

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Физический факультет

Лабораторная работа №1-8

Определение теплоёмкости твёрдых тел калориметрическим методом

Руководитель:
канд. физ.-мат. наук
Конов И. А.
Работу выполнили:
Левин Н. Н.
Высоцкий М. Ю.
гр. 052101

Томск, 2022

1 Теоретическое введение

Цель работы: определение теплоёмкости образцов металлов калориметрическим методом с использованием электрического нагрева.

1.1 Теория метода. Закон Дюлонга – Пти. Закон Джоуля – Коппа

Из теории идеального газа известно, что средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы молекулы, равна:

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2} kT$$

Тогда среднее значение полной энергии частицы при колебательном движении в узлах кристаллической решётки будет равна:

$$\varepsilon = 3 \left(\frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} \right) = 3kT$$

Здесь учитывается факт, что атом в кристалле имеет три колебательные степени свободы, и на каждую приходится энергия, равная kT (по $\frac{kT}{2}$ на кинетическую и потенциальную соответственно).

Полную энергию одного моля газа можно найти, помножив среднюю энергию одной частицы на число Авогадро:

$$U_\mu = \varepsilon N_A = 3kN_A T = 3RT, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равна $8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Так как теплоёмкости C_V и C_P мало различимы для твердых тел, в следствие малого коэффициента теплового расширения, молярная теплоёмкость твердого тела будет равна:

$$C_\mu = \frac{\partial U_\mu}{\partial T} = 3R = 29,94 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (2)$$

Выражение (2) называется **законом Дюлонга и Пти**.

Для химических соединений справедлив закон Джоуля – Коппа - закон, описывающий теплоёмкость сложных (состоящих из нескольких химических элементов) кристаллических тел. Он основан на законе (2).

Формулировка закона такова: Каждый атом в молекуле имеет три колебательных степени свободы и обладает энергией $\varepsilon = 3kT$. Соответственно, молекула из n атомов обладает в n раз большей энергией:

$$\varepsilon = 3nkN_A = 3nR$$

Иными словами, *молярная теплоёмкость вещества равна сумме теплоёмкостей составляющих его химических элементов*. Важно отметить, что закон Джоуля – Коппа выполняется даже для кристаллов, содержащих в своей структуре не подчиняющиеся закону Дюлонга – Пти химические элементы.

При $T \rightarrow 0$, теплоёмкость также $C \rightarrow 0$. Вблизи абсолютного нуля, C_μ всех тел пропорциональна T^3 . И лишь при достаточно высокой температуре, характерной для каждого вещества, начинает выполняться закон (2). Данную особенность теплоёмкостей твердых тел при низких температурах описывают **квантовой теории теплоёмкости Эйнштейна и Дебая**.

1.2 Калориметрический метод

Для экспериментального определения теплоёмкости исследуемое тело помещается в калориметр, нагреваемый электрическим током. Если температуру калориметра (без образца) медленно увеличивать, то энергия тока за время τ пойдет на нагревание пустого калориметра. Выполняется закон сохранения энергии:

$$IU_\tau = m_0 c_0 T + \Delta Q, \quad (3)$$

где I, U ток и напряжение нагревателя, τ - время нагревания, m_0 - масса пустого калориметра, c_0 - удельная теплоемкость пустого калориметра, ΔQ - потери тепла в теплоизоляцию калориметра и в окружающее пространство. Выразив τ из (3) и построив график зависимости $\tau(T)$, мы увидим, что тангенс угла наклона этой зависимости

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{m_0 c_0}{IU} T + \frac{\Delta Q}{IU} \\ \operatorname{tg}(\alpha_0) &= K_0 = \frac{m_0 c_0}{IU} = \frac{C_0}{IU} \end{aligned} \quad (4)$$

позволяет нам найти теплоёмкость пустого калориметра:

$$C_0 = K_0 IU$$

Нагревая калориметр с образцом внутри, мы можем снова записать закон сохранения энергии:

$$IU\tau_0 = m_0 c_0 \Delta T + mc\Delta T + \Delta Q, \quad (5)$$

где m - масса образца, c - удельная теплоёмкость образца.

