

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БРЕСТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра физики

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторной работе Т-2

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЁМКОСТИ ТВЁРДЫХ ТЕЛ»

по дисциплине

«Техническая термодинамика»

для студентов специальности

«Теплогазоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна»

дневной и заочной форм обучения

Брест 2017

УДК 536.631(072)

Методические указания предназначены для студентов специальности «Теплогасоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна» дневной и заочной форм обучения, выполняющих лабораторные работы по технической термодинамике. Указания содержат теоретические сведения, описание лабораторной установки и методики измерений, рассмотрение математических методов определения теплотемкости твердого тела, контрольные вопросы и рекомендуемую литературу.

Составители: М.М. Барковская, к. ф.-м. н.
Т.Л. Кушнер, к. ф.-м. н., доцент

кафедрой
вания
Пушкина»

нический университет», 2017

1. **Цель работы:** освоить косвенные методы определения теплоемкости твердых тел, рассчитать удельную теплоемкость материала твердых тел (образцов металлов) калориметрическим методом с использованием электрического нагрева.

2. **Приборы и принадлежности:** установка для проведения измерений, исследуемые образцы металлов.

3. Теоретические сведения

Теплоемкость является мерой энергии, затрачиваемой на повышение температуры материала, и зависит от агрегатного состояния и химического состава вещества. Наряду с другими важными свойствами твердых тел (например, 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, определяемую при постоянном давлении C_p , и теплоемкость, определяемую при постоянном объеме C_v , причем

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (1.1)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad (1.2)$$

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

Таким образом, *теплоемкость* определяется как отношение количества теплоты, приобретаемой телом при бесконечно малом изменении его температуры, к величине этого изменения. Теплоемкость измеряется в джоулях на кельвин (Дж/К).

Удельной массовой теплоемкостью называется физическая величина, численно равная количеству теплоты, которое нужно сообщить единице массы (1 кг) вещества для увеличения его температуры на 1 К:

$$c = \frac{dQ}{m \cdot dT} = \frac{C}{m}, \quad (1.3)$$

где C – теплоемкость тела;
 c – удельная массовая теплоемкость вещества (тела);
 dQ – количество сообщенной теплоты;
 dT – изменение температуры;
 m – масса вещества (тела).

Удельная теплоемкость измеряется в джоулях на килограмм-кельвин (Дж/(кг·К)).

Удельной молярной (мольной) теплоемкостью называется физическая величина, численно равная отношению количества теплоты dQ , полученного веществом при изменении его температуры на dT , к количеству этого вещества.

$$c_{\mu} = \frac{dQ}{\frac{m}{\mu} \cdot dT}, \quad (1.4)$$

где μ – молярная масса вещества.

Молярная теплоемкость измеряется в джоуль на моль-кельвин (Дж/(моль·К)).

Основным отличием процесса нагревания твердых тел от нагревания газообразных веществ является то, что у них коэффициент объемного расширения значительно меньше. Поэтому затрачиваемая теплота идет в основном на увеличение внутренней энергии тела, а совершение работы за счет расширения пренебрежимо мало. В этом случае можно говорить просто о теплоемкости твердого тела (аналогично теплоемкости C_V для газов).

Применение к твердым телам принципа (теоремы) Больцмана о равномерном распределении энергии теплового движения по степеням свободы позволило в классической физике весьма просто вычислить удельную теплоемкость твердых веществ. В отличие от газов большинство твердых тел имеет кристаллическое строение. Кристаллическое твердое тело представляет собой пространственную кристаллическую решетку, в узлах которой расположены частицы (атомы, молекулы или ионы), совершающие колебания в трех взаимно перпендикулярных направлениях около своих положений равновесия – узлов решетки. Поскольку поступательных и вращательных степеней свободы у атомов твердого тела нет, то внутренняя энергия твердых тел возрастает при нагревании за счет возбуждения колебательных степеней свободы. Таким образом, колеблющиеся атомы в некотором приближении можно рассматривать как гармонические осцилляторы, взаимодействием между которыми можно пренебречь. Для гармонических колебаний средняя потенциальная энергия, приходящаяся на одну степень свободы, равна средней кинетической энергии, которая по теореме Больцмана равна $\frac{1}{2}kT$. Тогда среднее значение полной энергии, приходящейся на одну колебательную степень свободы, равно:

$$U_{\text{полн}} = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT \quad (1.5)$$

где k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;
 T – абсолютная температура.

