Закон Дюлонга-Пти. История и современное значение

Бабаян Игорь

6/4/2020

Теплоемкость

Теплоемкость при постоянном объеме $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$

Для твердых тел $C_p = C_v + \frac{T\alpha^2 V}{\beta} \approx C_v$

Pierre Louis Dulong

1785-1838

Молярная теплоёмкость простых твёрдых тел при комнатной температуре близка к 3R

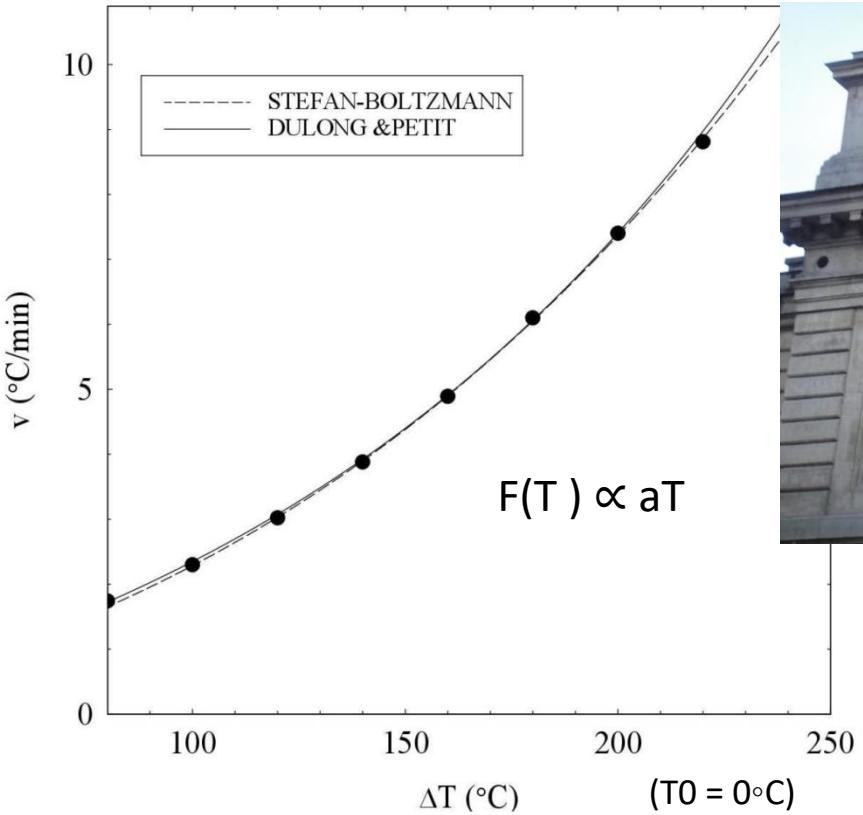
1819

Эмпирический закон!