Также выразив τ из (5) и построив график, увидим, что у угловой коэффициент также связан с теплоёмкостью, только в этом случае - теплоёмкостью образца:

$$\tau = \frac{m_0 c_0 + mc}{IU} T + \frac{\Delta Q}{IU}$$

$$tg(\alpha) = K = \frac{m_0 c_0 + mc}{IU} T = \frac{C_0 + mc}{IU} \quad (6)$$

Из (4) и (6) получим выражения для удельной и молярной теплоёмкости образца:

$$KIU - C_0 = mc = C; c = \frac{KIU - C_0}{m} \quad (7)$$

$$C_\mu = c * \mu = \frac{(KIU - C_0)\mu}{m} \quad (8)$$

2 Ход эксперимента

Для определения теплоёмкостей представленных образцов мы пользовались калориметром. Для начала мы понизили температуру рабочей области установки посредством помещения в неё целофанового пакета со снегом. После установления температуры на отметке 35°C , мы начали нагревать пустой калориметр посредством включения соответствующего тумблера на установке, предварительно выставив значения напряжения и силы тока соответственно: $U = 15 \text{ В}$; $I = 0,6 \text{ А}$.

Вышеперечисленная последовательность действий была произведена повторно для двух образцов: дюраль и латунь.

Образец	t_1, c	t_2, c	t_3, c	t_4, c	t_5, c	t_6, c	t_7, c	t_8, c	$t_{\text{ср}}, c$	$t_{\text{общ}}, c$
Пустой	13,83	13,71	12,1	11,32	10,23	10,85	10,74	9,75	11,56625	92,53
Дюраль	13,38	12,43	11,46	10,79	12,42	10,28	11,89	12,56	11,90125	95,21
Латунь	11,92	11,49	11,51	11,52	10,95	11,84	11,18	8,84	11,15625	89,25

Образец	Масса образца, кг	Атомная масса, $\frac{\text{кг}}{\text{моль}}$
Дюраль	0,04621	$26,98 * 10^{-3}$
Латунь	0,13857	$63,57 * 10^{-3}$

Используя полученные данные, мы построили три графика зависимости времени от температуры:

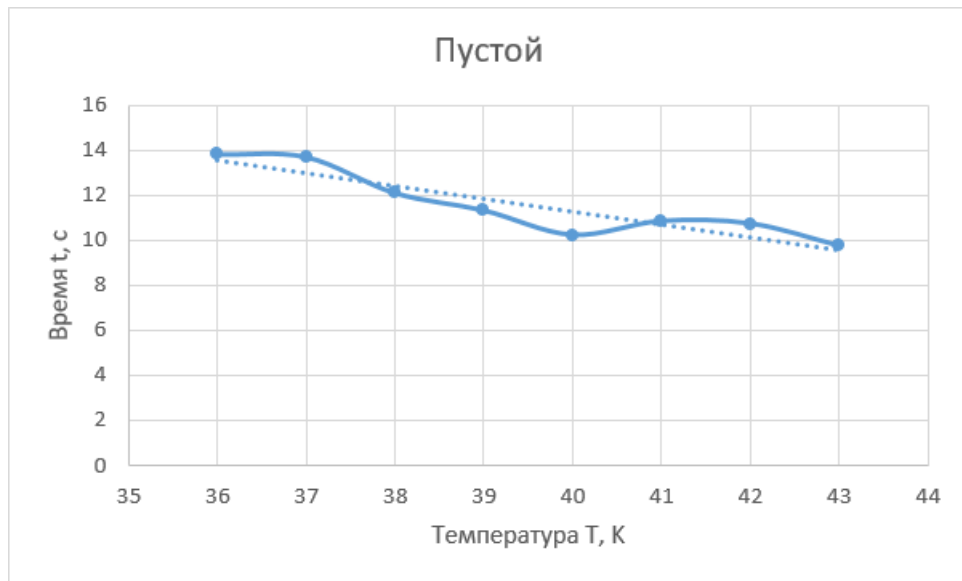


Рис. 1: График зависимости t от T для пустого калориметра

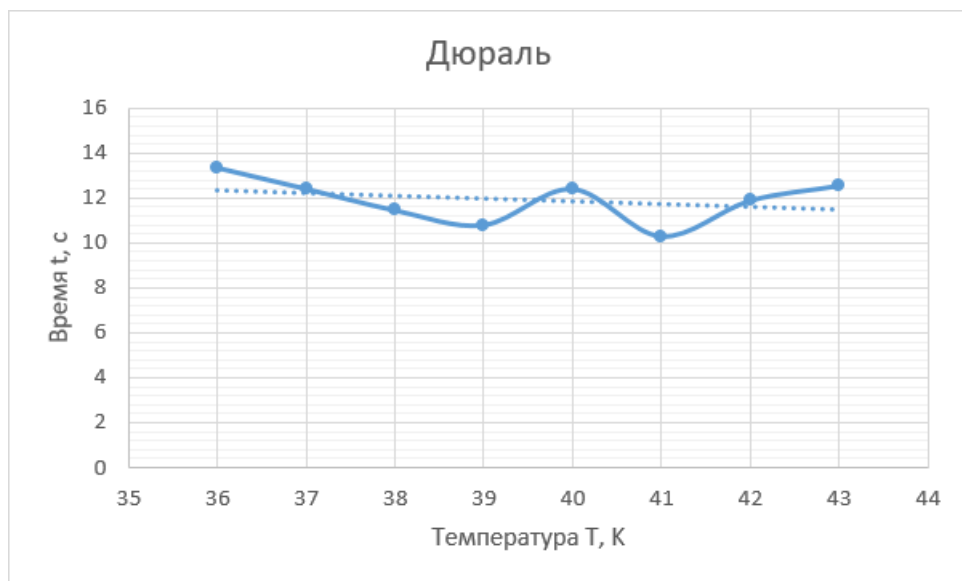


Рис. 2: График зависимости t от T для дюралюминия

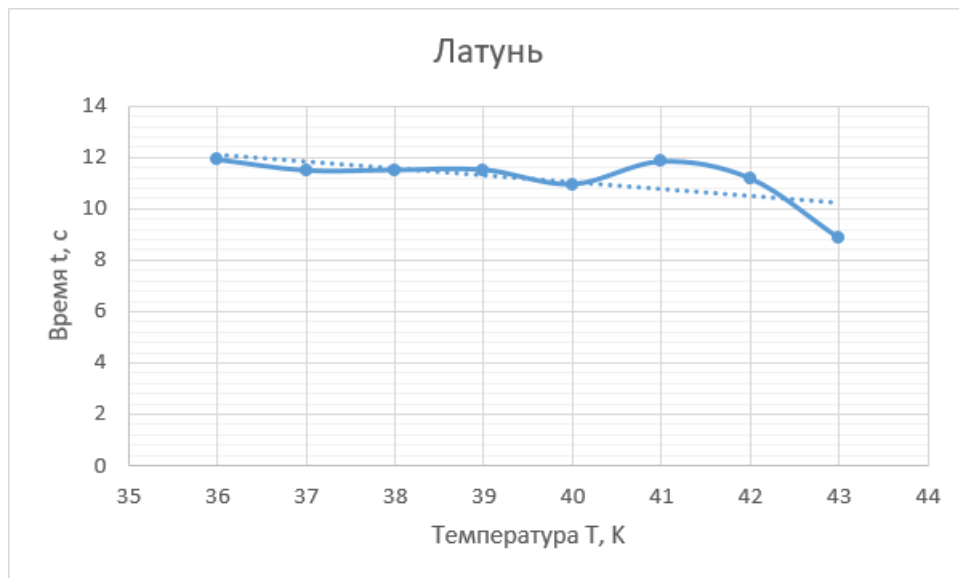


Рис. 3: График зависимости t от T для латуни

Проанализировав полученные кривые, мы можем сказать, что в каждом конкретном случае образец нагревался неравномерно, что может быть связано с непостоянством отдачи тепла от нагревательного элемента калориметру.

