

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Изучение теплоемкости

Общие сведения

Теплоемкость является мерой энергии, затрачиваемой на повышение температуры материала и зависит от агрегатного состояния и химического состава веществ. Наряду с другими важными свойствами твердых веществ (плотностью и теплопроводностью) теплоемкость характеризует скорость изменения температурного поля в материале, что во многом определяет поведение тел при нестационарном нагреве либо охлаждении.

Различают теплоемкость тел, измеренную при постоянном давлении C_p , и теплоемкость при постоянном объеме C_v , причем

$$C_p = (\delta Q / \delta T)_p = (\partial H / \partial T)_p; \quad (1.2)$$

$$C_v = (\delta Q / \delta T)_v = (\partial U / \partial T)_v, \quad (1.3)$$

где Q – количество теплоты; T – абсолютная температура; H – энтальпия; U – внутренняя энергия системы.

Таким образом, теплоемкость определяется как отношение количества теплоты, приобретаемой телом при бесконечно малом изменении его температуры, к величине этого изменения. Теплоемкость может выражаться в Дж/(кг·К), и в этом случае ее называют удельной теплоемкостью, либо в Дж/(моль·К) (молярная теплоемкость).

Для теоретических расчетов чаще используют значения теплоемкости при постоянном объеме C_v , а измеряют, как правило, величину C_p . При этом экспериментально проще определяется средняя теплоемкость C_p , измеряемая в определенном интервале температур $T_2 - T_1$:

$$\bar{C}_p = \Delta Q / (T_2 - T_1), \quad (1.4)$$

где ΔQ – количество теплоты, необходимое для изменения температуры тела от T_1 до T_2 .

Значения \bar{C}_p для различных материалов приводятся в справочниках и используются в практических расчетах.

Известно, что для молярных теплоемкостей идеальных газов справедливо уравнение Майера:

$$C_p - C_v = R,$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Для твердых тел разница между этими величинами незначительна при низких температурах, но становится заметной при высоких и может быть оценена следующей формулой:

$$C_p - C_v = \alpha^2 V_0 T / \beta, \quad (1.5)$$

где α – температурный коэффициент линейного расширения; V_0 – молярный объем; T – абсолютная температура; $\beta = Dv / Vdp$ – коэффициент сжимаемости, определяющий изменение объема вещества dV / V при изменении давления p .

Применение к твердым телам известного принципа Больцмана о равномерном распределении энергии теплового движения по степеням свободы позволило классической физике весьма просто вычислить удельную теплоемкость твердых веществ. При этом кристалл, состоящий из N атомов, рассматривается как совокупность $3N$ независимых гармонических осцилляторов, каждый из которых обладает энергией

$$U_{кин} + U_{пот} = 0,5kT + 0,5kT = kT,$$

где k – постоянная Больцмана.

В этом случае полная энергия решетки будет равна

$$U = 3kNT,$$

а молярная теплоемкость при постоянном объеме будет равна

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v = 3kN = 3R = 24,94 \text{ (Дж/(моль}\cdot\text{К))}.$$

Этот результат согласуется с эмпирическим законом, открытым Дюлонгом и Пти, в соответствии с которым атомная теплоемкость, то есть произведение удельной теплоемкости на атомную массу, для большинства простых твердых тел является величиной постоянной, равной приблизительно 25 Дж/(моль·К), и не зависит от температуры.

В дальнейшем выяснилось, что закон Дюлонга – Пти соблюдается лишь в ограниченном интервале температур. В области низких температур, так же как и достаточно высоких, наблюдаются существенные отклонения теплоемкости от предписанного законом значения. При приближении температуры тела к абсолютному нулю его теплоемкость также стремится к нулю. При высоких же температурах она может существенно превышать значение 25 Дж/(моль·К).