Alexis Thérèse Petit

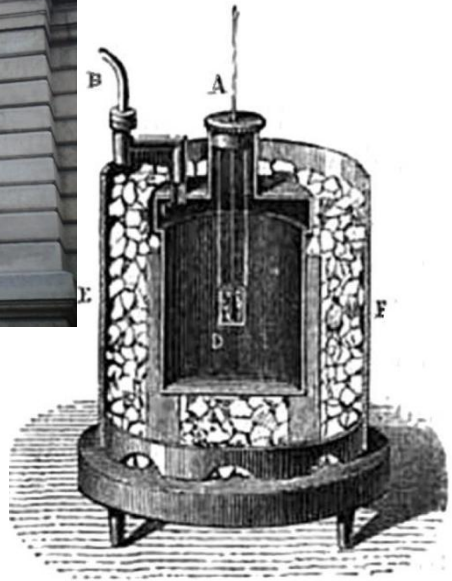
1791-1820

Дюлонг и Пти



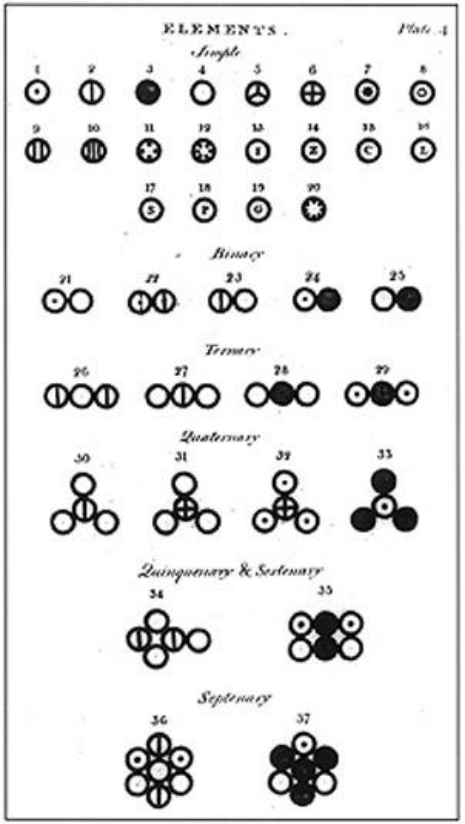
F(T) ∝ aT

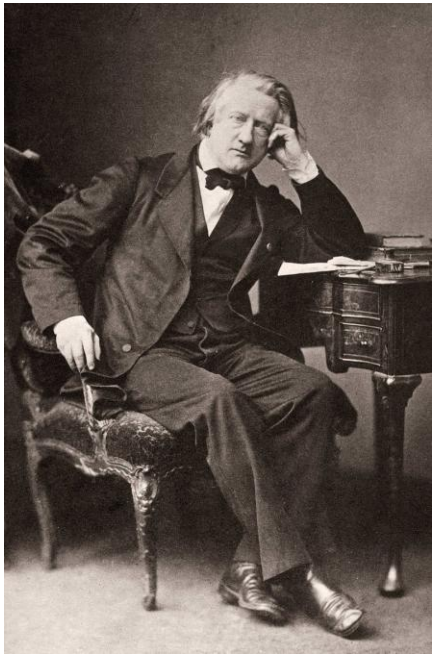
(T0 = 0◦C)

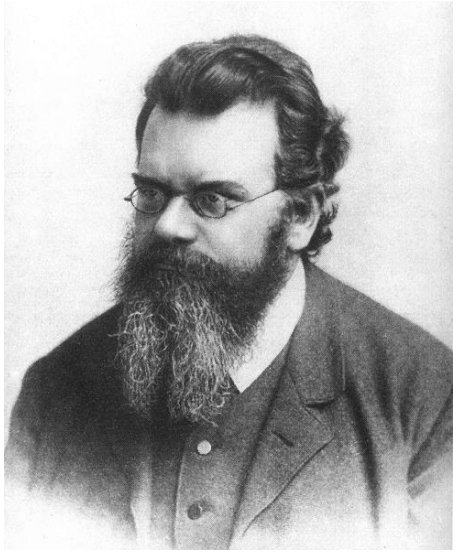


Историческое значение

On 15 January 1820, Dulong wrote to Berzelius “I am convinced that this [atomic] theory is the most important concept of the century”







Различные атомы и молекулы в книге Джона Дальтона *Новый курс химической философии* (1808)

История открытия закона

	Specific heats, that of water being 1.	Weight of the atoms, that of oxygen being 1.	Product of the weight of each atom by the corresponding capacity.
Bismuth.	0·0288	13·300	0·3830
Lead	0·0293	12·950	0·3794
Gold	0·0298	12·430	0·3704
Platinum	0·0314	11·160	0·3740
Tin.	0·0514	7·350	0·3779
Silver.	0·0557	6·750	0·3759
Zinc	0·0927	4·030	0·3736
Tellurium	0·0912	4·030	0·3675
Copper	0·0949	3·957	0·3755
Nickel	0·1035	3·690	0·3819
Iron	0·1100	3·392	0·3731
Cobalt	0·1498	2·460	0·3685
Sulphur.	0·1880	2·011	0·3780

