

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЙ СПЕЦПРАКТИКУМ

Работа №13

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

1. Цель работы:

1.1 Ознакомление с теорией теплоемкости, а также с одним из методов экспериментального определения удельной теплоемкости твердых тел и определение удельных теплоемкостей стали, алюминия и латуни.

2. Краткая теория

Теплоемкостью тела называется величина, равная количеству теплоты Q , которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один кельвин:

$$C_T \equiv \frac{Q}{dT}. \quad (1)$$

Теплоемкость тела измеряется в джоулях на кельвин (Дж/К).

Теплоемкость моля вещества называется молярной теплоемкостью C_M . Измеряется она в джоулях на моль кельвин (Дж/(моль К)).

Теплоемкость единицы массы вещества называется удельной теплоемкостью C . Измеряется она в джоулях на кг кельвин (Дж/(кг К)). Удельная и молярная теплоемкости связаны соотношением:

$$C \equiv \frac{C_M}{M},$$

где M – молярная масса. При нагревании твердое тело не совершает работы над внешними телами, так как объем тела практически не меняется. Следовательно, согласно первому началу термодинамики ($dQ = dU + dA$), все тепло идет на приращение внутренней энергии.

На основании (1) получаем:

$$C_T \equiv \frac{dU}{dT}. \quad (2)$$

В твердых телах частицы “закреплены” в определенных положениях равновесия, отвечающих минимуму энергии взаимодействия их друг с другом. Частицы могут совершать только колебания около равновесного положения в узлах кристаллической решетки. Направление колебаний непрерывно и хаотически меняется с течением времени. Таким образом, твердое тело представляет собой совокупность колеблющихся частиц – осцилляторов. Поэтому подводимая к телу теплота идет на увеличение энергии колебаний осцилляторов, которая складывается из кинетической и потенциальной энергий. Для гармонических колебаний обе эти части полной энергии равны друг другу. Колебания вдоль произвольного направления можно представить как наложение колебаний вдоль 3-х взаимно перпендикулярных направлений, поэтому каждой частице следует приписывать 3 колебательных степени свободы.

На каждую степень свободы приходится средняя энергия: kT ($1/2 kT$ – кинетической энергии и $1/2 kT$ – потенциальной энергии), где k – постоянная Больцмана. Следовательно, на каждую частицу – атом в атомной решетке, ион в ионной или металлической решетке – приходится энергия $3kT$. Энергию моля вещества в кристаллическом состоянии можно найти, умножив среднюю энергию одной частицы на число частиц, помещающихся

ся в узлах кристаллической решетки. В случае химически простых веществ это число равно числу Авогадро:

$$U = N_A 3kT, \quad (3)$$

где $R = kN_A$ — универсальная газовая постоянная. Тогда, согласно (2), молярная теплоемкость твердого тела должна быть равна:

$$C_V = 3R. \quad (4)$$

Так как $R = 8,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, то $C_V \approx 2,5 \cdot 10^4 \text{ Дж}/\text{К} \cdot \text{моль}$. Следовательно, теплоемкость моля химически простых тел в кристаллическом состоянии одинакова и равна $3R$. Это утверждение называется законом Дюлонга и Пти.

Если твердое тело является химическим соединением, например, NaCl , то его кристаллическая решетка построена из атомов различных типов. Если в молекуле n атомов, и каждый атом обладает энергией $3kT$, то на молекулу придется в среднем энергия $3nkT$. Молярная теплоемкость будет равна $C_V = 3nkN_A = 3nR$, т. е. в n раз больше, чем у того же вещества при одноатомной молекуле. В кристалле каменной соли мы имеем расположенными по узлам решетки (рис. 1) ионы Na^+ и Cl^- , общее число которых (ионов Na^+ и Cl^- ионов вместе) в моле равно $2 N_A$.

Молярная теплоемкость кристаллической каменной соли должна равняться $C_V = 6kN_A = 6R$. Следовательно, молярная теплоемкость твердого соединения равна сумме молярных теплоемкостей элементов, из которых оно состоит.

