

Министерство образования и науки Российской Федерации
Амурский государственный университет

Лабораторный практикум по общей физике
(Молекулярная физика)

Козачкова О.В.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2-3

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ МЕТАЛЛОВ
КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Благовещенск

2018

Составитель: Козачкова О.В.

Лабораторная работа «Определение теплоемкости металлов калориметрическим методом». – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2018. – 15 с.

Пособие содержит описание и инструкцию по выполнению лабораторной работы раздела «Молекулярная физика», входящего в общий физический практикум.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению 03.03.02. – «Физика», выполняющих физический практикум.

Рецензент: А.Ю.Милинский, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики БГПУ

В авторской редакции

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2-3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ МЕТАЛЛОВ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ЦЕЛЬ: изучить основные положения классической и квантовой теории теплоемкости; определить, используя калориметрический метод, удельную теплоемкость металлического образца.

ОБОРУДОВАНИЕ: калориметр, термометр жидкостный, мерный стакан, сосуд с водой, кипятильник, секундомер, набор образцов из различных металлов (латунь, алюминий, сталь).

ОСНОВЫ ТЕОРИИ

1. Определение теплоемкости

Для характеристики тепловых свойств тел в термодинамике используется понятие теплоемкости. Теплоемкостью тела C называют отношение количества сообщаемой ему теплоты к изменению температуры тела:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1)$$

Теплоемкость пропорциональна массе тела. Поэтому для характеристики тепловых свойств *вещества* используют понятие «удельная теплоемкость». Она характеризует уже не тело, а вещество, из которого состоит тело, и не зависит от его массы. *Удельной теплоемкостью* называют физическую величину c , численно равную количеству теплоты, которое нужно сообщить единице массы вещества для изменения его температуры на $\Delta T=1$ К в рассматриваемом термодинамическом процессе:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}, \quad (2)$$

где c – удельная теплоемкость, m – масса тела.

Теплоемкость, отнесенная к одному молю вещества, называется *молярной теплоемкостью*. Как и удельная теплоемкость, она является характери-

стикой вещества. Молярной теплоемкостью называют физическую величину C_v , численно равную количеству теплоты, которое нужно сообщить одному молю вещества для изменения его температуры на $\Delta T=1$ К:

$$C_v = \frac{\delta Q}{\nu dT}, \quad (3)$$

где ν – число молей вещества.

Из соотношений (2) и (3) видно, что между удельной и молярной теплоемкостью существует соотношение

$$C_v = c \cdot \mu. \quad (4)$$

где μ – молярная масса вещества.

Одно и тоже количество теплоты, переданное системе при разных условиях протекания процесса, может привести систему в разные состояния. Так, характеризуя тепловые свойства газов, различают молярную теплоемкость C_v при постоянном объеме и молярную теплоемкость C_p при постоянном давлении. Они связаны уравнением Р.Майера:

$$C_p = C_v + R, \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

В случае твердых тел, изменение объема, вызванное тепловым расширением, является настолько маленьким, что можно считать $C_p \approx C_v$.

2. Классическая теория теплоемкости твердых тел. Закон Дюлонга и Пти

В качестве модели твердого тела рассмотрим кристаллическую решетку, в узлах которой частицы, принимаемые за материальные точки, колеблются около своих положений равновесия (узлов кристаллической решетки) в трех взаимно перпендикулярных направлениях. То есть твёрдое тело представляет собой совокупность колеблющихся частиц – осцилляторов. Теплота, подводимая к телу, расходуется на увеличение энергии колебательного движения осцилляторов. Эта энергия складывается из кинетической и потенциальной энергии. Каждая частица, составляющая кристаллическую решетку, обладает тремя степенями свободы, сопряженными с колебательным движением.

На каждую степень свободы колебательного движения, согласно теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы, приходится одинаковая энергия:

$$\varepsilon_i = kT \quad (6)$$

(по $\frac{1}{2} kT$, приходящиеся на кинетическую и потенциальную составляющие колебательной энергии частицы). Определим внутреннюю энергию U_μ одного моля твердого тела:

$$U_\mu = 3N_A kT = 3RT \quad (7)$$

где N_A – число Авогадро. Если твердое тело содержит N атомов, то его внутренняя энергия U будет равна

$$U = 3NkT \quad (8)$$

При подводе тепла в условиях постоянного объёма всё тепло уходит на увеличение внутренней энергии. Поэтому молярная теплоёмкость твердого тела при постоянном объёме определяется равенством:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = 3R = 6 \text{ кал/}(\text{моль} \cdot \text{K}) = 25,12 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}). \quad (9)$$

Это вдвое больше молярной теплоёмкости одноатомного идеального газа, для которого $C_V = 3/2R$. Значит, если перевести вещество из газообразного состояния в твёрдое, то его молярная теплоёмкость удвоится. Увеличение теплоёмкости происходит потому, что при нагревании твёрдого тела подводимая теплота расходуется на увеличение не только кинетической, но и потенциальной энергии частиц.

