

РАБОТА 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Цель работы: определение удельной теплоемкости твердых тел калориметрическим методом и изменения энтропии.

Введение

Теплоемкостью тела называется физическая величина, равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить телу, чтобы увеличить его температуру на один кельвин

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (8.1)$$

Теплоемкость единицы массы вещества называется удельной теплоемкостью

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}, \quad (8.2)$$

где m – масса вещества. Теплоемкость одного моля вещества называется молярной теплоемкостью и обозначается как

$$C_M = \frac{M}{m} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT}, \quad (8.3)$$

где ν – число молей вещества, M – молярная масса вещества.

Теплоемкость зависит не только от вещества, но и от условий при которых телу сообщается теплота и изменяется его температура. (Например, у воды теплоемкость понижается в пределах от 0 до 35⁰C, а затем повышается, но в интервале температур от 0 до 100⁰C изменение теплоемкости не превышает 1%).

Из первого закона термодинамики следует, что подводимое к системе тепло δQ расходуется на увеличение внутренней энергии dU и на совершение работы против внешних сил δA

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (8.4)$$

Если в результате процесса работа не совершается, т.е. $V = const$, то теплоемкость определяется внутренней энергией и согласно выражению (1) определяется как

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}. \quad (8.5)$$

При постоянном давлении теплоемкость можно записать в виде:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \frac{dU}{dT} + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = C_v + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p. \quad (8.6)$$

Так как для твердых тел коэффициент объемного расширения мал, то и работа их расширения при постоянном давлении $\delta A = p dV$ мала ($\delta A \rightarrow 0$). Таким образом, для твердых тел теплоемкость при постоянном давлении немного отличается от теплоемкости при постоянном объеме, так что можно положить $C_p \approx C_v$, а теплоемкость твердого тела обозначить

$$C = \frac{dU}{dT}. \quad (8.7)$$

Кристаллическое твердое тело представляет собой кристаллическую решетку. В ее узлах находятся атомы (или молекулы). Атомы совершают колебания относительно положений равновесия, которыми являются узлы кристаллической решетки. Подведенная к телу теплота расходуется на увеличение энергий колебаний атомов. Эта теплота складывается из потенциальной и кинетической энергии. Если пренебречь взаимодействием осцилляторов друг с другом, то колебания, совершаемые атомами, будут гармоническими. Для гармонических колебаний средняя кинетическая энергия колебаний равна средней потенциальной.

Из кинетической теории газов известно, что средняя кинетическая энергия атома на одну степень свободы равна $\frac{kT}{2}$, где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Поэтому средняя энергия колебания вдоль одного направления будет равна kT . Но атом обладает тремя степенями свободы. Следовательно, полная энергия колебательного движения одного атома $3kT$.

Если тело содержит N атомов, то его внутренняя энергия равна $U = 3NkT$. Внутренняя энергия одного моля вещества

$$U = N_A \cdot 3kT = 3RT, \quad (8.8)$$

где N_A – число Авогадро; $R = kN_A$ – универсальная газовая постоянная.

Дифференцируя энергию U по абсолютной температуре, получим выражение для молярной теплоемкости твердого тела

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (8.9)$$

Этот результат был получен при комнатной температуре опытным путем в 1819 г. французскими физиками П. Дюлонгом и А. Пти. Они сформулировали следующее правило: молярная теплоемкость всех химически простых кристаллических твердых тел приблизительно равна 25 Дж/моль·К.

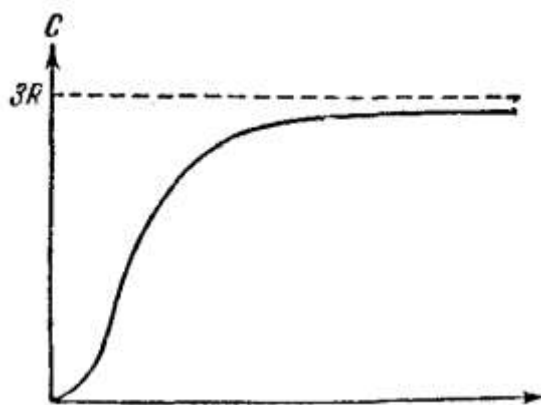


Рис. 8.1.

Равенство (8.9) выполняется с хорошим приближением для многих твердых тел при комнатной температуре. Со снижением температуры теплоемкости всех твердых тел уменьшаются и приближаются к нулю при $T \rightarrow 0$ (рис. 8.1.) Вблизи абсолютного нуля молярная теплоемкость всех тел пропорциональна T^3 , и только при температурах выше определенного значения (Дебаевской температурой) ($T > T_D$), характерной для каждого вещества, начинает выполняться равенство (8.9). Для большинства тел это достигается уже при комнатной температуре. Эти особенности теплоемкостей твердых тел при низких температурах объясняются с помощью квантовой теории теплоемкости, созданной Эйнштейном и Дебаем. Температуры T_D , выше которых хорошо выполняется закон Дюлога и Пти, приведены в таблице 8.1 для некоторых кристаллических веществ.

Таблица 8.1.

Вещество	T_D , К	Масса моля, г	Удельная теплоемкость, Дж/кг·К
Железо	453	57	444
Медь	315	64	385
Свинец	88	207	130
Алюминий	394	27	903
Серебро	215	108	235

Из определения удельной теплоемкости следует, что:

$$Q = \int c m dT. \quad (8.10)$$

Если зависимостью теплоемкости от температуры пренебречь, то количество теплоты, необходимое для нагревания тела от температуры от T_1 до T_2 , будет равно :

$$Q = cm(T_2 - T_1). \quad (8.11)$$

При охлаждении тело будет отдавать такое же количество теплоты.

В процессе теплообмена 2-х тел в изолированной системе, энергия передается всегда от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. Этот экспериментальный факт называется - второе начало термодинамики. Количественной характеристикой направленности процесса теплообмена является энтропия S . Энтропией S называется функция состояния системы, дифференциал которой в элементарном обратимом процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты, сообщенной системе при изотермическом процессе, к абсолютной температуре последней $dS = \frac{\delta Q}{T}$. Понятие энтропии введено Клаузиусом в 1865 г.

Если переход системы осуществляется не между бесконечно близкими состояниями, то изменение энтропии при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (8.12)$$

Изменение полной энтропии системы равно алгебраической сумме изменений энтропии всех тел. В процессе теплообмена в изолированной системе, полная энтропия системы будет возрастать до тех пор, пока происходит выравнивание температур. При выравнивании температур, энтропия системы достигает максимума и в дальнейшем остается постоянной. Это эквивалентное определение второго начала термодинамики.

Если известна удельная теплоемкость вещества, то изменение энтропии тела в процессе теплообмена равно:

$$\Delta S = \int \frac{cm}{T} dT. \quad (8.13)$$

Интегрируем данное равенство при изменении температуры тела от T_1 до T_2 и получаем:

$$\Delta S = cm \ln(T_2 / T_1). \quad (8.14)$$

В данной работе определяется теплоемкость твердых тел правильной формы калориметрическим методом, который основан на уравнении теплового баланса и сравнении их с табличным значением.

Методика выполнения работы

Установка (рис. 8.2) для определения теплоемкости твердых тел состоит из калориметра (1), нагревательного устройства (2), сосуда для нагревания образцов (3), весов для взвешивания образцов и термометра для измерения температуры (4) в воде калориметра.

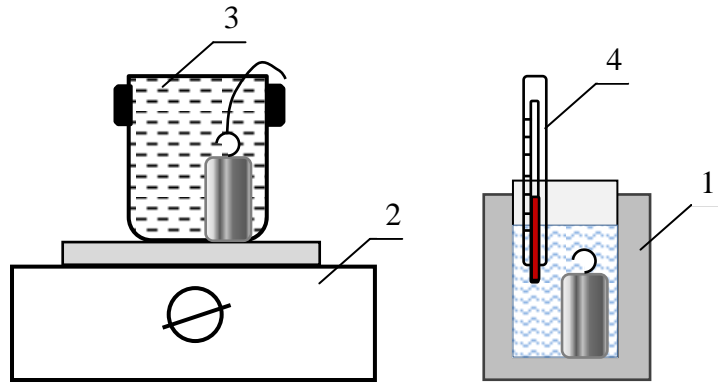


Рис. 8.2

В начале опыта производится взвешивание исследуемых образцов m , сухого калориметра m_k , калориметра, заполненного водой $m_{кв}$, и измеряется температура воды в калориметре t_0 . Затем взвешенные образцы вкладываются в сосуд, нагреваются до температуры кипения воды в нагревателе t_k и прогреваются в нем в течение 10-15 минут при температуре кипения воды. При этом образцы приобретают температуру кипящей воды. Далее нагретые образцы быстро (чтобы свести к минимуму потери тепла в окружающую среду) переносят и опускают в воду калориметра. После того, как установится тепловое равновесие, измеряют температуру воды в нем t_1 .

Тепло от нагретого образца, которое было помещено в калориметр, будет передаваться воде и калориметру. Тогда количество теплоты, которое передано от образца, определяется по формуле:

$$Q_1 = cm(t_k - t_1), \quad (8.15)$$

где c – удельная теплоемкость образца.

Количества теплоты, поглощенное калориметром с водой:

$$Q_2 = c_k m_k (t_1 - t_0) + c_в (m_{кв} - m_k)(t_1 - t_0), \quad (8.16)$$

где c_k – удельная теплоемкость материала калориметра, $c_в$ – удельная теплоемкость воды.

Пренебрегая потерей тепла в окружающее пространство при опускании нагретого образца в воду калориметра, уравнение теплового баланса ($Q_1 = Q_2$) имеет вид:

$$cm(t_k - t_1) = c_k m_k (t_1 - t_0) + c_g m_g (t_1 - t_0),$$

где m_g – масса воды, разность между массой калориметра с водой и сухого калориметра

$$m_g = m_{kg} - m_k.$$

Откуда удельная теплоемкость исследуемого образца

$$c = \frac{c_k m_k (t_1 - t_0) + c_g m_g (t_1 - t_0)}{m(t_k - t_1)}. \quad (8.17)$$

Зная удельную теплоемкость образца можно рассчитать изменение энтропии в системе:

$$\Delta S = [c_k m_k + c_g m_g] \ln(t_1 / t_0) - m \ln(t_k / t_1). \quad (8.18)$$

Порядок выполнения работы

1. Приготовьте таблицу 8.2 для записи результатов измерений. Найдите на установке и запишите под таблицей удельные теплоемкости калориметра и воды.
2. Проведите измерение масс образцов m на весах три раза и результаты запишите в таблицу 8.2.
3. Определите взвешиванием массу сухих калориметров m_k .
4. Выньте из калориметра стакан. Определите его массу m_{cm} . Налейте воду в стакан приблизительно до $\frac{3}{4}$ его высоты и проведите взвешивание стакана с водой $m_{cm,вода}$. Разность между массой стакан с водой и без воды даст массу воды m_g . Вставьте стакан с водой обратно в калориметр.
5. Вложите образцы в сосуд для нагревания и прогрейте их в течение 10-15 минут при температуре кипения воды.
6. За время прогрева образцов измерьте термометром начальную температуру воды в калориметре t_0 .
7. После прогрева образца быстро перенести его в сосуд с водой в калориметре. Осторожно, помешивая термометром воду, дождитесь, когда температура установится. При установившемся тепловом равновесии определите температуру t_1 . Результат занесите в табл.8.2.
8. Проведите аналогичные измерения п.п.7-6 для других образцов.
9. Рассчитайте удельную теплоемкость образцов, используя формулу (8.17), и оцените их погрешность. Сравните полученные значения с табличными.

10. Определите молярную теплоемкость каждого образца по формуле $C_M = cM$ и сравните их.

Таблица 2.

		Образец №1	Образец №2	Образец №3
Атмосферное давление, кПа				
Масса образца	$m, \text{Г}$			
	$\langle m \rangle \pm \Delta m, \text{Г}$			
Масс калориметра	$m_k, \text{Г}$			
	$\langle m_k \rangle \pm \Delta m_k, \text{Г}$			
Масса стакана с водой	$m_{cm}, \text{Г}$			
	$\langle m_{cm} \rangle \pm \Delta m_{cm}, \text{Г}$			
Масса стакана с водой	$m_{cm, \text{воды}}, \text{Г}$			
	$\langle m_{cm, \text{воды}} \rangle \pm \Delta m_{cm, \text{воды}}, \text{Г}$			
Массы воды в калориметре $m_g \pm \Delta m_g, \text{Г}$				
Начальная температура воды в калориметре $t_0, ^\circ\text{C}$				
Температура нагретого образца $t_k, ^\circ\text{C}$				
Температура в калориметре при тепловом равновесии $t_1, ^\circ\text{C}$				
Удельная теплоемкость $C \pm \Delta C, \text{Дж/кг}\cdot\text{К}$				
Молярная теплоемкость $C_M \pm \Delta C_M, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$				
Изменение энтропии $\Delta S \pm \Delta(\Delta S)$				

$$C_k = \dots \text{ Дж / кг} \cdot \text{К}$$

$$C_g = \dots \text{ Дж / кг} \cdot \text{К}$$

11. Вычислите изменение энтропии ΔS (8.18), результаты занесите в таблицу 8.2

12. Напишите заключение к работе.

Контрольные вопросы

1. Что такое удельная и молярная теплоемкость вещества? От чего они зависят?
2. Как связаны удельная и молярная теплоемкости между собой?
3. Как называются величины, обозначаемые как C_p и C_v ?
4. Почему для твердых тел $C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT}$?
5. Одинаковой ли является разность температур между нагретым телом и окружающей средой в градусах Цельсия и в кельвинах?
6. Запишите формулу, по которой можно рассчитать полную энергию колебательного движения одного атома и всех атомов, находящихся в 1 моле твердого тела.
7. Сформулируйте закон Дюлонга и Пти. Чему равна теплоемкость одного моля твердого тела?
8. Почему для свинцового образца молярная теплоемкость ближе к значению 25 Дж/моль·К, а для других образцов меньше?
9. Какую температуру называют характеристической температурой Дебая?
10. Каков смысл термодинамического понятия энтропия системы? В каких единицах измеряется энтропия?
11. Имеется две монеты: одна серебряная, другая бронзовая, покрытая серебром. Можно ли путем измерения молярной теплоемкости выявить серебряную монету. Можно ли выявить ее путем измерения удельной теплоемкости?