

3. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Теплоемкость является одной из основных теплофизических характеристик вещества. Данные о теплоемкости необходимы при определении тепловых эффектов химических реакций, степени чистоты вещества, составлении тепловых балансов процессов.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Понятие теплоемкости. При поглощении веществом теплоты, его температура, как правило, увеличивается, а коэффициент пропорциональности между количеством поглощенной теплоты δQ и повышением температуры dT называется теплоемкостью C .

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

Теплоемкость имеет размерность энергия·градус⁻¹. Обычно величину теплоемкости относят к определенной массе или количеству вещества: грамму или молю. Поэтому удельная теплоемкость имеет размерность энергия·К⁻¹·грамм⁻¹, а мольная – энергия·К⁻¹·моль⁻¹.

Так как теплота не является свойством системы, а δQ не является полным дифференциалом, то теплоемкость в общем случае в соответствии с ее определением также не является свойством системы, а ее величина зависит от пути процесса. Однако, в двух наиболее важных для практики процессах при постоянном давлении или при постоянном объеме, теплоемкость приобретает свойства функции состояния, потому что в этих случаях можно записать равенства

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\delta Q_v}{\partial T} \right) \quad \text{и} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\delta Q_p}{\partial T} \right) \quad (2)$$

где C_V и C_P – теплоемкость соответственно при постоянном объеме и при постоянном давлении, U – внутренняя энергия и H – энтальпия системы. Величины $\left(\frac{\delta Q_p}{\partial T} \right)$, $\left(\frac{\delta Q_v}{\partial T} \right)_V$ могут быть измерены экспериментально с помощью калориметра.

Обычно проще проводить изобарические процессы, чем изохорические. Поэтому экспериментально измеренные величины C_P встречается значительно чаще, чем C_V . Однако, все теоретические построения связаны с расчетом C_V . При сравнении

результатов теоретического расчета с экспериментальными данными надо использовать соотношение

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 VT}{\beta},$$

где $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ – термический коэффициент объемного расширения,

$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ – изотермический коэффициент объемного сжатия,

Для практической оценки разности $C_p - C_V$, как правило, достаточно знать порядок этих величин. При низких температурах эта разница обычно пренебрежимо мала, однако с увеличением температуры становится заметной.

Для решения задачи по экстраполяции экспериментальных данных на области, для которых такие значения отсутствуют, необходимо иметь функциональную зависимость C_p от T в аналитическом виде.

Выбор функциональной зависимости или математической модели должен основываться на определенных физических предпосылках. Для аппроксимации C_p от температуры обычно используют полиномы:

$$C_p = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + \dots \quad (1)$$

$$C_p = a_1 + a_2 T + a_3 T^{-1/2} + \dots \quad (2)$$

$$C_p = a_1 + a_2 T + a_3 T^{-2} + \dots \quad (3)$$

$$C_p = a_1 + a_2 T + a_3 T^{-2} + a_4 T^2 + \dots, \text{ и т. п.} \quad (4)$$

В настоящее время нет достаточно строгого физического обоснования этих математических моделей. Поэтому рассмотрим, какие существуют способы оценки и подходы к описанию температурной зависимости теплоемкости.

Теплоемкости веществ могут быть рассчитаны методами статистической термодинамики. Справедливо выражение

$$c_v = 2R \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + RT \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_v \quad (3)$$

где Z – сумма по состояниям системы.

Расчет C_V в случае одноатомного кристалла можно проводить в рамках моделей Эйнштейна или Дебая. В модели Эйнштейна предполагается, что кристаллическая решетка состоит из $3N$ независимых одинаковых гармонических осцилляторов. Осцилляторы – это атомы, которые совершают колебания в узлах решетки. Колебания каждого атома происходят независимо от колебаний соседних атомов и колебательное движение изотропно (частота всех колебаний одинакова и равна ν). Для подобной системы сумма по состояниям Z равна

$$Z = Q^{3N} \quad (4)$$

где Q - сумма по состояниям одного осциллятора, которая может быть рассчитана по известной частоте колебания ν .

Таким образом, в рамках модели Эйнштейна появляется возможность рассчитать теплоемкость атомного кристалла с помощью уравнения (3):

$$C_V = \frac{3R(\Theta/T)^2 e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2}, \quad (5)$$

где $\Theta = \frac{h\nu}{k}$ – характеристическая температура Эйнштейна.

При высокой температуре ($\Theta/T \rightarrow 0$) C_V приближается к предельному значению $3R$. Равенство $C_V = 3R$ хорошо согласуется с законом Дюлонга и Пти, которые впервые установили экспериментально, что для одноатомных твердых кристаллических веществ $C_P \approx 26.4$ Дж/моль·К. Уравнение (5) дает хорошие результаты в области высоких температур, объясняет стремление теплоёмкости к нулю при $T \rightarrow 0$, однако ход изменения вблизи абсолютного нуля описывает неправильно (экспонента вместо αT^3).