Так как каждый атом (осциллятор), находящийся в узле решетки, может совершать колебания вдоль трех осей x , y , z , он обладает тремя колебательными степенями свободы, а его средняя полная энергия будет равна $U_0 = 3kT$.

Умножив эту величину на число Авогадро, найдем внутреннюю энергию одного моль простого вещества:

$$U_{\mu} = U_0 N_A = 3 N_A k T = 3(\mu R) T, \quad (1.6)$$

где N_A – число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

μR – универсальная газовая постоянная, равная $8,31$ Дж/(моль·К).

Для твердых тел вследствие малого коэффициента теплового расширения теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме практически не различаются. Поэтому, учитывая (1.6), молярная теплоемкость твердого тела химически простых веществ в кристаллическом состоянии равна:

$$c_{\mu} = c_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU_{\mu}}{dT} = 3(\mu R). \quad (1.7)$$

Подставляя численное значение универсальной газовой постоянной, получим:

$$c_{\mu} = 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (1.8)$$

Это равенство согласуется с эмпирическим законом, открытым в 1819 году П. Дюлонгом и А. Пти. В соответствии с данным законом молярная теплоемкость, то есть произведение удельной массовой теплоемкости на молярную (атомную) массу, для большинства химически простых кристаллических твердых веществ не зависит от температуры и является величиной постоянной, приблизительно равной 25 Дж/(моль·К).

Однако теплоемкость не является постоянной величиной. Она изменяется с изменением температуры, причем зависимость в различных интервалах температур может значительно отличаться.

В дальнейшем выяснилось, что закон Дюлонга и Пти выполняется с довольно хорошим приближением для многих веществ лишь в ограниченном интервале температур. В области низких температур, так же как и достаточно высоких, наблюдаются существенные отклонения теплоемкости от предписанного законом значения. Так, при приближении температуры к абсолютному нулю теплоемкость всех твердых тел также стремится к нулю. Вблизи абсолютного нуля молярная теплоемкость всех тел пропорциональна кубу температуры, и только при достаточно высокой, характерной для каждого вещества температуре выполняется равенство (1.7). При высоких же температурах она может существенно превышать значение 25 Дж/(моль·К).

Особенности теплоемкостей твердых тел при низких температурах можно объяснить с квантовой точки зрения, с помощью квантовой теории теплоемкости, созданной А. Эйнштейном и П. Дебаем (см. Приложение 1).

4. Экспериментальная часть.

4.1. Описание экспериментальной установки

Для определения теплоемкости твердых тел предназначена экспериментальная установка, общий вид которой представлен на рисунке 1.

Основными элементами установки являются: электронный блок и измерительная ячейка прибора (блок нагрузки). На передней панели электронного блока расположены экран (1), клавиатура управления (2) информационное окно датчиков напряжения и силы тока (3), на задней панели расположен выключатель.



Рисунок 1 – Общий вид лабораторной установки

1 – экран; 2 – клавиатура управления; 3 – информационное окно датчиков напряжения и силы тока

Общий вид измерительной ячейки показан на рисунке 2. Под теплоизолирующей крышкой (4) блока нагрузки расположены два идентичных полых алюминиевых стакана-нагревателя, в которые помещаются исследуемые образцы: дюралюминиевый цилиндр (5) массой $m_{\text{дюралюм}}=225$ г, стальной цилиндр (6) массой $m_{\text{сталь}}=625$ г.

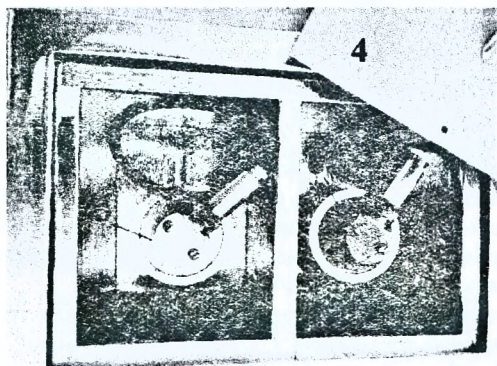


Рисунок 2 – Общий вид измерительной ячейки прибора (блока нагрузки)

4 – крышка калориметра; 5 – дюралюминиевый цилиндр; 6 – стальной цилиндр

Контроль температуры осуществляется с помощью цифровых термометров. Для измерения температуры стаканов-нагревателей в их основание вмонтированы термометры T_{H1} и T_{H2} . Для измерения температуры цилиндров в их верхней части установлены аналогичные термометры T_{V1} и T_{V2} .

