

# 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

<b>1</b>	<b>Theorie</b>	<b>2</b>
1.1	spezifische Wärmekapazität . . . . .	2
1.2	Das Mischungskalorimeter . . . . .	2
1.3	Das Thermoelement . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Durchführung</b>	<b>3</b>
2.1	Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters . . . . .	3
2.2	Bestimmung der Wärmekapazität der Proben . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Auswertung</b>	<b>3</b>
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
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>6</b>
4.1	Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters . . . . .	6
4.2	Bestimmung der Wärmekapazität verschiedener Proben . . . . .	7

# 1 Theorie

## 1.1 spezifische Wärmekapazität

Spezifische Wärmekapazitäten  $C$  beschreiben das Vermögen eines Körpers bei einer Temperaturänderung Wärme zu speichern. Dabei wird unterteilt in  $C_P$ , spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, und  $C_V$  spezifische 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.

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

Dieses Gesetz ist bei schwereren Atomen bei höherer Temperatur auch näherungsweise gültig, jedoch ist mit der Quantenmechanik bekannt, dass die Schwingungsenergie nur quantelt 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 die spezifische [1] Wärmekapazität  $c_k$  der Probe berechnet werden.

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

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

Das sich aus der bekannten molaren Masse der Probe ergebende  $C_P$  lässt sich dann mit Gleichung 4 [1] in  $C_V$  umrechnen.

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

## 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 auf die Temperaturdifferenz schließen lässt [1].

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

## 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

	Gewicht [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 [°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)

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).

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

### 3.2 Bestimmung der Wärmekapazität von Graphit

Material	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$M$ [g/Mol]	$\alpha$ [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]	$\kappa$ [ $10^9 \text{ N/m}^2$ ]
Graphit	2,25	12,0	$\approx 8$	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]

Messprobe	U [mV]	Temperatur [°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)

Die spezifische 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  $m_w = 599,00\text{g} - m_D = 239,00\text{g}$  bestimmen (Gl. 7). Mit Gleichung 8 lässt sich daraus mit Tabelle 3.3 die Atomwärme  $C_P$  errechnen (Gl. 9). Der Zusammenhang zwischen  $C_P$  und  $C_V$  (Gl. 4) führt zu Gleichung 10 (mit  $V_0 = M/\rho$ ) mit welcher sich  $C_V$  für Graphit berechnen lässt (Gl. 11).

$$c_k = 1,67 \frac{\text{J}}{\text{Kg}} \quad (7)$$

$$C_P = c_k * M \quad (8)$$

$$C_P = 20,09 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (9)$$

$$C_V = C_P - 9\alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} T_m \quad (10)$$

$$C_V = 20,06 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (11)$$

Messprobe	U [mV]	Temperatur [°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)

### 3.3 Bestimmung der Wärmekapazität von 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.

$$c_k = 0,41 \frac{\text{J}}{\text{Kg}} \quad (12)$$

$$C_P = 26,31 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (13)$$

$$C_V = 25,59 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (14)$$

### 3.4 Bestimmung der Wärmekapazität von Blei

Messprobe	U [mV]	Temperatur [°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))

Messprobe	U [mV]	Temperatur [°C]
Wasser im Dewar-Gefäß bei Ausgangstemperatur, $T_w$	0,6	15,03
Dewar-Gefäß-Inhalt bei Endtemperatur, $T_m$	0,9	22,29
erhitze Probe, $T_k$	2,9	71,36

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

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 3.2

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

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

bestimmen.

Bleiprobe (1)

$$c_{k,1} = 0,16 \frac{\text{J}}{\text{Kg}} \quad (15)$$

$$C_{P,1} = 32,33 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (16)$$

$$C_{V,1} = 30,63 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (17)$$

Bleiprobe (2)

$$c_{k,2} = 0,21 \frac{\text{J}}{\text{Kg}} \quad (18)$$

$$C_{P,2} = 43,75 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (19)$$

$$C_{V,2} = 42,04 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (20)$$

Bleiprobe (3)

$$c_{k,3} = 0,06 \frac{\text{J}}{\text{Kg}} \quad (21)$$

$$C_{P,3} = 12,69 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (22)$$

$$C_{V,3} = 11,00 \frac{\text{J}}{\text{KMol}} \quad (23)$$

## 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. 24) und daraus der Fehler berechnet (Gl. 26), so lässt sich Tabelle 4.1 zusammenstellen.

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (24)$$

$$S^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (25)$$

$$\Delta \bar{x} = \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (26)$$

Vergleicht man die zusammengestellten Wärmekapazitäten (Tab. 4.2), 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, 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.

## Literatur

[1] Versuch Nr.201 - Das Dulong-Petitsche Gesetz.

201

Blei : 776,06 g

Graphit : 735,87 g

Kupfer : 378,37 g

D.-Gefäß : 360,00 g  
(leer)

D.-Gefäß : 569,79 g  
(mit Wasser)

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

D.-Gefäß (Endtemp.) : 0,0019 V

Reinheits Wasser : 0,0033 V

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

Teil b)

$m_y = 104,59 \text{ g}$

Graphit:

Graphit (erhitzt) : ~~(0,0020 V) / 0,0028 V~~

D.-Gefäß (Ausgangstemp.) : ~~(0,0007 V) / 0,0005 V~~

in Mischtemperatur : ~~(0,0010 V) / 0,0009 V~~

Gefäß + Wassermasse : 575,00 g

23.11.12  
12.11.12



Kupfer:

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

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

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

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

Blei:

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

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

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

Gefäß + Wassermasse:

$$587,92g$$

23.11.12  
R. Mayer