s2=0.102

Для современных значений s2=0.670

	B1818	PD1819	B1826	Modern	Ratio
Bi	17.74	13.30	13.30	13.06	3/4
Pb	25.89	12.95	25.89	12.95	1/2
Au	24.86	12.43	12.43	12.31	1/2
Pt	12.15	11.16	12.15	12.19	9/10
Sn	14.71	7.35	14.71	7.42	1/2
Ag	27.03	6.75	13.52	6.74	1/4
Zn	8.06	4.03	4.03	4.09	1/2
Te	8.06	4.03	8.02	7.98	1/2
Cu	7.91	3.96	3.96	3.97	1/2
Ni	7.40	3.69	3.70	3.67	1/2
Fe	6.78	3.39	3.39	3.49	1/2
Co	7.38	2.46	3.69	3.68	1/3
S	2.01	2.01	2.01	2.00	1

Атомные массы по кислороду, полученные Берцелиусом в 1818 (B1818), 1826 (B1826), приведенные Дюлонгом и Пти (PD1819) и нынешние значения

Обоснование. Теорема о равнораспределении

Энергия частицы – квадратичная функция от импульсов и координат, тогда сумма по состояниям вычисляется с помощью интегралов вида

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{\frac{-a_i p_i^2}{kT}\right\} dp_i = \sqrt{\frac{\pi kT}{a_i}}$$

или

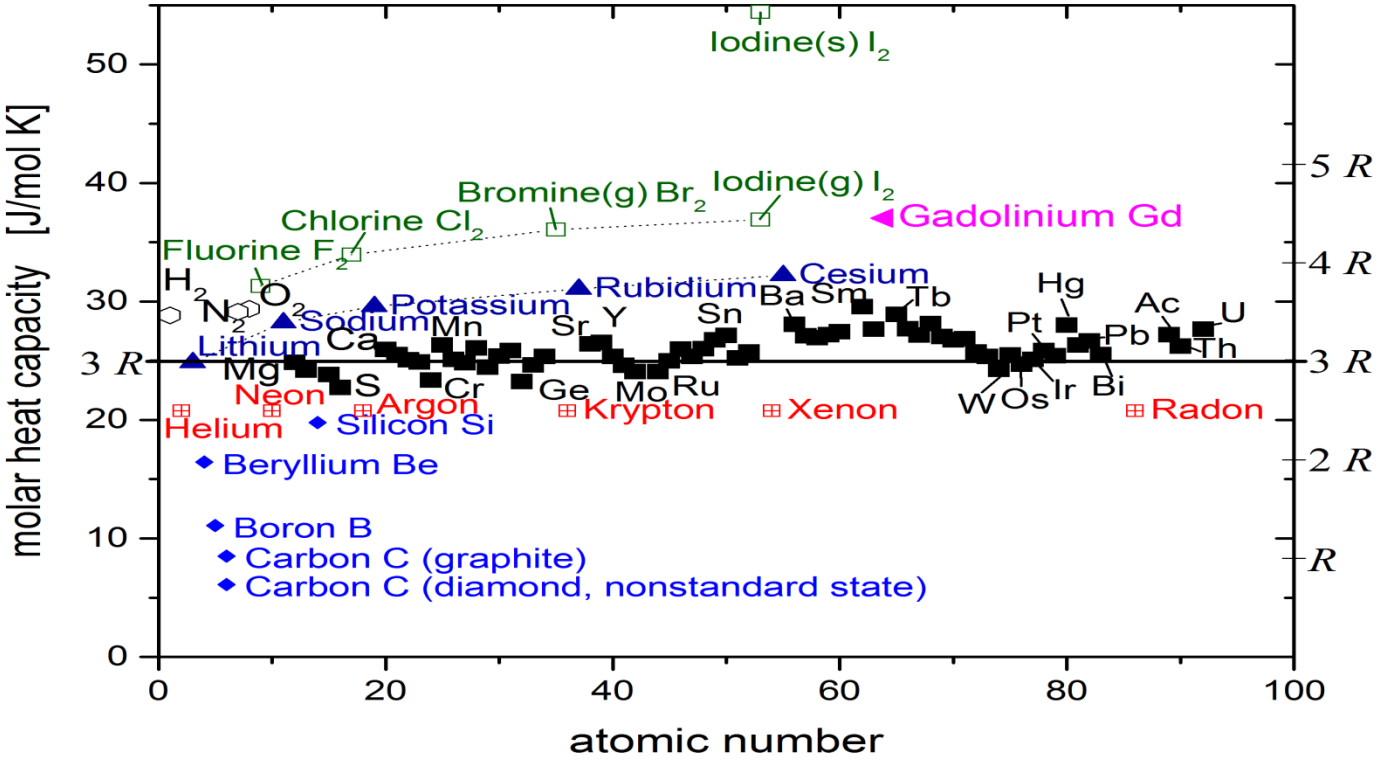
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{\frac{-b_j q_j^2}{kT}\right\} dq_j = \sqrt{\frac{\pi kT}{b_j}}$$