Из формулы (9) следует, что молярная теплоёмкость химически простых тел в кристаллическом состоянии есть величина постоянная, одинаковая для всех веществ и не зависящая от температуры. Это утверждение называется *законом Дюлонга и Пти*. Опыт показывает, что при обычных температурах молярная теплоёмкость большинства простых твёрдых тел (химических элементов) близка к значению 25 Дж/(моль · К) и почти не зависит от температуры. Существуют, однако, исключения. У четырёх химических элементов – бериллия, бора, кремния и алмаза – теплоёмкость при обычных температурах

значительно меньше, чем $3R$, и заметно зависит от температуры. С повышением температуры теплоёмкость этих веществ растёт, стремясь всё же к значению $3R$. Это не единственное отклонение от закона Дюлонга и Пти. При низких температурах (значительно ниже комнатной) теплоёмкость всех веществ, в том числе и тех, которые при обычных температурах следуют закону Дюлонга и Пти, быстро падает, стремясь к нулю при абсолютном нуле температуры. На рисунке 1 приведена экспериментальная кривая зависимости теплоёмкости C_V от температуры для кристаллов простых веществ.

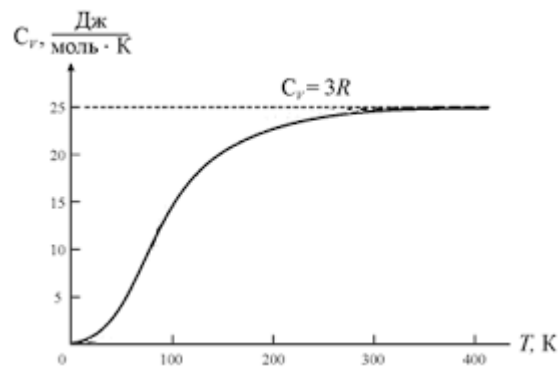


Рис. 1. Экспериментальная кривая температурной зависимости теплоёмкости C_V твердого тела

Многочисленные опыты показали, что общим для всех твёрдых тел является не закон Дюлонга и Пти, а отклонения от него. В действительности теплоёмкость твёрдых тел зависит от температуры, причем так, что с понижением температуры она уменьшается пропорционально $\sim T^3$ и стремится к нулю при абсолютном нуле. Значит, элементы бериллий, бор, кремний и алмаз являются не исключением, а правилом, но для них комнатная температура является уже низкой температурой.

Закон Дюлонга и Пти является следствием закона равномерного распределения энергии по степеням свободы. Поэтому тот факт, что твёрдые тела в действительности не следуют закону Дюлонга и Пти при низких температурах, показывает, что гипотеза о равномерном распределении энергии по степеням свободы является приближением. Наблюдаемая на опыте зави-

симось теплоёмкости от температуры может быть объяснена на основе квантовых представлений.

3. Основы квантовой теории теплоемкости твердых тел. Модель Эйнштейна

Трудности, с которыми столкнулась классическая теория теплоемкости твердых тел, удалось разрешить на основе квантовых представлений о природе колебаний частиц в кристалле.

Первая попытка применения квантовой теории к объяснению экспериментальных кривых $C_V(T)$ была предпринята А. Эйнштейном. В основе ее лежало предположение о том, что каждый атом, колеблющийся в узле кристаллической решетки, имеет три степени свободы, причем в кристалле, построенном из частиц одного сорта, все атомы колеблются независимо друг от друга с одинаковой частотой. Кристалл рассматривался как система N атомов, каждый из которых является квантовым гармоническим осциллятором. Эйнштейн предположил, что энергия атома, гармонически колеблющегося в узле решетки с частотой ν , может принимать не любые, а только вполне определенные значения, кратные величине кванта энергии $\varepsilon = h\nu$. Таким образом, энергия, приходящаяся на одну степень свободы атома, принимает значения:

$$\varepsilon = h\nu \cdot n \quad (10)$$

где n – любое целое число. Частота атомных колебаний в твердых телах имеет величины порядка 10^{13} с^{-1} . Это соответствует кванту энергии $h\nu$ порядка 10^{-20} Дж, величина которой близка к средней энергии, приходящейся на одну колебательную степень свободы частицы, вычисленной согласно классической теории по (6) при температуре порядка 300 К.