Это правило было найдено эмпирически и называется законом Джоуля и Коппа.

Указанные законы выполняются с хорошим приближением для многих веществ при комнатной температуре. Но при понижении температуры теплоемкость твердого тела уменьшается, стремится к нулю при абсолютном нуле. У алмаза и бора теплоемкость при комнатной температуре оказалась ниже $3R$ (рис. 2).

Неудовлетворительность классической теории теплоемкости обусловлена двумя причинами:

1. В теории предполагается, что атомы твердого тела колеблются независимо друг от друга с одной и той же частотой.
2. Гипотеза о равномерном распределении энергии по степеням свободы является приближением.

Колеблющийся атом следует уподоблять не классическому, а квантовому осциллятору, обладающему дискретным энергетическим спектром. Энергия линейного осциллятора, согласно квантовой теории, есть целое кратное величины $h \nu_n = nh\nu$, где h — постоянная Планка, n — любое целое число. Средняя энергия такого осциллятора вычисляется по формуле Планка:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}. \quad (5)$$

При высоких температурах, так как $h\nu \ll kT$, имеем:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

и формула (5) переходит в классическую $\langle \epsilon \rangle = kT$.

Квантовая теория теплоемкости твердого тела была создана Эйнштейном.

Основу теории Эйнштейна составляет представление о твердом теле как совокупности N независимых атомов — осцилляторов, колеблющихся с одинаковой частотой ν . Средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы осциллятора $\langle \epsilon \rangle$, определяется формулой (5).

Осцилляторы считаются трехмерными, т. е. имеющими три степени свободы. Поэтому средняя энергия тепловых колебаний одного атома равна

$3 \langle \epsilon \rangle$, а внутренняя энергия одного моля твердого тела определяется выражением:

$$U = 3N_A \langle \epsilon \rangle = \frac{3N_A h^3}{e^{kT} - 1} \quad (6)$$

Отсюда

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3N_A k \frac{\frac{h^3}{kT} e^{\frac{h^3}{kT}}}{e^{\frac{h^3}{kT}} - 1} \quad (7)$$

При больших T ($h^3/kT \ll 1$) имеем $C_V = 3R$, т. е. выражение (7) переходит в закон Дюлонга и Пти. В случае низких температур, когда $h^3/kT \gg 1$, можно пренебречь единицей в знаменателе (7):

$$C_V = 3R \frac{h^3}{kT} e^{-\frac{h^3}{kT}} \quad (8)$$

При $T \rightarrow 0$ выражения (7) и (8) стремятся к нулю, в полном соответствии с опытом

($h^3/kT \gg 1$; $e^{-\frac{h^3}{kT}} \rightarrow 0$). Так как экспонента убывает значительно быстрее, то $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$

Температурная зависимость теплоемкости, вытекающая из теории Эйнштейна, в общем близка к экспериментально наблюдаемой, и только при низких температурах расхождения между теорией и опытом оказываются весьма значительными. Дальнейшее развитие теории теплоемкости получила в работах Дебая. Он, сохранив основную идею Эйнштейна, существенно усовершенствовал теорию, предположив, что в твердом теле существует целый набор частот осцилляторов. Связь между атомами твердого тела настолько сильна, что они не могут колебаться независимо друг от друга; N таких атомов образуют связанную систему, обладающую $3N$ степенями свободы. В такой системе возникают $3N$ колебаний, совершающихся с различными частотами. Набор частот называется спектром. Это те упругие колебания, которые ответственны за распространение звука в твердом теле. Число возможных частот колебаний бесконечно велико. Число атомов в твердом теле хотя и велико, но конечно (порядка 10^{22} см^{-3}), поэтому Дебай принял, что спектр частот колебаний ограничен некоторой максимальной частотой ν_m . Из теории Дебая следует, что, начиная с некоторой характеристической температуры, получившей название температуры Дебая, теплоемкость начинает быстро убывать с понижением температуры, при которой энергия тепловых движений становится равной максимальной энергии осцилляторов:

$$kQ = h \nu_m,$$

Отсюда:

$$Q = h \nu_m / k.$$

С точки зрения квантовой теории теплоемкости, тот факт, что некоторые вещества (алмаз, бор и другие) не подчиняются закону Дюлонга и Пти даже при комнатных температурах, объясняются именно тем, что у этих веществ характеристическая температура Дебая настолько высока, что комнатная температура должна считаться низкой температурой (если для серебра $Q = 210 \text{ }^\circ\text{C}$, для алюминия $Q = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, для свинца $Q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, то для алмаза $Q = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$).

В металлах, помимо кристаллической решетки, построенной из ионов, имеются еще свободные электроны, наличие которых тоже должно влиять на величину теплоемкости. При абсолютном нуле температур свободные электроны занимают все энергетические уровни вплоть до уровня Ферми ϵ_F . С повышением температуры тепловому возбуждению подвергаются электроны, расположенные вблизи уровня Ферми (полоса порядка kT), они переходят на уровни с энергией, несколько большей ϵ_F . Электроны более глубоких уров-

ней остаются практически незатронутыми, так как энергия теплового движения kT недостаточна для их возбуждения, для перевода выше уровня Ферми.

Поскольку при обычных температурах тепловому возбуждению подвергается лишь незначительная часть свободных электронов, теплоемкость электронного газа оказывается чрезвычайно малой по сравнению с теплоемкостью решетки и ею обычно пренебрегают.

Расчет показывает, что теплоемкость электронного газа линейно зависит от температуры:

$$C_{эл} = \gamma T, \text{ где } \gamma \text{ — постоянная.}$$

Измерения теплоемкости и ее температурного хода играют большую роль в исследованиях твердых тел. Это связано с тем, что теплоемкость непосредственно определяется колебаниями атомов в кристаллической решетке. Ясно, что характер этих колебаний должен зависеть от структуры решетки, ее симметрии и т. д. Благодаря этому во многих случаях превращения, которые могут происходить в веществе, сопровождаются различными аномалиями теплоемкости. В частности, фазовые переходы второго рода, при которых отсутствует скрытая теплота фазового перехода, сопровождаются скачком теплоемкости, разрывом в ее монотонном изменении с температурой. Исследуя температурный ход теплоемкости, можно обнаружить такие превращения.

3. Теория метода и описание установки

Удельная теплоемкость твердого тела определяется по формуле:

$$C = \frac{Q}{m \Delta t}, \quad (1)$$

где C — удельная теплоемкость тела;

Q — количество теплоты, поглощенное образцом при нагревании на Δt ;

m — масса образца;

Δt — разность конечной (t_2) и начальной (t_1) температур.

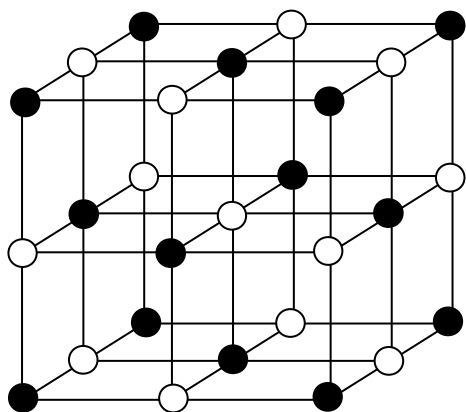


Рис 1.