Нагрев образцов осуществляется с помощью электрического тока (нагреватели вмонтированы в дно каждого стакана). При нагревании в информационном окне (3) установки через каждые 6 с выводятся значения напряжения U и силы тока I нагревателя, что позволяет определить мощность нагревателя и количество выделившейся теплоты.

4.2. Методика управления измерениями и снятия показаний установки

При включении установки на экране (1) высвечивается надпись «Select MODE» при условии, что разница между температурой первого стакана (T_{H1}) и температурой воздуха (T_{air}) внутри прибора составляет не более 2 °С. В противном случае необходимо подождать, пока вентиляторы не охладят первый стакан. Поэтому, если предполагается работа с двумя стаканами, **необходимо начинать работу со второго стакана.**

Управление прибором осуществляется при помощи клавиатуры управления (2) при последовательном нажатии следующих клавиш.

Клавиша «**Выбор образца**» позволяет выбрать для исследования стакан 1 (V:1) или стакан 2 (V:2).

Клавиша «**Температура Т**» изменяет максимальную температуру нагрева от 50 °С до 90 °С.

Клавиша «**Мощность Р**» позволяет выбрать мощность нагревателя с учетом КПД от 60 % до 100 %.

При нажатии клавиши «**Ввод**» начинается процесс нагрева выбранного стакана с последующим его охлаждением.

При нагревании на экране (1) выводятся значения температуры стакана T_{Hn} , цилиндра T_{Vl} и окружающего воздуха T_{air} , время t , электрическая мощность нагревателя W . Установка запоминает значения температур каждые 6 с и строит отображающиеся на экране (1) графики зависимости температур нагрева стакана, цилиндра и воздуха от времени.

После окончания процесса нагрева начинается процесс охлаждения, для ускорения которого включается вентилятор обдува стакана. В процессе охлаждения установка запоминает значения температуры стакана T_{Hn} , цилиндра T_{Vl} и окружающего воздуха T_{air} через каждые 6 с и строит графики зависимости температур охлаждения стакана, цилиндра и воздуха от времени. Эта информация также отображается на экране (1).

Клавиша «**Просмотр**» позволяет просмотреть графики нагрева и охлаждения, а также переключаться между этими режимами.

Клавиши «**◀1/10**», «**1/10▶**» и «**→ | ←**» с изображением зеленых стрелок соответствующего направления осуществляют сканирование графиков $T(t)$ при просмотре.

Клавиши «**Шаг 10**» и «**Шаг 1**» задают шаг сканирования.

Клавиша «Печать» позволяет распечатать графики, выведенные на экран, при наличии подключенного принтера.

ВНИМАНИЕ! *Процесс нагрева или охлаждения можно остановить только выключением прибора.*

4.3. Методика экспериментального определения теплоемкости твердых тел

В предлагаемой методике для экспериментального определения теплоемкости исследуемое вещество помещается в калориметр, который нагревается электрическим током. Если температуру цилиндра с исследуемым образцом очень медленно увеличивать от начальной T_0 на ΔT , то энергия Pdt , излучаемая нагревателем за время dt , расходуется на увеличение температуры стакана T и на теплообмен стакана с цилиндром и с окружающей средой:

$$Pdt = CdT + \alpha_0(T - T_{air})dt, \quad (2.1)$$

где C – теплоемкость стакана с исследуемым цилиндром;

α_0 – коэффициент теплообмена (коэффициент теплового рассеяния стакана в окружающую среду) при неработающем вентиляторе;

T – температура стакана (T_{II});

T_{air} – температура окружающего воздуха.

При начальных условиях температура стакана T и температуры цилиндров T_1 и T_2 равны комнатной температуре T_{air} : $T = T_2 = T_1 = T_{air}$. Это справедливо, когда оболочка калориметра достаточно массивная, а нагреватель маломощный. Тогда при нагреве

$$\theta = T - T_{air} = T - T_2, \text{ также } d\theta = dT. \quad (2.2)$$

Уравнение (2.1) можно записать в виде:

$$P = \frac{d\theta}{dt}C + \alpha_0\theta, \quad (2.3)$$

Решаем уравнение (2.3) методом разделения переменных

$$C \frac{d(\theta - \frac{P}{\alpha_0})}{dt} = -\alpha_0(\theta - \frac{P}{\alpha_0}), \quad (2.4)$$

$$\frac{d(\theta - \frac{P}{\alpha_0})}{(\theta - \frac{P}{\alpha_0})} = -\frac{\alpha_0}{C} dt.$$

Учитывая, что при начальных условиях $t=0$ и $\theta=0$, а также условие (2.2), получаем:

$$\theta(t) = \frac{P}{\alpha_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_0}{C} t\right) \right] \text{ или} \quad (2.5)$$

$$T = T_{air} + \frac{P}{\alpha_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_0}{C} t\right) \right].$$

Необходимо отметить, что в уравнениях (2.1–2.5) теплоемкость C равна:

$$C = C_{цил} + C_{см}, \quad (2.6)$$

где $C_{цил}$ – теплоемкость цилиндра, помещенного в стакан;

$C_{см}$ – теплоемкость стакана.

Следует также отметить, что температура окружающего стакан воздуха T_{air} с течением времени t повышается. Поэтому изменение температуры стакана с цилиндром T в точности не описывается уравнением (2.5).

Эту зависимость можно аппроксимировать квадратичной параболической функцией вида:

$$T = b_0 + b_1 t + b_2 t^2. \quad (2.7)$$

Ограничившись первыми тремя членами разложения экспоненциального выражения из (2.5) в ряд, получим:

$$T = T_{air} + \frac{Pt}{C_{цил} + C_{см}} - \frac{P\alpha_0 t^2}{2(C_{цил} + C_{см})^2}. \quad (2.8)$$

Выражения для нахождения коэффициентов b_1 и b_2 в уравнении (2.8) получим, сравнивая его с уравнением (2.7):

$$b_1 = \frac{P}{C_{цил} + C_{см}}, \quad (2.9)$$

$$b_2 = -\frac{P\alpha_0}{2(C_{цил} + C_{см})^2}. \quad (2.10)$$

Отсюда:

$$2 \frac{b_2}{b_1} = \frac{\alpha_0}{(C_{цил} + C_{см})}. \quad (2.11)$$

В дальнейшем измеряемый образец – стакан с расположенным в нем цилиндром, нагретый до температуры, превышающей температуру окружающей среды, будет охлаждаться. Теплообмен между стаканом и цилиндром (так же как и между любыми телами) может проходить за счет: излучения, конвекции (в газах и жидкостях) и теплопроводности (при соприкосновении тел). В рассматриваемом нами диапазоне температур теплообмен стакана с помещенным в него цилиндром проходит, в основном, путем теплопроводности, если не учитывать излучение и считать, что теплоемкость и коэффициент теплопередачи постоянны, а окружающая среда бесконечна и однородна. Скорость охлаждения зависит от теплоемкости материала образца.

Как показывает эксперимент, при охлаждении температура стакана T спадает по экспоненте и приближенно равна температуре цилиндра T_2 , что свидетельствует о хорошем тепловом контакте между ними. Тогда уравнение теплового баланса имеет следующий вид:

$$(C_{\text{юза}} + C_{\text{см}})dT \approx -\alpha(T - T_{\text{air}})dt, \quad (2.12)$$

где α – коэффициент теплообмена (коэффициент теплового рассеяния стакана в окружающую среду) при работающем вентиляторе.

Решением уравнения (2.12) является выражение

$$T(t) = T_{\text{air}} + \exp\left(-\frac{\alpha}{C_{\text{юза}} + C_{\text{см}}}t\right). \quad (2.13)$$

Если выбрать небольшой участок кривой охлаждения $T(t)$, для которого температуру окружающего воздуха T_{air} можно считать постоянной, то решение для этого участка, охватывающего промежуток времени $\Delta t = t - t_0$, удовлетворяет условию:

$$\ln \frac{T - T_{\text{air}}}{T_0 - T_{\text{air}}} = -\frac{\alpha}{C_{\text{юза}} + C_{\text{см}}}(t - t_0), \quad (2.14)$$

где T и T_0 – температуры стакана в моменты времени t и t_0 , соответственно.

Таким образом, если выполняются все указанные выше условия, то теплоемкость материала образца можно определить, используя параметр $\frac{\alpha}{C_{\text{юза}} + C_{\text{см}}}$, полученный из построенных графиков $T(t)$. Однако, поскольку величина α не известна, измерения нужно вести параллельно с эталонным образцом, теплоемкость которого мы знаем (название материала эталонного образца вам укажет преподаватель). При этом необходимо выполнить условие: исследуемый образец с неизвестной теплоемкостью и эталонный образец должны иметь одинаковые геометрические размеры, чтобы режимы охлаждения у обоих образцов были идентичными (в данной работе условие выполнено).

5. Задания для самостоятельной работы

5.1. Включите экспериментальную установку, нажав кнопку «Сеть», находящуюся на задней панели электронного блока.

5.2. При появлении на экране надписи «**Select MODE**» нажмите клавишу «**Выбор образца**» и выберите второй стакан ($V:2$).

5.3. С помощью клавиш «**Температура Т**» и «**Мощность Р**» выберите температуру нагрева цилиндра (70°C) и мощность нагревателя ($P = 1$). После чего нажмите клавишу «**Ввод**».

5.4. Снимите показания значений силы тока I и напряжения U , отображающиеся в информационном окне (3). Рассчитайте тепловую мощность установки, приняв КПД равным 90 %.

ВНИМАНИЕ!!! После окончания процесса нагрева крышку калориметра необходимо открыть. Для быстрого охлаждения стакана с цилиндром автоматически включается вентилятор.

5.5. После окончания измерений запишите координаты точек графиков нагрева и охлаждения в таблицу 1. Количество снимаемых точек обсудите с преподавателем. Для анализа кривой охлаждения достаточно выбрать небольшой участок кривой, для которого $T_{air} \approx const$. Курсор передвигается клавишами «Шаг 10», «ШАГ 1», « $\triangleleft 1/10$ », « $1/10 \triangleright$ » и « \rightarrow | \leftarrow ». Переключение между режимами происходит с помощью клавиши «Просмотр».

Таблица 1 – Значения температур стакана, стального цилиндра и воздуха при нагреве и охлаждении (экспериментальные данные и результаты вычислений)

Время t , с	Температура			$(T - T_{air})$, °C	$\ln(T - T_{air})$
	стакана $T (T_{H2})$, °C	цилиндра $T_2 (T_{V1})$, °C	воздуха T_{air} , °C		

5.6. После окончания измерений со вторым стаканом нажмите клавишу «Сброс».

5.7. Повторите выполнение пунктов 5.2–5.6, выбрав первый стакан ($V:1$). Температура и мощность нагревателя устанавливаются такие же, как и для второго стакана.

5.8. Полученные результаты измерений запишите в таблицу 2. Количество снимаемых точек обсудите с преподавателем.

5.9. После окончания измерений с первым стаканом нажмите клавишу «Сброс».

5.10. Выключите установку.

Таблица 2 – Значения температур стакана, дюралюминиевого цилиндра и воздуха при охлаждении (экспериментальные данные и результаты вычислений)

Время t , с	Температура			$(T - T_{air})$, °C	$\ln(T - T_{air})$
	стакана $T (T_{H2})$, °C	цилиндра $T_1 (T_{V1})$, °C	воздуха T_{air} , °C		

6. Обработка результатов эксперимента

6.1. Для каждого образца постройте графики зависимости температуры стакана T , цилиндра T_2 (или T_1) и воздуха T_{air} от времени t . Отложите по оси абсцисс время, а по оси ординат – температуру. *Здесь и далее для расчетов можно применить стандартный графический редактор Origin.*

6.2. Согласно полученным данным по охлаждению для каждого цилиндра постройте графики зависимости логарифма разности температур от времени (см. таблицы 1 и 2). Отложите по оси абсцисс время t , а по оси ординат – логарифм

рифм разности температур стакана с цилиндром и окружающего его воздуха $\ln(T - T_{air})$.

6.3. На полученных графиках выберите небольшой участок, охватывающий промежуток времени $\Delta t = t - t_0$, для которого $T_{air} \approx \text{const}$, и определите значение выражения $\ln \frac{T - T_{air}}{T_0 - T_{air}}$. Полученные для каждого цилиндра значения подставьте в уравнение (2.14), т. е. определите величины

$$\frac{\alpha}{C_{цил}^{сталь} + C_{ст}} \text{ и } \frac{\alpha}{C_{цил}^{дюралюм} + C_{ст}}.$$

6.4. Из полученной системы уравнений выразите теплоемкость стакана $C_{ст}$ через $C_{цил}^{сталь}$. Для этого исключите из нее коэффициент α и примите дюралюминевый цилиндр ($V:1$) за эталон, рассчитав при этом его теплоемкость $C_{цил}^{дюралюм}$ (удельная теплоемкость дюралюминия равна $C_{дюралюм} = 880 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$). Значение теплоемкости стаканов $C_{ст}$ в обоих случаях считайте одинаковым.

6.5. Используя данные нагревания стакана со стальным цилиндром ($V:2$), постройте график зависимости температуры стакана T от времени t . Аппроксимируйте полученную зависимость квадратичной функцией вида (2.7) и определите коэффициенты b_1 и b_2 .

6.6. Определите теплоемкость стального цилиндра $C_{цил}^{сталь}$ из уравнения (2.9), подставляя в него ранее полученные значения мощности P , коэффициента b_1 и выражения $C_{ст}$.

6.7. Определите удельную теплоемкость стали, разделив полученное значение $C_{цил}^{сталь}$ на массу стального цилиндра (см. раздел 4.1). Сравните полученное значение с табличными данными (см. Приложение 2 или другие источники).

6.8. Сравните α и α_0 – коэффициенты теплового рассеяния стакана в окружающую среду при работающем вентиляторе и неработающем вентиляторе, соответственно. Для чего рассчитанное выше из кривой охлаждения выражение

$$\frac{\alpha}{C_{цил}^{сталь} + C_{ст}}$$

сравните с выражением (2.11), полученным из анализа кривой нагревания стального цилиндра.

6.9. Сделайте соответствующие выводы.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Причина расхождения классической теории теплоемкости твердых тел с экспериментами состоит в том, что закон равномерного распределения энергии по степеням свободы имеет ограниченную применимость. Трудности классической теории теплоемкости твердых тел были преодолены только с появлением квантовой теории. Согласно квантовой механике, энергия атома, совершающего колебания в узле кристаллической решетки с частотой ν , может принимать не любые, а только вполне определенные значения, кратные величине энергии кванта $h\nu$:

$$\langle E \rangle = \left(\frac{1}{2} + n \right) h\nu, \text{ причем } n = 0; 1; 2; 3 \dots, \quad (\text{П1})$$

где h – постоянная Планка;

ν – частота колебаний осциллятора.

Тогда среднее значение энергии квантового осциллятора, приходящейся на одну степень свободы, выражается формулой (эта задача была решена в 1900 году М. Планком):

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}, \quad (\text{П2})$$

где k – постоянная Больцмана;

T – термодинамическая температура.

Чтобы найти внутреннюю энергию и затем теплоемкость, нужно просуммировать энергии всех осцилляторов, входящих в систему. При решении этой задачи рассматривались два подхода.

Квантовая теория теплоемкости Эйнштейна

Первоначальная квантовая теория теплоемкости твердых тел была разработана А. Эйнштейном в 1907 году. В ее основе, как и в модели П. Дюлонга и А. Пти, лежало предположение о том, что каждый атом, колеблющийся в узле кристаллической решетки, имеет три степени свободы, причем в кристалле, состоящем из частиц одного сорта, все атомы совершают тепловые колебания независимо друг от друга с одинаковой частотой. Однако энергия каждого атома выражается не классическим, а квантовым соотношением (П2). Учитывая, что колебания происходят независимо вдоль трех осей x , y , z , сумма энергий осцилляторов сводится к умножению энергии одного атома на $3N$, где N – число атомов в системе. Тогда молярная внутренняя энергия кристалла (внутренняя энергия одного моля вещества) в квантовой модели теплоемкости Эйнштейна определяется формулой:

$$U_\mu = 3N_A \langle E \rangle = \frac{3}{2} N_A h\nu + \frac{3N_A h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}, \quad (\text{П3})$$

где N_A – постоянная Авогадро.

Тогда согласно теории Эйнштейна молярная теплоемкость твердого тела определяется как:

$$c_{\mu} = \left(\frac{\partial U_{\mu}}{\partial T} \right)_{\nu} = 3(\mu R) \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2}, \quad (\text{П4})$$

где (μR) – универсальная газовая постоянная.