Задача определения среднего значения энергии частицы, гармонически колеблющейся около некоторого центра, была решена в 1900 году М. Планком. В отличие от классической теории, по которой средняя энергия колебательного движения одной молекулы равна kT , в квантовой теории, она равна:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (11)$$

При высоких температурах, когда $kT \gg h\nu$, выражения (6) и (11) совпадают. Внутренняя энергия одного моля, вместо значения $3N_A kT$ по классической теории, в квантовой теории принимает значение:

$$U_\mu = 3N_A \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (12)$$

Молярная теплоёмкость согласно (9) и (12) будет равна

$$C_V = \frac{dU_\mu}{dT} = 3N_A k \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}}{\left(\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\right)^2} \quad (13)$$

При больших температурах T выражение (13) даёт для теплоёмкости C_V значение, равное $C_V = 3N_A k = 3R$ (т.е. выполняется закон Дюлонга и Пти), а при $T = 0$ теплоёмкость оказывается равной нулю, в полном соответствии с опытом.

Температурная зависимость теплоёмкости, вычисленная из теории Эйнштейна, в целом близка к экспериментально наблюдаемой, и только при низких температурах появляются незначительные расхождения между теорией и опытом. Эти расхождения объясняются произвольностью допущения, что все колебания молекул твёрдого тела совершаются с одинаковой частотой ν .

4. Модель Дебая. Температура Дебая

Дебай, сохранив основную идею Эйнштейна, существенно усовершенствовал теорию теплоемкости. В модели Дебая кристаллическая решетка рассматривается как связанная система взаимодействующих атомов. Колебания такой системы являются результатом наложения многих гармонических колебаний с различными частотами. Под гармоническим осциллятором той или иной частоты следует понимать колебания не отдельного атома, а всей системы в целом. Поэтому в твёрдом теле существует целый набор частот колебаний, называемый спектром. Это упругие колебания, которые ответственны за распространение звука в твёрдом теле. Задача сводится к нахождению спектра частот этих атомных осцилляторов. Дебай обратил внимание на то, что при низких температурах основной вклад в теплоемкость вносят

колебания низких частот, которым соответствуют малые кванты энергии $h\nu$. Практически только такие колебания и возбуждены при низких температурах. Упругие колебания в кристалле имеют квантовые свойства, проявляющиеся в том, что существует наименьшая порция – квант энергии с частотой ν . Это позволяет сопоставить упругой волне с частотой ν квазичастицы – фононы. Распространению фононов с частотой ν соответствует упругая волна. Фонон характеризуется энергией и импульсом. Вектор импульса фонона совпадает с направлением распространения волны. Таким образом, квантование упругих волн приводит к фононам подобно тому, как квантование электромагнитных волн приводит к фотонам. Число возможных частот колебаний бесконечно велико. Число же атомов в твёрдом теле хотя и очень велико, но конечно (порядка 10^{22} в 1 см^3). Поэтому необходимо принять, что в твёрдом теле спектр колебаний ограничен некоторой максимальной частотой $\nu_{\max}$. Из теории Дебая следует, что, начиная с некоторой температуры Θ , которую называют характеристической температурой Дебая, теплоёмкость начинает быстро убывать с понижением температуры. Это та температура, при которой энергия тепловых движений $k\Theta$ становится равной максимальной энергии осцилляторов: $k\Theta = h\nu_{\max}$, отсюда можно определить температуру Дебая как

$$\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k} \quad (14)$$

При $T \gg \Theta$ справедлив закон Дюлонга и Пти. При $T < \Theta$, теплоёмкость убывает пропорционально третьей степени температуры (закон T^3), стремясь к нулю, что соответствует опытным данным. Поэтому характеристическая температура Дебая Θ может считаться границей между высокими и низкими температурами, причем не только для теплоемкости. Эта граница для каждого твердого тела определяет область температур $T < \Theta$, где становится существенным квантование энергии.