Это несоответствие между классической теорией и экспериментальными данными связано с тем, что при вычислении теплоемкости необходимо учитывать квантовые эффекты, то есть прибегать к квантовой статистике. Согласно ее законам, всякая система колеблющихся частиц может обладать лишь определенными дискретными значениями энергии. Другими словами, если энергия теплового движения атомов в твердом теле недостаточна для возбуждения колебаний определенной частоты, то эти колебания не вносят своего вклада в его теплоемкость (соответствующая степень свободы «заморожена») и закон равномерного распределения энергии нарушается. Температура, при которой закон равномерного распределения оказывается применимым, может быть определена из соотношения

$$T > h\nu_{\max} / k, \quad (1.6)$$

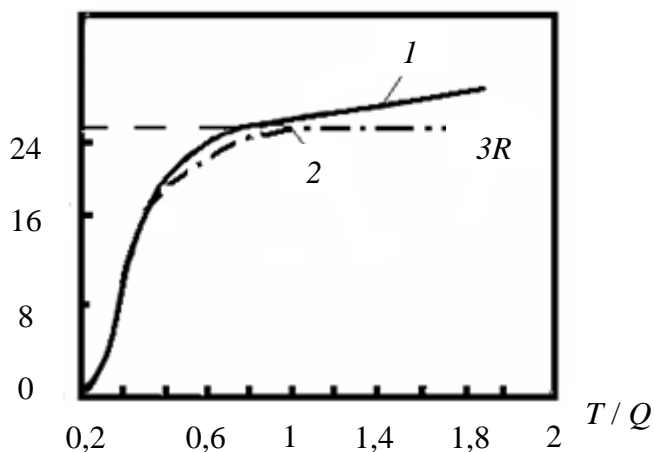
где h – постоянная Планка; ν_{\max} – максимально возможная частота колебаний атомов данного вещества; k – постоянная Больцмана.

Таким образом, значение $C_v = 3R$ – это лишь предел, к которому стремится теплоемкость твердого тела при повышении его температуры. У многих простых веществ и химических соединений этот предел достигается уже при нормальной температуре. У сложных соединений, как правило, раньше наступает плавление либо разложение.

Основным выводом из теории теплоемкости, относящимся к ТНиСМ, является тот факт, что теплоемкость ряда керамических оксидов и бескислородных соединений с простой кристаллической решеткой должна повышаться от весьма малых значений при низких температурах до значения около 25 Дж/(моль·К) при температурах порядка 1000°С, что подтверждается экспериментально.

На рисунок 2.1 приведена зависимость теплоемкости Al_2O_3 от температуры (кривая 1), полученная экспериментальным путем.

C_v , Дж/моль·К



Как показывают экспериментальные данные, в области низких температур теплоемкость сильно меняется с температурой ($C_v \sim T^3$). Этот факт объясняется фоновой

Рис. 2.1. Температурная зависимость теплоемкости Al_2O_3 :

1 – экспериментальная; 2 – расчетная (по Дебаю)

теорией Дебая – Эйнштейна.

Кроме того, отметим, что в области высоких температур экспериментальные значения теплоемкости превышают теоретические, то есть $C_v > 3R$, чего фононная теория объяснить не смогла.

В соответствии с современными воззрениями энергия, необходимая для повышения температуры тела, расходуется на:

1) возбуждение колебательного движения атомов, что позволяет им колебаться возле равновесных позиций во всех направлениях с амплитудой и частотой, зависящими от температуры;

2) повышение энергии некоторых электронов (свободных электронов у металлов в области низких температур; электронов, находящихся на донорно-акцепторных уровнях в керамике в области высоких температур и др.);

3) изменение положения некоторых атомов в кристаллической решетке (создание дефектов Шоттки или Френкеля, изменение строения стекла в переходной области, магнитное разупорядочение и т. д.).

Значения удельной теплоемкости некоторых материалов приведены в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Значения удельной теплоемкости C_p различных материалов

Температура, °С	Значения C_p , кДж/(кг·К)							
	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	графит	MgO	огнеупоршамотный	кремнезем	кирпичкерамический	SiC
100	0,863	0,670	0,805	–	0,825	0,792	–	–
200	0,947	0,817	1,068	0,997	0,905	0,964	0,926	–
500	1,003	–	1,251	1,102	0,926	1,026	1,035	–
700	1,047	–	1,382	1,110	–	1,060	1,035	1,056
900	1,081	0,897	1,475	1,12	–	1,098	–	1,085
1100	1,108	0,921	1,537	–	–	1,127	–	1,115
1300	1,133	0,938	1,600	–	–	1,152	–	1,135
1500	1,154	–	–	–	–	–	–	–

Можно отметить, что:

а) теплоемкость большинства традиционных ТНиСМ меняется от 0,70–0,84 до 1,15–1,34 кДж/(кг·К) при возрастании температуры от 25 до 1100°С;

б) при отсутствии конкретных экспериментальных данных о температурной зависимости теплоемкость ТНиСМ может быть определена в соответствии со следующим уравнением:

$$C_p = a + bT + cT^{-2},$$

где коэффициенты a , b и c определены для многих простых веществ и соединений.