Далее, по ходу работы, нам было необходимо определить тангенсы углов наклона полученных графиков. Для их нахождения мы использовали линии тренда, а также определение тангенса. Полученные значения для каждого из трех случаев представлены ниже:

Образец	$tg(\alpha)$
Пустой	11,56625
Дюраль	11,90125
Латунь	11,15625

После нахождения тангенса угла наклона мы определили C_0 из соотношения - $C_0 = K_0 IU$, а также, используя формулы (7) и (8), C_μ и c для дюралю и латуни соответственно:

$$C_0 \pm \Delta C_0 = 104 \pm 1 \frac{\text{Дж}}{\text{с}}$$

Образец	$C_\mu \pm \Delta C_\mu, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	$c \pm \Delta c, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{с}}$
Дюраль	$1,7 \pm 0,4$	65 ± 13
Латунь	$-1,6 \pm 0,3$	-26 ± 4

Если принять, что измерения, последовательность действий и расчеты верны, то данные значения будут конечными в данной работе, т.к. указанные выше величины являются искомыми. Однако, у нас появились некоторые сомнения, касательно результатов полученных для латуни.

В следующем пункте мы оценим погрешности измерений, а после попробуем разобраться в вызвавшем сомнения моменте.

3 Погрешности измерений

Следуя рекомендациям из методических материалов, для определения погрешностей теплоемкостей мы будем учитывать систематические погрешности выставленных напряжения и силы тока, а также косвенные погрешности определенных с помощью графиков значений K и K_0 .

$$\Delta C_0 = \sqrt{\Delta K_0^2 + \Delta I^2 + \Delta U^2},$$

где $\Delta K_0 = 0,125$, $\Delta I = 0,01$ А, $\Delta U = 1$ В.

Откуда

$$\Delta C_0 = 1 \frac{\text{Дж}}{\text{с}}$$

Проведем идентичные действия для ΔKIU :

$$\Delta KIU = 1,17 \frac{\text{Дж}}{\text{с}}$$

Далее, с помощью указанной в методических материалах формулы для определения ΔC , найдем необходимую погрешность.

$$\Delta C = \sqrt{(\Delta KIU)^2 - (\Delta C_0)^2}$$

Откуда

$$\Delta C = 0,6 \frac{\text{Дж}}{\text{с}}$$

С помощью простых вычислений частных производных соответственно найдем ΔC_μ и Δc .

$$\Delta c_1 = 13 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} * \text{с}};$$

$$\Delta c_2 = 4 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} * \text{с}};$$

$$\Delta C_{\mu 1} = 0,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} * \text{с}};$$

$$\Delta C_{\mu 2} = 0,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} * \text{с}},$$

где Δc_1 и Δc_2 - косвенные погрешности для удельных теплоемкостей дюрала и латуни соответственно, $\Delta C_{\mu 1}$ и $\Delta C_{\mu 2}$ - косвенные погрешности для молярных теплоемкостей дюрала и латуни соответственно.

4 Вывод

Даже с учетом погрешностей, полученные для латуни теплоемкости остаются среди отрицательных значений. Это говорит о том, следуя определению теплоемкости, что в данном случае при подведении тепла к образцу, температура уменьшается.

Заинтересованные данным фактом, мы изучили некоторые открытые источники в интернете, связанные с данной темой. Оказалось, что данное явление отрицательной теплоемкости свойственно газам в некоторых специфических условиях, что не подходит в нашем случае, т.к. мы работаем с металлами.

Также следует заметить, что из полученных результатов наблюдается явное невыполнение закона Дюлонга-Пти, а также закона Джоуля-Коппа, т.к. в случае его выполнения множитель n был бы дробным, что невозможно, потому что данный множитель обозначает количество атомов в молекуле вещества (очевидно, что данная величина не может быть дробной).

Учитывая вышесказанные заключения, было принято решение оценить выполнимость классического приближения, с точки зрения квантовой теории.

По принципу неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta p_x \Delta a_x \gg \hbar,$$

где Δp_x - импульс атома (характеризует кинетическую энергию), Δa_x - отклонение атома от положения равновесия (потенциальная энергия), \hbar - приведенная постоянная Планка.

Согласно теореме о распределении внутренней энергии, мы можем приравнять Δp_x и Δa_x к $\frac{1}{2}kT$ поочередно:

$$\Delta p_x = \frac{1}{2}kT$$

$$\Delta a_x = \frac{1}{2}kT$$

Откуда

$$\langle \Delta p_x \rangle = \sqrt{mkT}$$

$$\langle \Delta a_x \rangle = \sqrt{\frac{kT}{\alpha}}$$

Перемножим получившиеся величины:

$$\Delta p_x \Delta a_x \approx kT \sqrt{\frac{m}{\alpha}}$$

Или

$$kT \gg \hbar\omega,$$

где ω - частота колебаний атома около положения равновесия, α - коэффициент упругости.

Таким образом значение T должно быть много больше некоторого значения $\theta = \frac{\hbar\omega}{k}$ - характерной температуры. Здесь k - постоянная Больцмана.

Расчеты по данным формулам не привели к положительному результату, поэтому было рассмотрено представление данных рассуждений с помощью коэффициента изотермического сжатия γ . Представленное ниже соотношение выводится при рассмотрении упругой силы, действующей на один атом:

$$\alpha = \frac{3a}{\gamma}$$

Откуда

$$\omega = \sqrt{\frac{3a}{\gamma m}},$$

где a - межатомное расстояние, m - масса одного атома (в нашем случае молекулы).

Значение величины a будет определяться равенством:

$$a = \sqrt[3]{\frac{m}{\rho}},$$

где ρ - плотность вещества.

Таким образом для численной оценки θ нам понадобятся значения γ, ρ, m , которые представлены в таблице для каждого образца соответственно:

Образец	$\gamma * 10^{-13}, \frac{\text{см}^2}{\text{дин}}$	$\rho, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$m * 10^{-23}, \text{г}$
Дюраль	14,6	2,8	28,17
Латунь	12,16	8,73	21,39

Все значения, представленные выше, были получены из соответствующих таблиц, найденных в интернете. Также, размерности дынных величин представлены в системе СГС для простоты вычислений.

После всех вышеперечисленных рассуждений и расчетов, мы получили соответствующие значения θ для каждого из образцов.

Образец	θ, K
Дюраль	140,66
Латунь	139,74

Таким образом, чтобы выполнялось классическое приближение, необходимо, чтобы температуры рассматриваемых образцов были выше, чем соответствующие характерные температуры, а именно:

$$T_1 > 140,66 K$$

$$T_2 > 139,74 K$$

Если перевести в шкалу Цельсия:

$$\bar{t}_1 > -132,34^\circ C$$

$$\bar{t}_2 > -133,26^\circ C$$

Если проанализировать получившиеся температуры, то можно сказать, что классические приближения начнут выполняться для обоих образцов примерно в одно и то же время (разность характерных температур равна порядку одного градуса).

Учитывая данное исследование, мы делаем вывод, что в данной лабораторной работе выполняются необходимые условия для справедливости классических приближений, однако ответ на поставленный в начале вывода вопрос, касательно отрицательной теплоемкости, так и не был найден.

Мы предполагаем, что объяснение данного явления может содержаться в более глубоких разделах квантовой механики, знаний о которых у нас пока что, к сожалению, нет.