В модели Дебая атомы в кристаллической решетке колеблются не с одинаковой частотой, а в некотором интервала частот от 0 до $\nu_{\text{макс}} = \Theta_D k/h$ (Θ_D – характеристическая температура Дебая) и функция распределения по частотам

имеет вид $g(\nu) = \frac{9N\nu^2}{\nu_{\text{макс}}^3}$ при $\nu < \nu_{\text{макс}}$ и $g(\nu) = 0$ при $\nu > \nu_{\text{макс}}$. Модель Дебая

позволяет рассчитать сумму по состояниям Z для кристалла. Окончательное выражение для C_V в модели Дебая:

$$C_V = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$$

где $x = \frac{h\nu}{kT}$. Интеграл в аналитическом виде не берется, и его рассчитывают приближенно. Это уравнение хорошо описывает экспериментальные данные, в частности $C_V \sim T^3$ при $T \rightarrow 0$. Для многих веществ комнатная температура выше характеристической, и правило Дюлонга и Пти уже практически выполняется при 298 К.

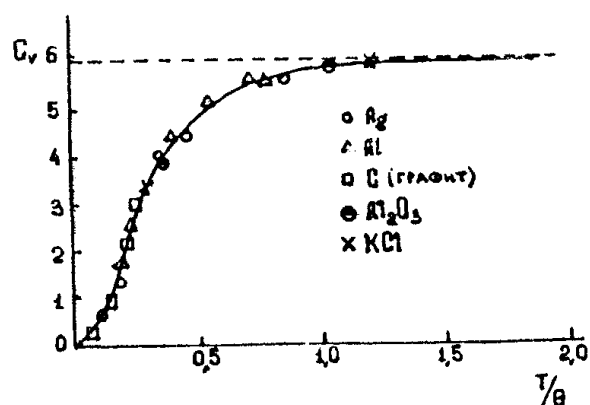


Рис. 1. Атомная теплоемкость некоторых твердых тел C_V (кал/моль·К) в зависимости от T / Θ_D .

Обычно Θ_D обычно находят путем подгонки наблюдаемых значений теплоемкости к формуле, даваемой теорией Дебая, в точке, где величина теплоемкости составляет половину от значения, соответствующего закону Дюлонга и Пти. Характеристические температуры Θ_D некоторых простых веществ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристические температуры Дебая [Физико-химические свойства элементов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова, Наукова Думка, Киев, 1965.]

Вещество	Алмаз	Al	Si	Ti	Ni	Zr	Nb	Mo	Pb	Hg	Cu
Θ_D , К	1860	420	670	430	465	310	250	470	90	75	315

Характеристическая температура Θ_D зависит от плотности кристалла и скорости распространения упругих колебаний в нем. Атомная теплоемкость твердых тел C_V является универсальной функцией T / Θ_D . Это значит, что кривые, выражающие эту зависимость для разных веществ, совпадают (см. рис.1). C_P в отличие от C_V таким свойством не обладают, т. к. зависит еще и от индивидуальных констант веществ.

Составляющая электронного вклада у металлов зависит от T следующим образом: $C_e = \gamma T$. При обычных температурах она намного меньше C_q , и ею можно пренебречь, а для таких металлов как Cu, Al она преобладает вблизи абсолютного нуля ($\gamma_{Al} = 1.35 \cdot 10^{-3}$, $\gamma_{Cu} = 6.90 \cdot 10^{-4}$ Дж/моль·K²).

При низких температурах (0 – 5 K), пренебрегая вкладами остальных составляющих, имеем

$$C_V = C_q + C_e = \beta T^3 + \gamma T.$$

Для описания теплоемкостей веществ **в жидком** состоянии в настоящее время не существует физически обоснованной модели. Поэтому, если нет надежных экспериментальных данных, то теплоемкость жидкости принимается не зависящей от температуры и может быть оценена по сумме вкладов отдельных инкрементов, входящих в состав молекулы.

Укажем еще некоторые эмпирические правила, полезные при оценках теплоемкости многоатомных кристаллов и жидкостей.

Правило Коппа: теплоемкость вещества равна сумме теплоемкостей элементов, входящих в его состав. В частности, это правило означает, что ΔC_P реакции с участием только твердых или жидких веществ приблизительно равно 0 и следовательно ΔH такой реакции практически не зависит от температуры. При подсчете суммы вкладов следует пользоваться данными таблицы 2.

Таблица 2.

Элемент	C	H	B	O	Si	F	P
C_V (Дж/ моль·K)	7.5	9.6	11.3	16.7	20.1	20.9	22.6

По соотношению Колли C_V твердого соединения, состоящего из n атомов, можно оценить по формуле

$$C_V = (25.9 \div 26.8) \cdot n \text{ (Дж / моль·град)}$$

В общем случае для $T > 300 \text{ K}$ требуется учитывать почти все вклады в теплоемкость и для аппроксимации $C_p(T)$ используются выражения типа (1) – (4). Точность аппроксимаций лежит обычно в пределах 3%. Увеличение числа варьируемых параметров в аппроксимационной зависимости улучшает численное описание теплоемкости, но затрудняет экстраполяцию на другие области температур.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Принципиальные основы метода измерения и описание прибора

Измеритель теплоемкости ИТ-С-40 представляет собой динамический калориметр с адиабатической оболочкой. Во время работы прибора его нагревательный элемент плавно нагревает измерительную ячейку с помещенным в нее образцом. Теплота передается от нагревателя к образцу через специальную металлическую равномерно прогреваемую пластину, называемую тепломером. Тепломер является дном измерительной ячейки (рис. 2). Все остальные поверхности измерительной ячейки окружены воздушной оболочкой, температура которой поддерживается равной температуре образца. Таким образом, образец оказывается в адиабатической оболочке и вся получаемая теплота идет только на повышение температуры ячейки с образцом.

В каждый момент времени температура образца ниже температуры нагревателя, что связано с конечным значением теплоемкости образца, то есть температура образца "запаздывает" относительно температуры нагревателя. При этом, чем выше теплоемкость образца, тем больше время "запаздывания".

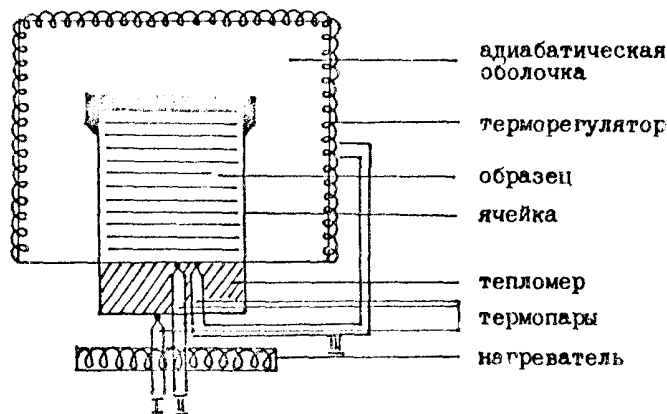


Рис. 2 Схема измерителя теплоемкости ИТ-С-40

Тепломер – это устройство, с помощью которого фиксируется поток теплоты, передаваемой от нагревателя к ячейке с образцом (рис. 2). В нем расположены три термопары: термопара I показывает температуру нагревателя, термопара II – температуру образца, а термопара III связана с терморегулятором. Поле температур внутри тепломера – стационарное, так как разогрев производится достаточно медленно, а теплоемкость тепломера значительно ниже теплоемкости образца. Величина теплового потока, Q / t (Дж/сек)

$$\frac{Q}{t} = K_T \nu,$$

где ν – разница температур образца и нагревателя, зависящая от температуры нагревателя, K_T – постоянная прибора, представляющая собой величину теплового потока через тепломер при единичной разнице температур, (энергия·сек⁻¹·град⁻¹).

Тепловой поток, проходящий через тепломер, приводит к повышению температуры ячейки с образцом

$$\frac{Q}{t} = C_{\text{обр}} b_{\text{обр}} + C_{\text{яч}} b_{\text{яч}} = K_T \nu,$$

где $b_i = \nu_i / \tau_i$ – скорость нагрева образца или ячейки. Тогда теплоемкость образца равна:

$$C_{\text{обр}} = \frac{K_T \nu}{b_{\text{обр}}} - C_{\text{яч}} \frac{b_{\text{яч}}}{b_{\text{обр}}}.$$

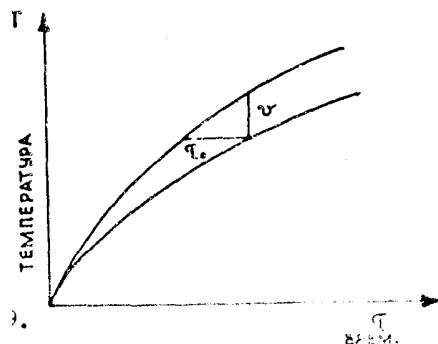


Рис.3.

Если перепад температуры невелик, то скорость нагрева образца и ячейки можно принять равными (рис. 3)

$$C_{\text{обр}} = \frac{K_T v}{b_{\text{обр}}} - C_{\text{яч}}.$$

Время запаздывания температуры образца относительно температуры нагревателя

$$\tau_{\text{обр}} = \frac{v_{\text{обр}}}{b_{\text{обр}}},$$

$$C_{\text{обр}} = K_T \tau_{\text{обр}} - C_{\text{яч}}.$$

Таким образом, для определения теплоемкости образца нужно определить время запаздывания температуры $\tau_{\text{обр}}$. (с точностью до 0.1 сек), а величины K_T и $C_{\text{яч}}$ являются постоянными прибора и определяются из калибровочных опытов с пустой ячейкой и с образцом известной теплоемкости. Для опыта с пустой ячейкой

$$C_{\text{обр}} = K_T \tau_0 - C_{\text{яч}} = 0,$$

$$\tau_0 = \frac{C_{\text{яч}}}{K_T},$$

где τ_0 — измеряемая величина. Для опыта с эталонным образцом известной теплоемкости $C_{\text{эт}}$

$$C_{\text{эт}} = K_T \tau_{\text{эт}} - K_T \tau_0 = K_T (\tau_{\text{эт}} - \tau_0),$$

$$K_T = \frac{C_{\text{эт}}}{\tau_{\text{эт}} - \tau_0},$$

где $\tau_{\text{эт}}$ — измеряемая величина.

2. Порядок проведения измерений

- 1) Включить блок питания прибора и гальванометр нажатием кнопки "сеть" на каждом из них.
- 2) Приподнять и повернуть вокруг опорной штанги колпак оболочки над измерительной ячейкой.
- 3) Вставить в ячейку измеряемый образец, предварительно взвесив его и слегка смазав силиконовой смазкой (либо узнать у сотрудника практикума массу полученного образца).
- 4) Плотно закрыть колпак, проверить электрическое соединение его с блоком.
- 5) Установить переключатель температур на начальную температуру. В случае измерения от -100°C надеть на колпак охлаждаемый резервуар с жидким азотом, который после охлаждения образца (через 10-15 минут), снять.
- 6) Включить кнопку "нагрев" блока питания с помощью вольтметра блока питания (слегка оттянув переключатель на себя), установить начальное напряжение нагревателя (20 В при работе от -100°C и 40 В при работе от 25°C).
- 7) Поставить переключатель "Измерение" в положение " t_1 " (температура нагревателя).
- 8) При прохождении стрелки гальванометра через "0" включить секундомер и сразу же установить переключатель "Измерение" на " t_2 " (температура образца).
- 9) При прохождении стрелки гальванометра через "0" выключить секундомер, записать показания секундомера в таблицу 1.
- 10) Операции "7", "8" и "9" повторяются для остальных интервалов температур.
- 11) После последнего измерения отжать кнопку "Нагрев".
- 12) Установить переключатель нагревателя в нулевое положение.
- 13) Установить переключатель "Измерение" в положение "Уст. 0".
- 14) Выключить блок питания и гальванометр.
- 15) Открыть оболочку-колпак для охлаждения прибора.

III. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты эксперимента и калибровочных данных заносятся в таблицу 3 (столбцы 1,2,3). Далее рассчитываются и заполняются столбцы 4, 5 и 6.

(указать: прибор №..., m - масса образца ... г, № образца ...).

Таблица 3. Результаты опыта по измерению теплоемкости

$t, ^\circ\text{C}$	τ_0 , сек	K_T , $\text{Дж}\cdot\text{сек}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	τ_T	$\tau_T - \tau_0$	$C_p = K_T(\tau_T - \tau_0)$	$C_M = C/m\cdot M$, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
25 $^\circ\text{C}$ 300 $^\circ\text{C}$	Калибровочные данные прилагаются к прибору					

Оценка погрешности определения теплоемкости металла.

Систематическая ошибка при измерениях складывается из трех величин: ошибки в измерении времени запаздывания, ошибки в определении температуры, ошибки взвешивания. Наибольшую погрешность вносит ошибка в измерении времени запаздывания (около 20%). Эта ошибка зависит от точности измерения.

IV. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчет о работе должен включать:

1. Краткое описание работы с приведением уравнений и формул, по которым будут проводиться все расчеты.
2. Результаты калориметрического опыта (таблица 3)

Кроме этого, следует:

3. Провести аппроксимацию экспериментальных результатов некоторой функцией (в простейшем случае – линейной) и определение коридора ошибок. Оценка возможности экстраполяции $C_p = f(T)$.
4. Сравнить результаты с литературными данными. Графическое представление результатов:
 - а) построение зависимости $C_p = f(T)$;
 - б) построение зависимости $C_p = f(T/\Theta_D)$ (Θ_D – характеристическая температура Дебая); сравнение полученной зависимости с рис. 1

5. Рассчитать теплосодержание $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ (численное или аналитическое интегрирование).
6. Рассчитать S_T° при известном значении S_{298}° .
7. Проанализировать значений C_p и $C_p = f(T)$ с теоретических позиций, проверить выполнение правила Дюлонга и Пти.
8. Проверить правило аддитивности теплоемкости (при работе со сплавами, сложными веществами).