С уменьшением наибольшей частоты $\nu_{\max}$ колебаний атомов в решетке понижается характеристическая температура. Например, при переходе от

легких к тяжелым металлам наблюдается снижение характеристической температуры. С точки зрения квантовой теории теплоёмкости тот факт, что некоторые вещества (алмаз, бериллий, кремний и др.) не подчиняются закону Дюлонга и Пти даже при комнатных температурах, объясняется именно тем, что у этих веществ характеристическая температура Дебая настолько высока, что комнатная температура должна считаться низкой. Например, в случае алмаза характеристическая температура оказывается равной 2000°C .

Измерение теплоёмкости и её температурного хода играют большую роль в исследовании твёрдых тел. Это связано с тем, что теплоёмкость непосредственно определяется колебаниями атомов в кристаллической решётке. Характер этих колебаний связан со структурой решётки, её симметрией. Из-за этого во многих случаях превращения, которые могут происходить в веществе, сопровождаются, в том числе, различными аномалиями теплоёмкости.

Методика эксперимента

При теплообмене изменение внутренней энергии тела определяется только подведенным количеством теплоты. Поэтому закон сохранения энергии для изолированной системы, не производящей работу, можно сформулировать следующим образом: суммарное количество теплоты $Q_{\text{отд}}$, отданное при теплообмене всеми охлаждаемыми телами системы, равно сумме количеств теплоты, полученных всеми нагревающимися телами $Q_{\text{получ}}$:

$$\sum Q_{\text{отд}} = \sum Q_{\text{получ}}. \quad (15)$$

Выражение (15) называется уравнением теплового баланса. Для исследования процессов при теплообмене применяются калориметры – приборы, позволяющие свести к минимуму потери внутренней энергии. Простейший калориметр представляет собой два металлических сосуда, вставленных один в другой, и теплоизолированных друг от друга. Этим уменьшают потери внутренней энергии теплопроводностью и конвекцией. Для исключения потерь энергии лучеиспусканием внутренние стороны сосудов делают зеркальными.



Рис. 2 Оборудование для экспериментального определения удельной теплоемкости металлов

В данной работе предварительно нагретые до 100°C металлические образцы помещают в калориметр, наполненный водой известной температуры. Для того чтобы нагреть образцы их на определенное время помещают в кипящую воду. В процессе теплообмена вода, находящаяся в калориметре и сам калориметр, получают теплоту, а металлические образцы ее отдают. Спустя некоторое время устанавливается тепловое равновесие. Конечную температуру можно с большой точностью определить по графику зависимости температуры воды в калориметре от времени.

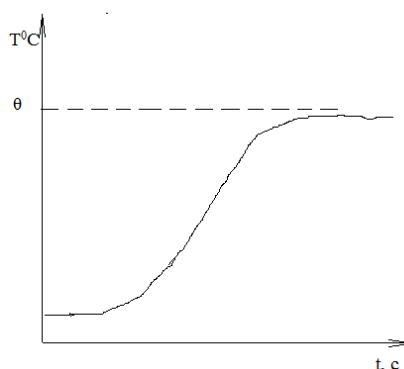


Рис. 3 Примерный вид зависимости температуры воды в калориметре от времени

Составим уравнение теплового баланса. Выразим отдаваемое и получаемое количество теплоты:

$$Q_{\text{отд}} = c_2 m_2 (t_2 - \theta) \quad (16)$$

$$Q_{\text{получ}} = (C_k + c_1 m_1) (\theta - t_1) \quad (17)$$

где c_1 – удельная теплоемкость воды, c_2 – удельная теплоемкость образца, $C_k = (66 \pm 1)$ Дж/К – теплоемкость калориметра, m_1 – масса воды в калориметре, m_2 – масса образца, t_1 – исходная температура воды, t_2 – исходная температура образца, θ – равновесная температура.

Подставляя (16) и (17) в (15), выразим удельную теплоемкость образца из металла:

$$c_2 = \frac{(C_k + c_1 m_1) (\theta - t_1)}{m_2 (t_2 - \theta)} \quad (18)$$

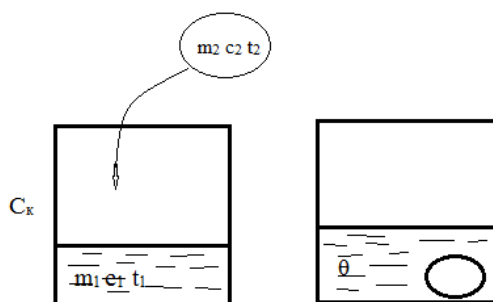


Рис.4 К определению удельной теплоемкости тела калориметрическим методом

Порядок выполнения работы

1. Подготовить таблицу, указать материал образца и его массу (1, 2 или 3 кубика, соответственно). Обозначения τ – время в секундах, t – температура в градусах Цельсия.

Материал					
$m_2 =$		$m_2 =$		$m_2 =$	
$\tau, \text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$

2. С помощью мерного стакана отмерить 300-350 мл дистиллированной воды. Вода должна быть комнатной температуры. Заполнить калориметр этой водой и записать объем воды, помещенной в калориметр. Рассчитать массу воды в калориметре (m_1). Измерить её температуру t_1 термометром с точностью до десятых долей градуса. Термометр оставить в калориметре.
3. Вскипятить воду в металлической кружке. Объём воды должен быть достаточен для помещения в неё образцов.
4. На штативе подвесить один кубик. Поместить кубик в кипящую воду на 5 минут так, чтобы он не касался дна и стенок сосуда. За это время кубик приобретёт температуру кипящей воды.
5. Запустить секундомер.
6. Вынуть образец, быстро осушить и поместить в калориметр.
7. Записать значения температуры воды в калориметре с точностью до десятых долей градуса с интервалом 10 с. В процессе измерений перемешивать воду. Измерения проводить до тех пор, пока температура не перестанет изменяться (дождаться четырёх одинаковых значений).
8. Вылить воду из калориметра, ополоснуть его водой для охлаждения до начальной температуры.
9. Измерения пунктов 3-9 повторить для двух кубиков, затем для трёх.
10. Построить зависимости $t(\tau)$ для всех образцов. По графикам определить равновесную температуру θ .
11. Рассчитать значение удельной теплоемкости по формуле (18).
12. Произвести статистическую обработку результатов измерений. Сравнить полученные значения со справочными данными.
13. По данным измерений рассчитать молярную теплоемкость исследуемых образцов при постоянном объеме и сравнить полученные значения с теоретическими (проверить соответствие закону Дюлонга и Пти).

Контрольные вопросы

1. Что такое теплоемкость тела?
2. Что такое молярная и удельная теплоемкость тела, как они связаны?
3. Выведите формулу для расчета молярной теплоемкости твердого тела при постоянном объеме.
4. Каковы основы классической теории теплоемкости твердых тел?
5. Сформулируйте закон Дюлонга и Пти.
6. В чем заключаются трудности классической теории теплоемкости твердых тел?
7. Изложите сущность теории Эйнштейна для теплоемкости твердых тел?
8. В чем заключаются трудности модели Эйнштейна для теплоемкости твердых тел?
9. Изложите основные положения теории Дебая для теплоемкости твердых тел?
10. Какие квазичастицы называют фононами?
11. Объясните, какую температуру называют характеристической температурой Дебая? Как она определяется?
12. В чем состоит калориметрический метод определения удельной теплоемкости металлов.
13. Выведите рабочую формулу для определения удельной теплоемкости металла.
14. Объясните причину отклонений от закона Дюлонга и Пти для алмаза и кремния?

Литература

1. Трофимова Т. И. Курс физики: учеб. пособие для вузов / Т. И. Трофимова. — 20-е изд., стер. — М.: Издательский центр «Академия», 2014. — 560 с. ISBN 978-5-4468-0627-0

2. Сивухин, Д.В. Общий курс физики [Текст] : в 5 т.: учеб. пособие: рек. Мин. обр. РФ Т. 2 : Термодинамика и молекулярная физика/ Д. В. Сивухин. - 5-е изд., испр. - М. : Физматлит, - 2006. - 544 с. - ISBN 5-9221-0601-5.
3. Козырев А.В. Термодинамика и молекулярная физика [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Козырев А.В.— Электрон. текстовые данные.— Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Эль Контент, 2012.— 114 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/13871>.— ЭБС «IPRbooks».
4. Чакак А.А. Курс физики. Молекулярная физика [Электронный ресурс]: учебное пособие для студентов заочного отделения высших учебных заведений/ Чакак А.А.— Электрон. текстовые данные.— Оренбург: Оренбургский государственный университет, ЭБС АСВ, 2009.— 377 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/30110>.— ЭБС «IPRbooks».
5. Савельев И.В. Курс физики. Том 1. Механика. Молекулярная физика. – М.: Изд-во: Лань. – 2007. ISBN: 978-5-8114-0685-2

Ольга Владимировна Козачкова,
доцент кафедры физики АмГУ,
канд. пед. наук

Лабораторная работа «Определение теплоемкости металлов калориметрическим методом».

Заказ 58.