Если по аналогии с газами в термодинамике твердого тела ввести характеристическую температуру $T_x = \frac{h\nu}{k}$, то получаем:

$$c_{\mu} = 3(\mu R) \left(\frac{T_x}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{T_x}{T}}}{\left(e^{\frac{T_x}{T}} - 1 \right)^2}. \quad (\text{П5})$$

При высоких температурах $T \gg T_x$ молярная теплоемкость c_{μ} асимптотически приближается к классическому значению $3(\mu R)$, т. е. из выражения (П5) получается закон Дюлонга и Пти (см. раздел 3). С понижением температуры $T \ll T_x$ происходит уменьшение теплоемкости, которая при $T \rightarrow 0$ также стремится к нулю ($c_{\mu} \rightarrow 0$). Функциональная зависимость имеет экспоненциальный характер $c_{\mu} \sim e^{\frac{h\nu}{kT}}$, что не совпадает с экспериментально наблюдаемой зависимостью, где $c_{\mu} \sim T^3$.

Таким образом, квантовая теория теплоемкости Эйнштейна, основанная на предположении о независимых колебаниях всех атомов с одинаковой частотой, правильно объяснила тот факт, что теплоемкость убывает с понижением температуры. Однако она не позволила получить степенной закон изменения теплоемкости при очень низких температурах.

Теория теплоемкости по Дебаю

Теория Дебая возникла в связи с тем, что в первоначальную теорию Эйнштейна были введены чрезмерные упрощения самой модели твердого тела: все атомы колеблются независимо друг от друга и с одинаковой частотой. Усовершенствование теории было сделано в 1912 году П. Дебаем, который рассмотрел кристаллическую решетку твердого тела как связанную систему взаимодействующих атомов. Так, колебания атома приводят к появлению сил, которые влияют на колебания соседних атомов. Небольшое различие по фазе, возникшее в любой момент времени, приводит к тому, что атомы не имеют точно фиксированных средних положений, не зависящих от положений соседних атомов. Кроме того, поскольку в колебательном процессе участвуют все взаимодействующие атомы твердого тела, то этот процесс не может иметь какой-либо одной частоты. Общая энергия кристаллической решетки при постоянной

температуре не меняется, но энергия каждого атома с течением времени изменяется хаотичным образом и подчиняется теории вероятностей.

Таким образом, в теории Дебая различные атомы колеблются в твердом теле с различными частотами и из-за большого числа атомов спектр собственных частот можно считать практически непрерывным. Благодаря передаче колебаний в твердом теле будет устанавливаться система стоячих волн, число которых dn в единице объема с частотами в интервале от ν до $\nu + d\nu$ будет определяться соотношением:

$$dn(\nu) = \frac{12\pi\nu^2 d\nu}{v^3}, \quad (\text{П6})$$

где v – некоторая эффективная скорость распространения волн.

Согласно теории Дебая полная энергия кристаллической решетки получается суммированием всех типов коллективных колебаний, т. е. энергия стоячих волн в твердом теле определяет его внутреннюю тепловую энергию. Для твердого тела макроскопических размеров суммирование можно заменить интегрированием, тогда внутренняя энергия равна:

$$U = \int \bar{E} dn(\nu), \quad (\text{П7})$$

где \bar{E} – средняя энергия одной стоячей волны.

Поскольку в теории Дебая тепловая энергия твердого тела выражена через энергию стоячих волн, каждая из которых имеет свою частоту ν и длину λ , то, следовательно, задача сводится к нахождению спектра частот этих колебаний. Эта задача является весьма сложной, поскольку длина волн может изменяться в пределах от $\lambda \approx 2a$ до $\lambda = 2L$ (где a – период кристаллической решетки, L – размер тела). Поэтому при проведении вычислений П. Дебай ограничился некоторой максимальной частотой ν_{\max} . Он принял во внимание то, что наибольший вклад в полную энергию должны давать колебания с низкими частотами, которым соответствуют малые кванты энергии $h\nu$, т. е. колебания, соответствующие распространению в твердом теле волн наибольшей длины.

Таким образом, частоты колебаний не одинаковы и лежат в интервале от минимальной частоты, которую можно принять равной нулю, до максимальной, определяемой выражением:

$$\nu_{\max} = \frac{v^3}{L} \sqrt{6\pi^2 N}. \quad (\text{П8})$$

Необходимость введения максимальной частоты ν_{\max} следует, кроме того, еще из положения, что в любом твердом теле может быть только $3N$ независимых колебаний. Следовательно, справедливо условие:

$$3N = \int_0^{\nu_{\max}} dn(\nu) = \int_0^{\nu_{\max}} \frac{12\pi\nu^2 d\nu}{v^3} = \frac{4\pi\nu_{\max}^3}{v^3}. \quad (\text{П9})$$

Тогда с учетом выражения (П9) внутренняя энергия твердого тела, обусловленная системой стоячих волн, определяется формулой:

$$U = \frac{12\pi}{v^3} \int_0^{v_{\max}} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{kT} - 1}. \quad (\text{П10})$$

Используя выражение (П9) и вводя новую переменную $x = \frac{h\nu}{kT}$, а также обозначение $\theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k}$ (θ_D – характеристическая температура Дебая), перепишем выражение (П10) в виде:

$$U = 3(\mu R) \frac{3T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (\text{П11})$$

Оценить характеристическую температуру Дебая θ_D можно, если половину длины волны λ_{\min} , соответствующую максимальной частоте ν_{\max} , считать равной размерам кристаллической решетки d твердого тела. Тогда θ_D можно выразить через постоянные твердого тела по формуле:

$$\theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k} = \frac{h\nu}{2dk}. \quad (\text{П12})$$

Исследуя полученное выражение (П11) при температурах $T \rightarrow 0$, получаем, что верхний предел стремится к бесконечности и интеграл в выражении (П11) равен $\frac{\pi^4}{15}$. Тогда энергия твердого тела при очень низких температурах пропорциональна четвертой степени температуры:

$$U = \frac{3\pi^4(\mu R)T^4}{5\theta_D^3}. \quad (\text{П13})$$

Теплоемкость твердого тела при низких температурах ведет себя как величина, пропорциональная кубу температуры:

$$c_\mu = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4(\mu R)}{5} \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3. \quad (\text{П14})$$

При высоких температурах $T \gg \theta_D$, для энергии в выражении (П11) можно получить асимптотическую формулу:

$$U = 3(\mu R)T + \frac{9}{8}(\mu R)\theta_D, \quad (\text{П15})$$

из которой следует значение теплоемкости, соответствующей эмпирическому закону П. Дюлонга и А. Пти:

$$c_\mu = \frac{\partial U}{\partial T} \approx 3(\mu R). \quad (\text{П16})$$

Таким образом, теория Дебая полностью согласуется с экспериментальными данными и для многих веществ позволяет очень хорошо описать температурную зависимость теплоемкости, при этом температура Дебая подбирается по наилучшему приближению к эксперименту. Однако соотношение (П14) не является универсальным, т. к. оно хорошо передает зависимость $c_v(T)$ только для химически простых веществ, имеющих простую кристаллическую решетку. К телам с более сложной структурой формула Дебая не применима. Это связано с тем, что у таких тел спектр колебаний оказывается очень сложным. Кроме этого, модель Дебая не учитывает анизотропию некоторых свойств кристаллов, реальные дисперсионные зависимости и реальные плотности распределения для фононов (квазичастиц – квантов энергии упругой (звуковой) волны), существующих в разных типах кристаллов. Фононы отличаются от обычных частиц (например, электронов, протонов, фотонов), так как они связаны с коллективным движением многих частиц системы.

При рассмотрении теории теплоемкости металлов следует особо отметить, что наличие электронов проводимости практически не влияет на значение теплоемкости металлических твердых тел. Причем, в случае описания движения электронов в металле не применима классическая механика. Поведение так называемого электронного газа в металлах подчиняется законам квантовой механики, а следовательно его необходимо описывать не статистикой Максвелла-Больцмана, а квантовой статистикой. Так, энергия кристаллической решетки рассматривается как энергия фононного газа, подчиняющегося статистике Бозе-Эйнштейна. Применение этой статистики П. Дебаем привело к количественному выводу, согласно которому при высоких температурах ($T \gg \theta_D$) теплоемкость твердых тел описывается законом Дюлонга и Пти (классическая область).

Учебное издание

М.М. Барковская

Татьяна Леонидовна Кушнер

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторной работе Т–2

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЁМКОСТИ ТВЁРДЫХ ТЕЛ»

по дисциплине

«Техническая термодинамика»

для студентов специальности

«Теплогасоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна»

дневной и заочной форм обучения

Ответственный за выпуск: Барковская М.М.

Редактор: Боровикова Е.А.

Корректор: Никитчик Е.В.

Компьютерная вёрстка: Боровикова Е.А.

Подписано к печати 3.10.2017 г. Формат 60x84 ¹/₁₆ Бумага писчая.
Усл. п.л. 1,16. Уч. изд. л. 1,25. Заказ N 998. Тираж 50 экз. Отпечатано
на ризографе Учреждения образования «Брестский государственный
технический университет». 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.