



$$C_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \frac{dU}{dT}. \quad (5)$$

При постоянном давлении теплоемкость можно записать в виде:

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \frac{dU}{dT} + P \left( \frac{dV}{dT} \right)_v = C_v + P \left( \frac{dV}{dT} \right)_v. \quad (6)$$

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 предположить, что  $C_p \approx C_v$ , а теплоемкость твердого тела обозначить:

$$C = \frac{dU}{dT}. \quad (7)$$

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:

$$U = N_A \cdot 3kT = 3RT, \quad (8)$$

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

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

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (9)$$

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  $25 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ .

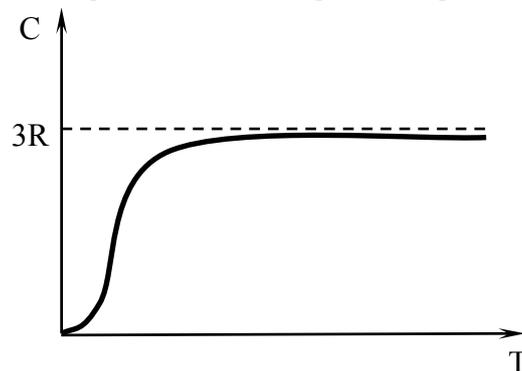


Рис. 1. Температурная зависимость молярной теплоемкости [1]

Равенство (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. 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 (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 Дюлонга и Пти, приведены в таблице 1 для некоторых кристаллических веществ.

Таблица 1

Дебаевская температура, масса моля, удельная теплоемкость для некоторых веществ

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

В данной работе определяется теплоемкость твердых тел заданной геометрической формы методом монотонного охлаждения с помощью измерителя теплоемкости БИТ-400. Компьютерный измеритель теплоемкости БИТ-400 является малогабаритным измерительным модулем, подключаемым к ПК через USB-интерфейс. Прибор предназначен для измерения теплоемкости в интервале температур от 20 до 400<sup>0</sup> С. Технические характеристики и условия эксплуатации представлены в таблице 2.

Таблица 2

Технические характеристики и условия эксплуатации

Размер образцов	диаметр	5 мм
	толщина	10 мм
Диапазон измерения теплоемкости		700-4200 кДж/кг·К
Рабочий диапазон температур		20 ... 400 <sup>0</sup> С
Пределы допускаемой основной погрешности		5 %
Время измерения		не более 60 мин
Напряжение питания		220 ± 22 В
Масса прибора		не более 3 кг

В качестве опытного образца был использован монокристалл NaCl, выращенный из водного раствора этих солей по методу пересыщения спонтанной кристаллизацией. Далее способом мокрой нити данный образец был получен в виде стержня с примерными размерами 10×5×5 мм<sup>3</sup>. В таблице 3 приведены некоторые физические свойства хлорида натрия.

Таблица 3

Некоторые физические свойства NaCl (300 К) [2]

Свойство	Значения
1. Плотность $\rho$ , 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	2,165
2. Параметр решетки $r_0$ , Å	2,794
3. Период решетки $a$ , Å	5,627
4. Температура плавления $T_{пл}$ , К	1074
5. Температурный коэффициент объемного расширения $\beta$ , 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	110
6. Температура Дебая $\theta$ , К	299,2
7. Энергия решетки $U$ , кДж/моль	765
8. Энтропия вещества в стандартном состоянии $S$ , Дж/моль·К	72,36
9. Молярная теплоемкость при постоянном давлении $C_p$ , Дж/моль·К	49,71
10. Энтальпия образования $\Delta H$ , кДж/моль·К	-410,9
11. Энергия Гиббса образования $\Delta G$ , кДж/моль	-384,0
12. Соотношение Коши $\Delta=c_{12}/c_{44}$	1,03

Галогениды щелочных металлов служат идеальным объектом для построения и проверки различных моделей кристаллических решеток, теорий дислокационной неупругости [3], являются модельными объектами в радиационном материаловедении и геофизике. Галогениды щелочных металлов образуют твердые растворы, у которых можно целенаправленно изменять химический состав, не меняя структурный тип решетки. Многие экспериментальные и теоретические методики, отработанные на этих кристаллах, с успехом применялись при изучении физических свойства более сложных по структуре материалов. Этим и определяется неослабевающий интерес к изучению физических и термодинамических свойств монокристаллов галогенидов щелочных металлов.

Таким образом, **цель нашего исследования:** измерение удельной теплоемкости хлорида натрия методом монотонного охлаждения с помощью измерителя теплоемкости БИТ-400.

**Задачи исследования:** 1) изучить устройство прибора БИТ-400; 2) измерить теплоемкость кристалла NaCl в интервале 293-673 К; 3) сравнить молярную теплоемкость с классическим пределом Дюлонга-Пти.

В ходе эксперимента, длительность которого около часа, с шагом 10 К и с погрешностью прибора БИТ-400 5 % была измерена теплоемкость в температурном интервале 293-673 К [4]. Таблица 4 демонстрирует измеренные значения удельной теплоемкости, а также молярной теплоемкости, рассчитанной по формуле (3).

Таблица 4

Удельная и молярная теплоемкости NaCl [5]

T, К	c, Дж/(кг·К)	C <sub>м</sub> , Дж/(моль·К)
293	874,48	50,72
313	880,17	51,05
333	885,69	51,37
353	891,38	51,70
373	897,07	52,03
393	902,59	52,35
413	908,28	52,68
433	913,97	53,01
453	919,48	53,33
473	925,17	53,66
493	930,86	53,99
513	936,38	54,31
533	942,07	54,64
553	947,59	54,96
573	953,28	55,29
593	958,97	55,62
613	964,48	55,94
633	970,17	56,27
653	975,86	56,60
673	981,38	56,92

Стоит отметить, что молярная теплоемкость в исследуемом интервале температур превышает классический предел Дюлонга-Пти  $3Rn$ , где  $n$  – число атомов в формульной единице NaCl ( $n = 2$ ).

Таким образом, прибор БИТ-400 позволяет измерять теплоемкость твердых тел заданной геометрической формы в интервале 293-673 К, благодаря которой можно определить термодинамические параметры: изменение энтальпии, энтропии и энергию Гиббса.

Литература.

1. Трофимова Т.И. Курс физики: учеб. пособие для вузов / Таисия Ивановна Трофимова. – 12-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2006. – 560 с.
2. Беломестных В. Н. , Соболева Э. Г. Коэффициенты Пуассона щелочно-галогидных кристаллов. Ч.II. Галогениды натрия // Известия Томского политехнического университета. - 2013 - Т. 323 - №. 2. - С. 140-142.

3. Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л., Хасанов О.Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. – Томск: STT, 2001. – 226 с.
4. Игишева А.Л., Литвиненко В.В. Теплоемкость хлорида натрия // Физические методы в естественных науках: материалы 53-й Международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 11-17 Апреля 2015. - Новосибирск: Изд-во НГУ, 2015 - С. 14.
5. Игишева А.Л. Теплоемкость кристалла NaCl в области температура 293-673 К // Прогрессивные технологии и экономика в машиностроении: сборник трудов VI Всероссийской научно-практической конференции для студентов и учащейся молодежи, Юрга, 9-11 Апреля 2015. - Томск: Изд-во ТПУ, 2015 - С. 563-565.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХЛОРАТА НАТРИЯ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 298-520 К

*В.В. Литвиненко, студент группы 10730, Э.Г. Соболева, к.ф.-м.н., доцент,  
Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского  
Томского политехнического университета  
652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26*

Кристаллы хлората натрия являются практически важными материалами, так как являются пьезоэлектриками, пироэлектриками, обладающими хиральностью, оптической и акустической активностью, генерацией второй гармоники. В последние годы интерес к этим объектам резко усилился в связи с поиском новых кристаллов для лазеров на основе комбинационного рассеяния и рамановских лазерных конверторов [1, 2]. Малоизученными являются его тепловые и термодинамические свойства, которые представляют, несомненно, как научный, так и практический интерес.

**Цель работы:** исследование термодинамических параметров  $\text{NaClO}_3$ : энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса в интервале 298-520 К методом численного интегрирования.

**Задачи исследования:** 1) провести анализ влияния температуры на молярную теплоемкость  $\text{NaClO}_3$  в интервале 298-520 К; 2) определить для выбранного объекта исследования методом численного интегрирования изменение энтропии, энтальпии и энергии Гиббса.

Молярная теплоёмкость хлората натрия при постоянном давлении  $C_p$  была измерена Беломестных В.Н., Соболевой Э.Г. [3] с помощью измерителя теплоемкости ИТ-С-400 (погрешность 10 %). Из рис. 1 видно, что высокотемпературная ветвь кривой  $C_p(T)$  при  $T > 400$  К демонстрирует несколько повышенную зависимость от температуры, чем следовало бы ожидать для вполне стабильной решётки неполярного диэлектрика за счёт взаимодействия только фононов. Данный факт, объясняется тем, что уже с указанной выше температуры инициируется и постепенно нарастает ориентационный беспорядок дипольных моментов за счет хаотической разориентации молекулярных группировок  $\text{ClO}_3$  в последовательных слоях решётки, который, в конце концов, привел бы к фазовому переходу 2-го рода сегнетоэлектрик-параэлектрик с точкой Кюри  $T_c=593$  К [1]. Однако ранее при  $T=530$  К решётка  $\text{NaClO}_3$  теряет динамическую устойчивость и наступает фазовый переход 1-го рода – кристалл плавится.

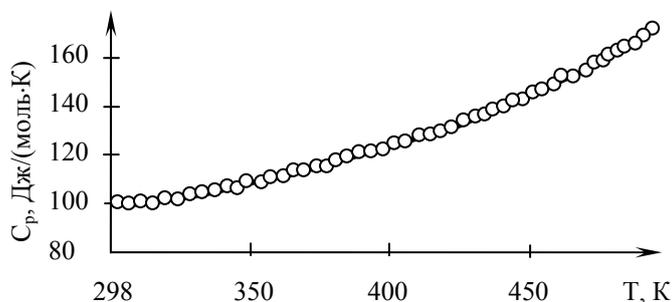


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристалла  $\text{NaClO}_3$  [3]

Применение теплоемкости для термодинамических расчетов тепловых эффектов химических реакций, тепловых балансов химико-технологических процессов, энтропии, химического равновесия, исследования строения вещества, механизма взаимодействия веществ и т. д. не исчерпывает ее значения. В настоящее время известны точные методы определения теплоемкости в широком интервале