Численные значения коэффициентов a , b и c приводятся в таблицах стандартных значений термодинамических величин. Однако следует учитывать, что они справедливы в строго определенном для каждого вещества интервале температур.

Определение удельной теплоемкости ТНиМС

Оборудование и материалы: измеритель теплоемкости ИТ-Ср-400, весы аналитические, теплоустойчивая смазка ПФСМ-4 или графит, опытные образцы.

Измерение проводят на измерителе теплоемкости ИТ-Ср-400, предназначенном для исследования температурной зависимости удельной теплоемкости материалов и жидкостей с плотностью не менее 800 кг/м^3 . Измерение удельной теплоемкости производится на образцах диаметром $(15 \pm 0,1)$ мм и высотой $(10 \pm 0,5)$ мм. Для улучшения теплового контакта образцов используют смазку ПФСМ-4, а для образцов, впитывающих ее, следует использовать графитовый порошок или алюминиевую пудру.

В основе работы измерителя лежит сравнительный метод динамического С-калориметра с тепломером и адиабатической (теплоизолирующей) оболочкой. На рис. 2.2 показана тепловая схема прибора.

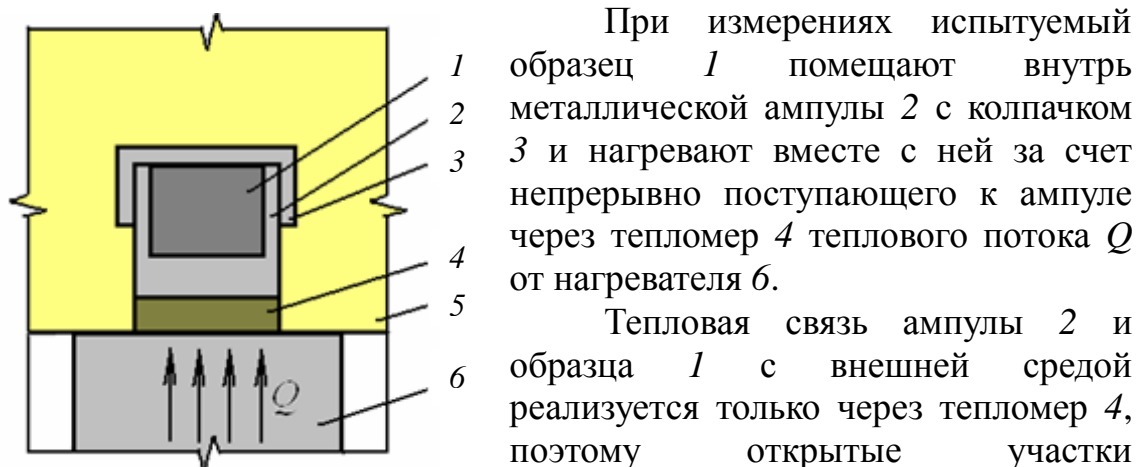


Рис. 2.2 Тепловая схема С-калориметра

поверхности ампулы отделены от среды адиабатической оболочкой 5.

Перед началом определений удельной теплоемкости образец предварительно взвешивают на аналитических весах и наносят на его торцы графит.

На рисунке 2.3 приведен внешний вид установки для измерения теплоемкости.

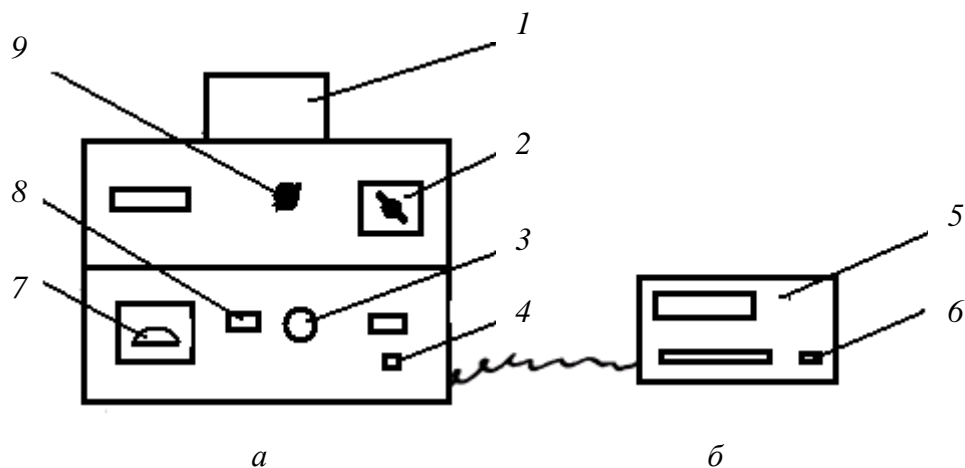


Рис. 2.3. Внешний вид измерителя теплоемкости (а) и микровольтнаноамперметра Ф-136 (б)

Поднимают верхнюю половину корпуса 1 измерительной ячейки прибора, помещают образец внутрь металлической ампулы и накрывают металлическим колпачком.

Опускают верхнюю половину корпуса измерительной ячейки, включают измеритель теплоемкости и микровольтнаноамперметр Ф-136 нажатием кнопок 4 и 6 («СЕТЬ»), устанавливают переключатель 9 («ИЗМЕРЕНИЕ») в положение « t_1 », а переключатель 2 («ТЕМПЕРАТУРА») – в положение «0». Прогревают прибор в течение 20–30 мин.

Включают нагреватель кнопкой 8 («НАГРЕВ»), рукояткой 3 устанавливают на вольтметре 7 начальное напряжение 50 В. Переключатель 2 переводят в положение, соответствующее заданной температуре (25, 50, ..., 200°C). Прибор Ф-136 включают на измерение, отжав кнопку «АРР».

При достижении заданной температуры световой указатель прибора Ф-136 подходит к нулевой отметке шкалы 5. В этот момент необходимо переключатель 9 быстро перевести в положение « t_2 » и одновременно включить секундомер. Когда индикатор шкалы вновь

подойдет к нулевой отметке, выключают секундомер и его показания записывают в графу « τ_T » табл. 1.4.

Затем переключатель 9 переводят на следующие значения температур и для них производят аналогичные определения времени запаздывания температуры на тепломере. После достижения верхнего заданного значения температуры рукояткой 3 выводят вольтмер 7 в нулевое положение, выключают нагреватель кнопкой 8, переключатели 2 и 9 устанавливают в исходное положение, заарретируют прибор Ф-136 (зафиксировать подвижную часть измерительной системы прибора) нажатием кнопки «АРР». Отключают приборы от сети кнопками 4 и 6. Поднимают верхнюю часть корпуса измерительной ячейки 1 и охлаждают ее до комнатной температуры. Для этой цели допускается использовать бытовой электровентилятор.

Расчет удельной теплоемкости образца C , (кДж/(кг · К)), производят по формуле

$$C = (K_T / m_0)(\tau_T - \tau_T^0),$$

где K_T – тепловая проводимость тепломера, Вт/К; m_0 – масса образца, кг; τ_T – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с основным образцом, с; τ_T^0 – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

Значения τ_T^0 и K_T являются «постоянными» прибора и приведены в табл. 1.4.

Результаты расчетов удельной теплоемкости для каждого исследованного уровня температур заносят в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Исходные данные, результаты измерений и расчетов удельной теплоемкости

m_0 , кг	t , °С	τ_T^0 , с	τ_T , с	K_T , Вт/К	C , кДж/(кг · К)
	50	13,2		0,372	
	75	13,0		0,377	
	100	12,8		0,382	
	125	12,6		0,387	
	150	12,3		0,392	
	175	12,0		0,397	
	200	11,8		0,402	

По полученным результатам строят график зависимости удельной теплоемкости от температуры, делают вывод и оценивают теплоемкости исследованных образцов материалов.