**V201: Das Dulong-Petitsche Gesetz**

Protokoll zum Versuch des Anfängerpraktikums für Medizinphysiker  
Technische Universität Dortmund

**Michelle Wendler & Phuong Quynh Ngo**Gruppe 4

Versuchsdatum: 13.12.2019  
Protokoll verfasst am: 18.12.2019

**michelle.wendler@tu-dortmund.de  
phuong-quynh.ngo@tu-dortmund.de**

**1 Ziel des Versuchs**

Bei diesem Versuch soll das Dulong-Petitsche Gesetz auf seine Anwendbarkeit überprüft werden, indem die Molwärme verschiedener Festkörper bestimmt wird. Aus den Ergebnissen lässt sich diskutieren, ob die Schwingungen der Atome, bzw. Moleküle, von Festkörpern mit Hilfe der klassischen Mechanik beschrieben werden können, oder ob diese quantenmechanisch zu betrachten sind.

**2 Theorie**

**2.1 Klassische Mechanik**

Wird ein Mol eines Stoffes um die Temperatur erhöht, so nimmt dieser die Wärmemenge auf. Dieser Vorgang lässt sich mit der Formel

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 1 ) |

beschreiben. Hierbei bezeichnet die Molwärme, bzw. molare Wärmekapazität, eines Stoffes. Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik kann die aufgenommene Wärmemenge als Energie betrachtet werden, solange an dem Stoff keine Arbeit verrichtet wird.

Bei der Molwärme ist zu unterscheiden, ob einem Körper aus dem jeweiligen Stoff die Wärme unter konstantem Volumen oder konstanten Druck zugeführt wird. Mit der spezifischen Wärmekapazität und der molaren Masse lässt sich ein Zusammenhang der beiden Molwärmen und herleiten:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 2 ) |

α und κ sind hierbei linearer Ausdehnungskoeffizient und Kompressionsmodul des Stoffes. beschreibt das Molvolumen.

Die Molwärme bezieht sich, anders als die spezifische Wärmekapazität , nicht auf die Masse des Stoffes eines Körpers, sondern auf seine Stoffmenge. Beide Wärmekapazitäten sind über die Beziehung

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 3 ) |

miteinander verknüpft. Die spezifische Wärmekapazität ist, im Hinblick auf die Formeln ( 1 ) und ( 2 ), der Proportionalitätsfaktor, welcher maßgebend für die Änderung der Wärmemenge bei einer Temperaturänderung ist.

Das Dulong-Petitsche Gesetz sagt nun aus, dass bei festen Körpern die Molwärme bei konstantem Volumen unabhängig von den Stoffeigenschaften dieses Körpers immer

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 4 ) |

beträgt. R ist hierbei die universelle Gaskonstante mit dem Wert

Die Herleitung des Gesetzes erfolgt über die Betrachtung der Energie: Die Atome in Festkörpern sind durch sogenannte Gitterkräfte an einen Punkt gebunden, um den sie nur noch harmonische Schwingungen ausführen können. Durch der dem Körper zugeführten Wärme werden die Atome angeregt und fangen an zu Schwingen. Diese Schwingungen lassen sich mit dem harmonischen Oszillator vergleichen. Bei einem harmonischen Oszillator gilt, dass sich die zeitlich gemittelte Gesamtenergie aus der Summe einer mittleren potentiellen und einer mittleren kinetischen Energie zusammensetzt

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 5 ) |

Da die mittlere potentielle und die mittlere kinetische Energie eines harmonischen Oszillators, und damit auch die eines angeregten harmonisch schwingenden Atoms, gleich sind, vereinfacht sich Formel ( 5 ) zu

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 6 ) |

Bei Betrachtung des Äquipatitionstheorems ( Gleichverteilungsgesetz ), welches besagt, dass ein Atom im Temperaturgleichgewicht mit seiner Umgebung dieselbe mittlere kinetische Energie

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 7 ) |

für jeden Bewegungsfreiheitsgrad besitzt, ergibt sich mit den, durch die Schwingung, 3 Bewegungsfreiheitsgraden der Atome eine Energie von

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 8 ) |

Hierbei ist die Boltzmann Konstante. Nutzt man den ersten Hauptsatz der Thermodynamik aus, folgt für die Molwärme bei konstantem Volumen die Beziehung

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 9 ) |

wobei die innere Energie eines Mols eines Stoffes ist. Des Weiteren wird ausgenutzt, dass das Produkt der Boltzmann-Konstante und der Avogadro-Konstante (gibt an, wie viele Teilchen sich in einem Mol befinden) gerade die universelle Gaskonstante ist, erhält man das Dulong-Petitsche Gesetz

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | . |  |

Dieses Gesetz gilt jedoch nur für Zimmertemperatur oder recht hohen Temperaturen.

