T_m	1,9	47,11
erhitztes Wasser, T_y	3,3	80,95

Tabelle 3.2: Messwerte und Temperaturen des Versuchsablaufs (Kalorimeter)

3.2 Bestimmung der Wärmekapazität von Graphit

Material	$\rho/(\text{g/cm}^3)$	$M/(\text{g/Mol})$	$\alpha/(10^{-6} \text{ K}^{-1})$	$\kappa/(10^9 \text{ N/m}^2)$
Graphit	2,25	12,0	≈ 8	33
Kupfer	8,96	63,5	16,8	136
Blei	11,35	207,2	29,0	42

Tabelle 3.3: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Probematerialien [1]

Die Wärmekapazität c_k der Graphitprobe lässt sich mit Gleichung (3) aus den Werten aus Tabelle 3.1 und Tabelle 3.4, sowie der Wassermenge im Dewargefäß von m_w bestimmen (Gl. 8). Mit Gleichung (9) lässt sich daraus mit Tabelle 3.3 die Atomwärme C_P errechnen (Gl. 10). Der Zusammenhang zwischen C_P und C_V (Gl. 4) führt zu Gleichung (11) (mit $V_0 = M/\rho$) mit welcher sich C_V für Graphit berechnen lässt (Gl. 12).

$$m_w = 599,00 \text{ g} - m_D = 239,00 \text{ g} \quad (7)$$

$$c_k = 1,67 \frac{\text{J}}{\text{Kg}} \quad (8)$$

$$C_P = c_k \cdot M \quad (9)$$

$$C_P = 20,09 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (10)$$

$$C_V = C_P - 9\alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} T_m \quad (11)$$

$$C_V = 20,06 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (12)$$

Messprobe	U/mV	Temperatur T/°C
Wasser im Dewar-Gefäß bei Ausgangstemperatur, T_w	0,5	12,53
Dewar-Gefäß-Inhalt bei Endtemperatur, T_m	0,9	22,49
erhitze Probe, T_k	2,8	68,95

Tabelle 3.4: Messwerte und Temperaturen des Versuchsablaufs (Graphit)

3.3 Bestimmung der Wärmekapazität von Kupfer

Messprobe	U/mV	Temperatur T/°C
Wasser im Dewar-Gefäß bei Ausgangstemperatur, T_w	0,5	12,53
Dewar-Gefäß-Inhalt bei Endtemperatur, T_m	0,8	20,00
erhitze Probe, T_k	3,0	73,76

Tabelle 3.5: Messwerte und Temperaturen des Versuchsablaufs (Kupfer)

Die Wärmekapazitäten der Kupferprobe lassen sich mit Tabelle 3.5 und mit der Wassermenge im Dewargefäß von $m_w = 571,99 \text{ g} - m_D = 211,99 \text{ g}$ analog zu 3.2 bestimmen.

$$c_k = 0,41 \frac{\text{J}}{\text{Kg}} \quad (13)$$

$$C_P = 26,31 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (14)$$

$$C_V = 25,59 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (15)$$

3.4 Bestimmung der Wärmekapazität von Blei

Messprobe	U/mV	Temperatur T/°C
Wasser im Dewar-Gefäß bei Ausgangstemperatur, T_w	0,6	15,03
Dewar-Gefäß-Inhalt bei Endtemperatur, T_m	0,8	20,00
erhitze Probe, T_k	2,6	64,12

Tabelle 3.6: Messwerte und Temperaturen des Versuchsablaufs (Blei(1))

Die Wärmekapazitäten der Bleiprobe lassen sich aus den Tabellen 3.6, 3.7 und 3.8 und mit den Wassermengen im Dewargefäß von $m_w = 581,92 \text{ g} - m_D = 221,92 \text{ g}$ analog zu

Messprobe	U/mV	Temperatur T/°C
Wasser im Dewar-Gefäß bei Ausgangstemperatur, T_w	0,6	15,03
Dewar-Gefäß-Inhalt bei Endtemperatur, T_m	0,9	22,49
erhitze Probe, T_k	2,9	71,36

Tabelle 3.7: Messwerte und Temperaturen des Versuchsablaufs (Blei(2))

Messprobe	U/mV	Temperatur T/°C
Wasser im Dewar-Gefäß bei Ausgangstemperatur, T_w	0,6	15,03
Dewar-Gefäß-Inhalt bei Endtemperatur, T_m	0,7	17,52
erhitze Probe, T_k	3,0	73,76

Tabelle 3.8: Messwerte und Temperaturen des Versuchsablaufs (Blei(3))

3.2 bestimmen.

Bleiprobe (1)

$$c_{k,1} = 0,16 \frac{\text{J}}{\text{Kg}} \quad (16)$$

$$C_{P,1} = 32,33 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (17)$$

$$C_{V,1} = 30,63 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (18)$$

Bleiprobe (2)

$$c_{k,2} = 0,21 \frac{\text{J}}{\text{Kg}} \quad (19)$$

$$C_{P,2} = 43,75 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (20)$$

$$C_{V,2} = 42,05 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (21)$$

Bleiprobe (3)

$$c_{k,3} = 0,06 \frac{\text{J}}{\text{Kg}} \quad (22)$$

$$C_{P,3} = 12,69 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (23)$$

$$C_{V,3} = 11,00 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (24)$$

4 Diskussion

4.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Bei der Bestimmung der Wassermassen ist durch die möglichst zu erreichende Halbierung des Wassers vermutlich etwas ungenau gemessen worden, jedoch scheint das Ergebnis von $c_g m_g = 62,65 \frac{\text{J}}{\text{K}}$ ein akzeptabler Wert zu sein.

Wie auch bei den folgenden Messungen kommt es zu weiteren Ungenauigkeiten durch die Annahme, dass keine Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Da das in der Realität allerdings stattfindet, wird das Ergebnis verfälscht.

4.2 Bestimmung der Wärmekapazität verschiedener Proben

	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Mittelwert
$c_k / (\text{J}/(\text{K g}))$	0,16	0,21	0,06	$0,14 \pm 0,04$
$C_P / (\text{J}/(\text{K Mol}))$	32,33	43,75	12,69	$29,59 \pm 9,07$
$C_V / (\text{J}/(\text{K Mol}))$	30,63	42,04	11,00	$27,89 \pm 9,06$

Tabelle 4.1: Wärmekapazitätenmittlung (Blei)

Probe	$C_V / (\text{J}/(\text{K Mol}))$
Graphit	20,06
Kupfer	25,59
Blei	27,89

Tabelle 4.2: Wärmekapazitäten C_V der Messproben

Werden die Werte aus 3.4 gemittelt (Gl. 25) und daraus der Fehler berechnet (Gl. 27), so lässt sich Tabelle 4.1 zusammenstellen.

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (25)$$

$$S^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (26)$$

$$\Delta \bar{x} = \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (27)$$

Werden die zusammengestellten Wärmekapazitäten (Tab. 4.2) verglichen, so lässt sich grundsätzlich eine Tendenz ablesen, je schwerer die Substanz, desto größer der Wert von C_V , was auch grundsätzlich mit den theoretischen Annahmen übereinstimmt. Anders sieht das mit den Vermutungen über ein Streben gegen $C_V = 3R \approx 24,94 \frac{\text{J}}{\text{KMol}}$ aus (für R vgl.

[2]), der Mittelwert von Blei weicht sogar nach oben hin ab.

Dieses Verhalten lässt sich vermutlich durch verschiedenste Fehlerquellen erklären. Wie schon in 4.1 kommt es zu Ungenauigkeiten durch die Annahme, dass keine Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Diese Problematik wird hier noch verstärkt durch das Abschätzen des Momentes, an welchem T_m erreicht wird. Eine weitere Unsicherheit bestand durch die mangelnde Genauigkeit (auf 0,1 mV) des Spannungsmessgerätes des Thermoelementes. Vergleicht man die Literaturangaben [3] $c_{k,lit}$ mit den in dem Versuch ermittelten Werten,

Probe	$c_k/(J/(K\ g))$	$c_{k,lit}/(J/(K\ g))$	Δc_k
Graphit	1,67	0,71	135,2%
Kupfer	0,41	0,39	5,1%
Blei	$\approx 0,14$	0,13	7,7%

Tabelle 4.3: Literaturvergleich von c_k [3]

so ist eine recht gute Annäherung für Blei und Kupfer zu erkennen, c_k von Graphit weicht allerdings stark von dem Literaturwert ab. Außerdem ist auffällig, dass alle ermittelten Werte nach oben hin abweichen.

Literatur

- [1] Versuch Nr.201 – Das Dulong-Petitsche Gesetz.
http://129.217.224.2/HOMEPAGE/Anleitung_AP.html (1. Dezember 2012).
- [2] CODATA Value: molar gas constant. <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r>
(14.12.2012).
- [3] Dr. Rolf Winter. *Das große Tafelwerk*. Cornelsen, 2009.

201

Blei : 776,06 g

Graphit : 735,87 g

Kupfer : 378,37 g

D.-Gefäß : 360,00 g
(leer)

D.-Gefäß : 569,19 g
(mit Wasser)

Teil a) D.-Gefäß (Ausgangstemperatur) : 0,0007 V

D.-Gefäß (Endtemp.) : 0,0019 V

Reichtes Wasser : 0,0033 V

$m_x = 109,59 \text{ g}$

Teil b) $m_y = 104,59 \text{ g}$

Graphit: Graphit (erhitzt) : $(\cancel{0,0020 \text{ V}}) / 0,0028 \text{ V}$

D.-Gefäß (Ausgangstemp.) : $(\cancel{0,0007 \text{ V}}) / 0,0005 \text{ V}$

in Mischtemperatur : $(\cancel{0,0010 \text{ V}}) / 0,0009 \text{ V}$

Gefäß + Wassermasse : 575,00 g

23.11.12
12.11.12

Kupfer:

$$\text{Kupfer (erhitzt)} : \cancel{(0,0024V)} / 0,0030V$$

$$\text{D.-Seß (Ausgangstemp.)} : \cancel{(0,0007V)} / 0,0005V$$

$$\text{zu Mischtemp.} : \cancel{(0,0008V)} / 0,0008V$$

$$\text{Gefäß + Wassermasse} : 571,99g$$

Blei:

$$\text{Blei (erhitzt)} : 0,0026V / 0,0029V / 0,0030V$$

$$\text{D.-Seß (Ausgangstemp.)} : 0,0005V / 0,0006V / 0,0006V$$

$$\text{zu Mischtemp.} : 0,0008V / 0,0009V / 0,0007V$$

Gefäß + Wassermasse:

$$587,92g$$

23.11.12
R. Meyer