Кубическая решетка каменной соли NaCl

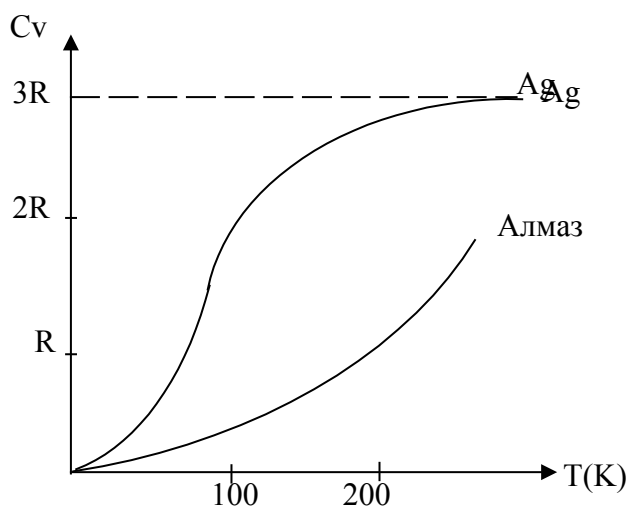


Рис 2.

Зависимость теплоемкости твердых тел от температуры

Если для нагрева пустого калориметра на t требуется Q_1 джоулей тепла, а для нагрева калориметра с исследуемым образцом на $t - Q_2$ джоулей тепла, то на нагрев самого образца идет:

$$Q_{\text{обр}} = Q_2 - Q_1 . \quad (2)$$

В установке ФПТ-8 нагрев производится пропусканием тока через нагреватель. Количество теплоты, выделяемое нагревателем:

$$Q = IU \Delta t , \quad (3)$$

I – ток, проходящий через нагреватель;

U – напряжение на нагревателе;

Δt – время нагрева.

Если мощность нагрева остается постоянной в течение всего эксперимента, то после подстановки выражения для количества теплоты из формулы (3) в формулу (2)

$$Q = IU (\Delta t_2 - \Delta t_1) , \quad (4)$$

Δt_1 – время нагрева пустого калориметра на t ,

Δt_2 – время нагрева калориметра с образцом на t .

Тогда:

$$C = \frac{IU (\Delta t_2 - \Delta t_1)}{m t} . \quad (5)$$

4. Описание установки

Установка ФПТ-8, предназначенная для определения теплоемкости твердых тел, схематически изображена на рис. 3. Она представляет собой конструкцию настольного типа, состоящую из трех основных частей

(см. рис. 3):

- 1) блока приборного БП-8, поз. 1;
- 2) блока рабочего элемента РЭ-8 поз. 2;
- 3) стойки, поз. 3.

5. Порядок выполнения работы

1. Подключить вилку кабеля питания к розетке сети переменного тока напряжением 220В.

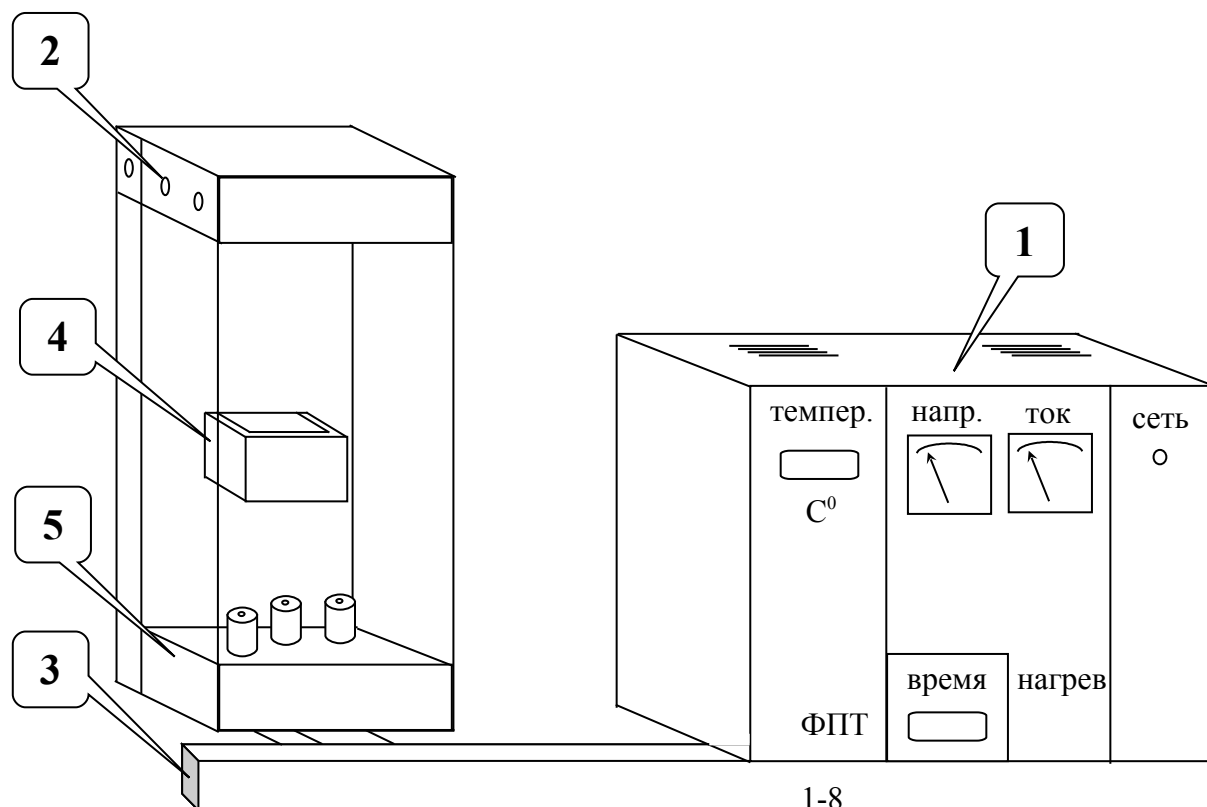


Рис. 3.

Общий вид установки ФПТ 1-8. 1 – блок приборный БП-8, 2 – блок РЭ-8, 3 – стойка, 4 – нагреватель (калориметр), 5 – образец.

2. Включить тумблер «ВКЛ» в модуле питания «СЕТЬ».
3. Убедиться, что в калориметре отсутствует образец. Плотнo закрыть крышку калориметра. Включить модуль НАГРЕВ тумблером «ВКЛ». Регулятором модуля установить заданную мощность нагрева (например, $U = 10 \text{ В}$ и $I = 3,7 \text{ А}$) и поддерживать постоянной. (Диапазон регулирования напряжения на нагревателе $2 \div 20 \text{ В}$.)
4. Контролировать температуру по цифровому контроллеру для измерения температуры. Максимальная температура нагрева $+44^\circ\text{C}$. Временные интервалы отсчитываются по цифровому контроллеру измерения времени. Для быстрого охлаждения калориметра надо выключить нагрев, открыть крышку, опустить в калориметр один из образцов. Температура начнет снижаться. Когда темп охлаждения снизится, нагретый образец вынуть и вложить следующий (холодный). Для вынимания образца надо повернуть против часовой стрелки винт в нижней части калориметра, после чего вытащить образец рукояткой.
5. Определить массу исследуемого образца взвешиванием на технических весах.
6. Нагрев калориметра с исследуемым образцом рекомендуется производить через 2–3 минуты после помещения образца в калориметр и закрытия крышки.

7. По формуле (5) вычислить C .
8. Результаты измерений занести в таблицу.

I	U	t_2	t_1	t	Δ_1	Δ_2	m	C	ΔC

9. Рассчитать погрешность и записать результат с учетом погрешности. Погрешность измерения температуры $0,5^\circ\text{C}$. Относительная погрешность измерения напряжения на нагревателе 5 %. Относительная погрешность измерения тока на нагревателе 5 %. Относительная погрешность измерения времени контроллера 2 %.

6. Контрольные вопросы

1. Что называется теплоемкостью тела, удельной и молярной теплоемкостью?
2. Теплоемкость твердых тел. Закон Дюлонга и Пти.
3. Понятие о квантовой теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая.
4. Вывод рабочей формулы.

Литература

1. Савельев И. В. Курс общей физики. – М.: Наука, 1982. Т. 3.– С. 160–163.
2. Трофимова Т. И. Курс физики: Учебник для вузов. □ М.: Высш. шк., 1985.– С.103–105, 193.