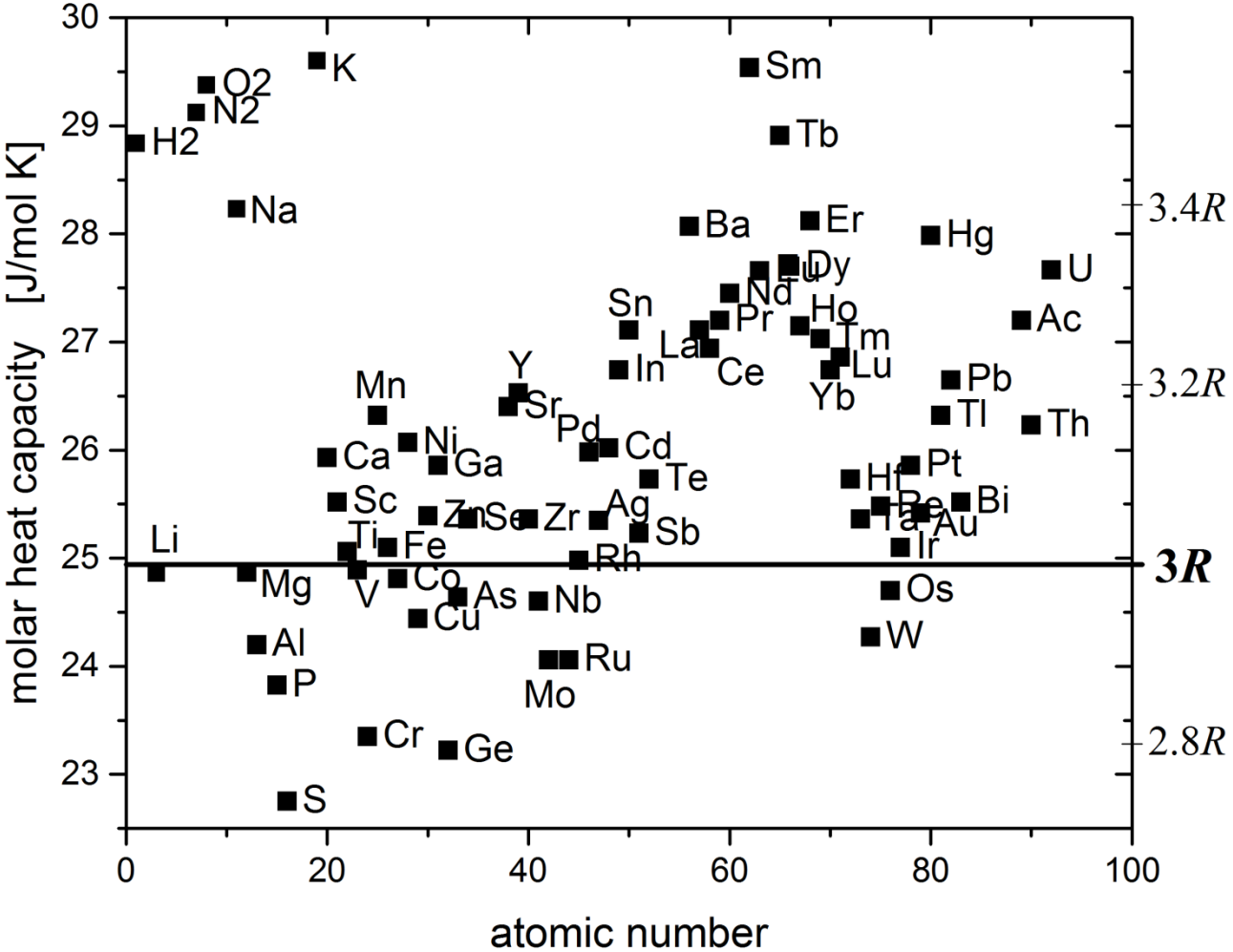
Каждое квадратичное слагаемое в выражении для энергии (каждая степень свободы) внесет вклад в Cv, равный ½ R.