**2.2 Quantenmechanik**

Bei niedrigen Temperaturen weichen die Molwärmen vom Dulong-Petitschen Gesetz ab. Dies lässt sich mit Hilfe der Quantenmechanik erläutern. Quantenmechanisch betrachtet kann ein harmonischer Oszillator, welcher mit einer Frequenz schwingt, nur bestimmte Energien

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | ℏ | ( 10 ) |

abgeben oder aufnehmen. Dies hat zur Folge, dass die Energie der oszillierenden Atome in Festkörpern nichtmehr proportional zur Temperatur ist, sondern sich eine exponentielle Abhängigkeit der Energie von der Temperatur ergibt:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 11 ) |

Für hohe Temperaturen nähert sich die Energie wieder dem Wert an. Daraus lässt sich schließen, dass man das Dulong-Petitsche Gesetz als Spezialfall ansehen kann, der für

erfüllt wird. Aufgrund der Beziehung gilt bei kleinen Massen diese Näherung erst bei hohen Temperaturen.

**3 Versuchsbeschreibung- und durchführung**

Um die Molwärme verschiedener Festkörper zu bestimmen wird die Beziehung ( 2 ) ausgenutzt. Somit werden zunächst über das Verfahren der Mischkalometrie die spezifischen Wärmekapazitäten der Körper ermittelt.

Für dieses Verfahren werden Bechergläser, eine Heizplatte, ein Dewargefäß, ein Thermoelement und die entsprechenden Probekörper, aus verschiedenen Stoffen, benötigt. Vor der Durchführung werden die Massen der Körper und die Bechergläser mit einer Waage gemessen.

**3.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Dewargefäßes**

Um die Wärmekapazität des Dewargefäßes zu ermitteln wird dieses zunächst annähernd komplett mit Wasser befüllt. Um die Masse der Wassermenge zu ermitteln, wird diese in eines der Bechergläser gegeben. Nach dem wiegen der Wassermenge wird ein Teil des Wassers zurück in das Dewargefäß geschüttet () und der andere Teil () wird erst noch einmal gewogen und anschließend in dem Becherglas auf der Heizplatte erhitzt. Die Temperatur des Wassers im Dewargefäß wird mit dem Thermoelement gemessen. Das erhitzte Wasser wird bei einer Temperatur von ca. in das Dewargefäß geschüttet. Nach dem Zuschütten des erhitzten Wassers stellt sich eine Mischtemperatur des Wassers ein. Diese wird ebenfalls mit dem Thermoelement.

**3.2 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität verschiedener Stoffe**

Das geleerte Dewargefäß wird mit einer zuvor bestimmten Wassermasse befüllt. Die Temperatur des Wassers wird mit dem Thermoelement gemessen. Um den Probekörper zu erwärmen, wird zunächst ein Becherglas mit Wasser befüllt und auf der Heizplatte erhitzt. Anschließend wird der Probekörper solange in das Wasser getaucht, bis dieser eine Temperatur von ungefähr erreicht hat. Nach Erreichen dieser Temperatur wird der Körper in das Dewargefäß gehängt. Sobald sich ein Gleichgewicht zwischen den Temperaturen des Körpers und des Wassers eingestellt hat, wird diese Mischtemperatur notiert.

Dieser Vorgang wird für den Körper aus Blei drei Mal und für die Körper aus Graphit und Aluminium jeweils einmal durchgeführt. Das Wasser im Kalorimeter wird nach jedem Durchgang ausgetauscht.

**4 Auswertung**

**4.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Dewargefäßes**

Bei der Bestimmung der Wärmekapazität des Dewargefäßes wird ausgenutzt, dass die vom erhitzten Wasser abgegebene Wärmemenge gleich der des vom kälteren Wassers aufgenommene Wärmemenge ist

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 12 ) |

Somit ergibt sich für die Wärmekapazität des Dewargefäßes die Formel

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 13 ) |

Mit den gemessenen Daten

295,2 K

364,6 K

K

kg

kg

und der spezifischen Wärmekapazität von Wasser [2] lässt sich die Wärmekapazität des Dewargefäßes zu

berechnen.

**4.2 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten verschiedener Stoffe**

Bei der Berechnung der spezifischen Wärmekapazitäten wird ebenfalls ausgenutzt, dass die von den Körpern abgegebenen Wärmemenge gleich der des sich im Dewargefäß befindlichen Wassers aufgenommenen Wärmemenge ist. Daraus folgt die Formel

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 14 ) |

Für Blei ergaben sich bei einer Masse von folgende Werte bei den drei Messungen :

Tabelle 1: Messwerte zur Bestimmung von für Blei

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Messung 1 | Messung 2 | Messung 3 | |
|  | 0,60524 | 0,58745 | 0,57815 |
|  | 295,2 | 295,2 | 295,1 |
|  | 323,3 | 329,5 | 323,0 |
|  | 295,8 | 296,5 | 296,6 |

Damit ergeben sich nach Formel ( 14 ) für die einzelnen Messungen spezifische Wärmekapazitäten von

Die einzelnen berechneten Wärmekapazitäten werden mit der Formel

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 15 ) |

gemittelt und der dazugehörige Fehler über die Formel

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 16 ) |

ermittelt. Damit ergibt sich für die spezifische Wärmekapazität von Blei ein Wert von

Die Spezifische Wärmekapazität von Aluminium wird ebenfalls mit Hilfe von Formel ( 14 ) berechnet. So ergibt sich für diese mit den gemessenen Daten

0,1125 kg

kg

K

323,4 K

296,9 K

ein Wert von

Auch bei der Berechnung der spezifischen Wärmekapazität von Graphit wird Formel ( 14 ) genutzt. Mit den gemessenen Daten

kg

0,58772 kg

294,9 K

323,4 K

296,9 K

ergibt sich hier ein Wert von

**4.3 Bestimmung der molaren Wärmekapazität**

Um nun mit Hilfe der spezifischen Wärmekapazitäten die molaren Wärmekapazitäten der einzelnen Stoffe zu berechnen, wird Formel ( 2 ) genutzt. Die Werte für , und werden der Versuchsanleitung [3] entnommen. Die Temperatur ist in diesem Fall die Mischtemperatur .

Für Blei ergeben sich somit 3 molare Wärmekapazitäten

die mit Formel ( 15 ) gemittelt werden. Der zugehörige Fehler wird hierbei über Formel ( 16 ) ermittelt. Damit ergibt sich für Blei eine molare Wärmekapazität von

Die molaren Wärmekapazitäten von Aluminium und Graphit werden ebenfalls über Formel ( 2 ) berechnet. Auch hier werden die Werte für , und der Versuchsanleitung [3] entnommen und die Temperatur ist die gemessene Mischtemperatur . Somit ergeben sich für beide Stoffe jeweils molare Wärmekapazitäten von

**5 Diskussion**

Für die berechneten Werte der molaren Wärmekapazitäten erhält man mit einem Vergleich des Wertes für Abweichungen von

Blei: 60,804%

Aluminium: 113,48%

Graphit: 58,59%.

Alle Abweichungen werden jeweils über die Formel

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | ( 17 ) |

berechnet, wobei der Literaturwert und der berechnete Wert ist.

Die Abweichungen für die spezifischen Wärmekapazitäten berechnen sich ebenfalls nach Formel ( 17 ). Hierbei werden die Literaturwerte von Aluminium und Blei [2] entnommen und der für Graphit aus [4]:

Damit ergeben sich jeweils Abweichungen von

Blei: 56,25%

Aluminium: 124,68%

Graphit: 19,55%.

Die Abweichungen der molaren Wärmekapazitäten vom Dulong-Petitschen Gesetz lassen keine Aussage über dessen Gültigkeit zu, da es schon bei den Berechnungen der spezifischen Wärmekapazitäten starke Abweichungen von den Literaturwerten gibt. Damit lässt sich nicht sagen, ob man diese nun klassisch oder quantenmechanisch berechnen sollte.

Um genauere Ergebnisse zu erzielen, müsste man mehrere Messungen für Graphit und Aluminium durchführen, um statistische Fehler einzudämmen. Zudem kann man nicht davon ausgehen, dass die abgegebenen Wärmemengen gleich der aufgenommenen Wärmemengen waren, da es beim Messen der Temperaturen zu einem Wärmeaustausch mit der Umgebungsluft gekommen sein könnte und dies somit kein geschlossenes System darstellt. Weitere Fehlerquellen könnten das Wiegen der Massen und das Messen der Temperatur der Körper sein: Die Waage könnte falsch kalibriert gewesen sein und die an der Oberfläche der Körper gemessene Temperatur, aufgrund der kurzen Heizdauer, von der Temperatur im Inneren abgewichen sein.

**6 Literatur**

[1] Universelle Gaskonstante:

https://www.chemie.de/lexikon/Universelle\_Gaskonstante.html

(Stand: 18.12.2019)

[2] Spezifische Wärmekapazität:

https://www.chemie.de/lexikon/Spezifische\_W%C3%A4rmekapazit%C3%A4t.html

(Stand: 18.12.2019)

[3] Versuchsanleitung V201 Das Dulong-Petitsche Gesetz:

https://moodle.tu-dortmund.de/pluginfile.php/982985/mod\_folder/content/0/V201%20Das%20Dulong%20Petitsche%20Gesetz.pdf?forcedownload=1

[4] Spezifische Wärmekapazitäten Liste:

https://www.chemie.de/lexikon/Liste\_der\_spezifischen\_W%C3%A4rmekapazit%C3%A4ten.html

(Stand: 18.12.2019)