При высоких T закон начинает работать для колебательного движения, и теплоемкость в расчете на одно колебание стремится к R.

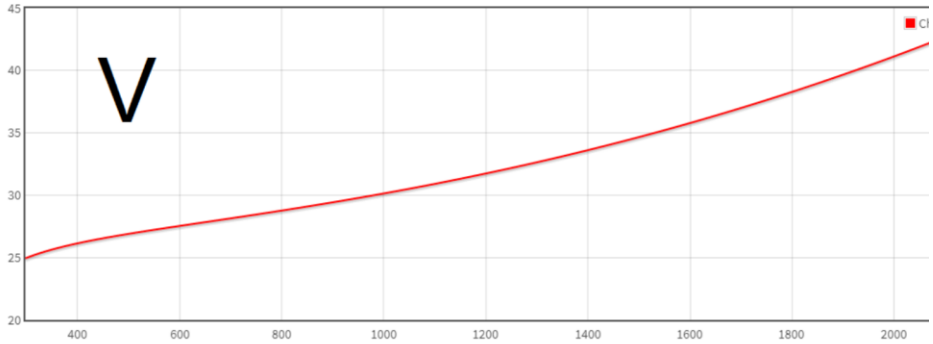
Закон равнораспределения не выполняется для электронной и ядерной энергии.

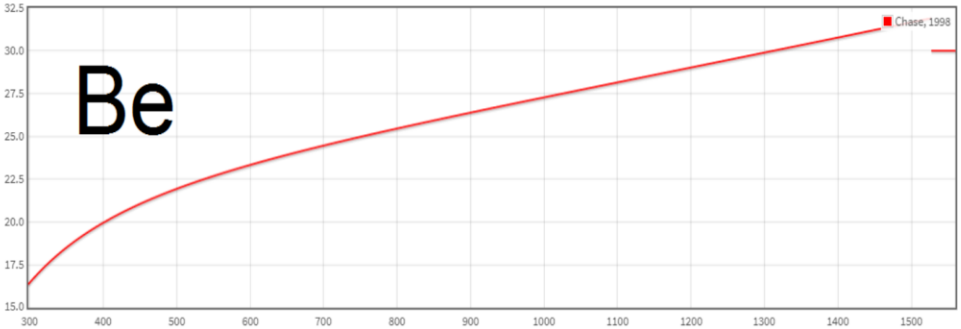
Современное значение

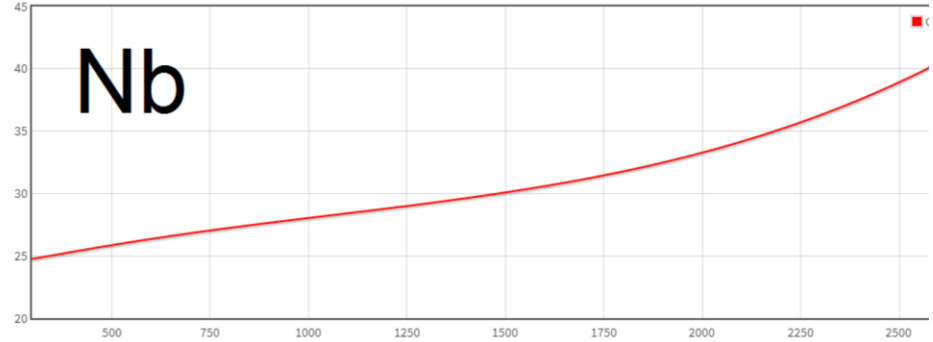


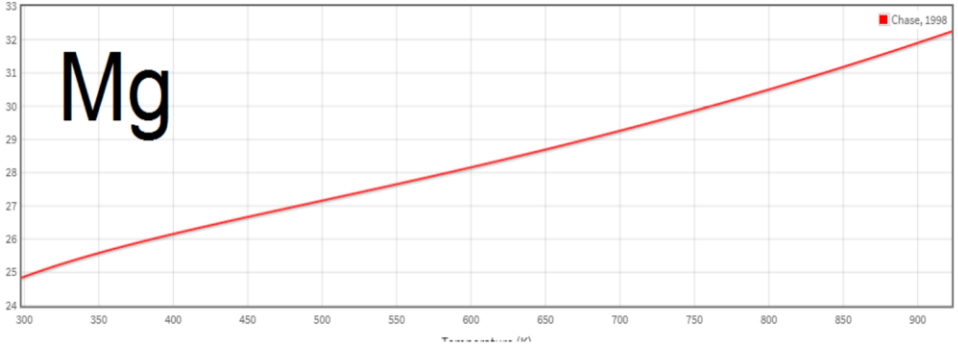

molar heat capacity [J/mol K]
atomic number
3.4R
3.2R
3R
2.8R
H2
O2
N2
Li
Na
K
Mg
Al
P
S
Cr
Mn
Ca
Sc
Ti
V
Fe
Co
Ni
Cu
Ga
Ge
As
Se
Y
Sr
Zr
Nb
Mo
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
Ba
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu
Hf
Ta
W
Re
Os
Ir
Pt
Au
Hg
Tl
Pb
Bi
Th
U
Ac

298 – не предел









Вместо заключения

- Насколько точны и достоверны экспериментальные данные Дюлонга и Пти – дискуссионный вопрос

- Вместе с этим, историческое значения закона сложно переоценить

- Если теплоемкость простого тела при комнатной T не равна 3R, это не указывает на ошибку экспериментатора; однако, стоит задаться вопросом о причинах этого отличия

Further reading

Dulong And Petit: a case of data fabrication? C.J. Giunta, Bull. Hist. Chem. 27, 62 (2002)

The strange case of Dr. Petit and Mr. Dulong R. Piazza, 2018

The Background to the Discovery of Dulong and Petit's Law
R. Fox, The British Society for the History of Science, Cambridge University Press, 1968

Element	DP	modern
Bismuth	25.64	25.41
Lead	25.40	26.19
Gold	24.80	25.44
Platinum	25.04	25.71
Tin*	25.30	4.5
Silver	25.16	25.11
Zinc	25.01	25.10
Tellurium	24.60	25.58
Copper	25.14	24.33
Nickel	25.56	25.34
Iron	24.98	24.51
Cobalt	24.67	24.40
Sulfur*	25.30	23.0

*allotropes: