



Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Физический факультет

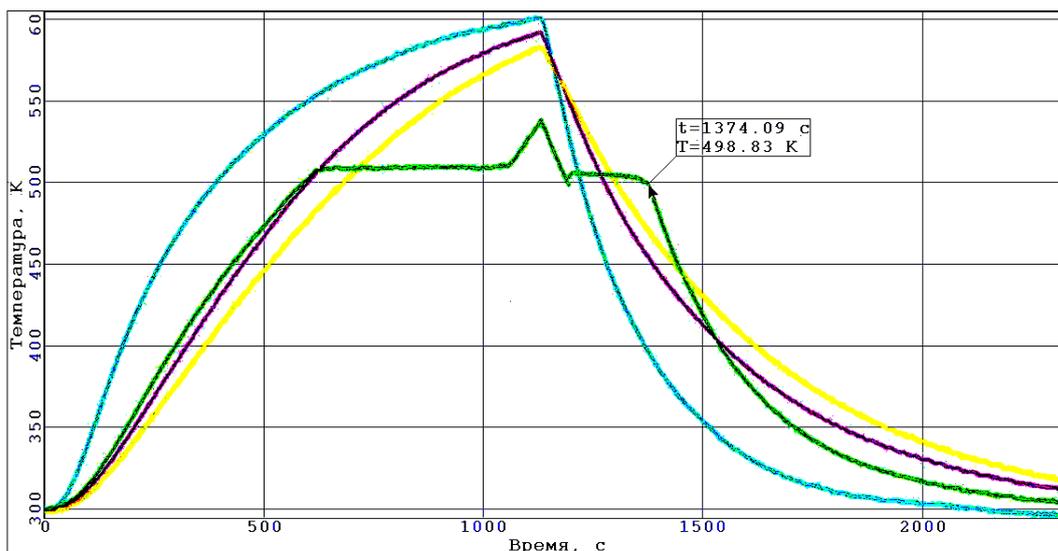
Кафедра общей физики

Лабораторный практикум по общей физике

(молекулярная физика)

Лабораторная работа

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПО СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ



©Москва 2022

Лабораторный практикум по общей физике (молекулярная физика)

С.А.Киров, А.В. Козлов, А.М. Салецкий, Д.Э. Харабадзе

Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения

Учебное пособие – М.: ООП Физ. ф-та МГУ, 2022, 26 с.

Данная задача является результатом развития и модернизации ранее существовавшей задачи общего физического практикума физического факультета МГУ – "Определение теплоемкости и теплоты плавления олова" (Булкин П.С., Попова И.И. "Общий физический практикум. Молекулярная физика", М.: Изд-во МГУ, 1988, с. 52.

Оглавление

Теория	3
Теплоемкость.....	3
Теплота кристаллизации	10
Методика измерений	11
Измерение теплоемкости	11
Измерение теплоты кристаллизации	14
Эксперимент	15
Экспериментальная установка	15
Описание работы программы	18
Проведение эксперимента.....	18
Обработка результатов	20
<i>Расчет теплоемкостей.....</i>	<i>21</i>
<i>Расчет удельной теплоты кристаллизации.....</i>	<i>24</i>
Контрольные вопросы	26
Литература.....	26
Приложение. Справочные данные	26

Измерение теплоемкости и теплоты плавления по скорости охлаждения

Цель работы

Ознакомление с основами теории теплоемкости и теплообмена на примере экспериментального измерения теплоемкости твердых тел. Измерение теплоты кристаллизации.

Идея эксперимента

При медленном естественном охлаждении образцов из разных материалов в равных условиях скорости их охлаждения обратно пропорционально их теплоемкостям, а теплота кристаллизации пропорциональна времени кристаллизации. Для калибровки и перехода к абсолютным значениям теплоемкостей и теплоты плавления используется эталонный образец из материала известной теплоемкости.

Теория

Теплоемкость

Определения некоторых характеристик термодинамической системы:

Термодинамическая система – система, состоящая из столь большого числа частиц (структурных элементов), что ее состояние можно описывать усредненными макроскопическими параметрами (такими как давление, температура, концентрация и др.).

Внутренняя энергия – функция состояния системы, экстенсивная (аддитивная) величина. Если в системе не происходит химических превращений, то внутренняя энергия – это энергия хаотического теплового движения: кинетическая энергия движения молекул, потенциальная энергия их взаимодействия, кинетическая энергия движения атомов в молекулах и потенциальная энергия их взаимодействия.

В общем случае внутренняя энергия является функцией температуры T , объема V , давления p и количества частиц N , образующих систему. Поскольку

эти четыре параметра связаны уравнением состояния, например, для идеального газа:

$$pV = \nu RT, \quad (1)$$

то независимыми являются только три из них. А если в системе остается неизменным и число частиц, то *независимых переменных* только две. В этом случае внутренняя энергия является однозначной и непрерывной функцией или $U = U(T, V)$, или $U = U(T, p)$, или $U = U(V, p)$.

Элементарная механическая работа сил давления

$$\delta A = pdV \quad (2)$$

– это работа, совершаемая системой при бесконечно малом изменении объема dV (*например, при расширении против сил внешнего давления*).

Первое начало термодинамики – закон изменения внутренней энергии (уравнение энергетического баланса):

в закрытой системе (с постоянным числом частиц) существуют два способа изменения внутренней энергии δU системы – теплообмен δQ (тепловое взаимодействие) и совершение системой работы δA (механическое взаимодействие):

$$dU = -\delta A + \delta Q. \quad (3)$$

Теплота (количество теплоты) δQ – это энергия в форме молекулярного движения, переданная без совершения работы, то есть при фиксированных внешних параметрах.

Теплоемкость системы – отношение элементарного количества теплоты δQ , которое следует подвести к системе в определенном процессе, чтобы увеличить ее температуру на бесконечно малую величину dT , к этому изменению температуры:

$$C_s = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (4)$$

Теплоемкость единицы массы вещества называется удельной теплоемкостью и в дальнейшем обозначается как

$$c = \frac{\delta Q}{m dT} = \frac{1}{m} C_s. \quad (5)$$

где m – масса вещества. В физике наиболее часто используется теплоемкость одного моля вещества (в дальнейшем записывается большой буквой C без индекса):

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{1}{\nu} C_s = Mc, \quad (6)$$

где ν – число молей вещества, M – молярная масса.

Теплоемкость зависит не только от вещества, но и от процесса, при котором подводится тепло. Если в этом процессе работа не совершается, т.е. $V = \text{const}$, теплоемкость определяется только внутренней энергией и обычно обозначается C_V . Зависимость C_V от температуры – это уникальная характеристика каждого индивидуального вещества. На основании этой зависимости можно сделать выводы о строении молекул (числе их степеней свободы), их взаимодействии и энергии взаимодействия атомов в молекулах. С ростом температуры постепенно возбуждаются новые степени свободы молекул (колебательные и вращательные), на которые также идет теплота, поэтому теплоемкость возрастает.

Теплоемкость твердых тел. Поскольку коэффициент теплового расширения твердых тел весьма мал, то можно считать, что для веществ в твердом состоянии теплоемкость при постоянном давлении $C_p \approx C_V$. Чтобы вычислить теплоемкость C_V , следует определить температурную зависимость энергии твердого тела $U(T)$. Точнее, той части энергии, которая связана с тепловым возбуждением.

Модель Дюлонга и Пти. Кристаллическое твердое тело представляет собой кристаллическую решетку, в узлах которой находятся атомы (или молекулы). Атомы совершают колебания относительно положений равновесия, которыми являются узлы кристаллической решетки. Взаимодействие атомов друг с другом, объединяющее все атомы в единую кристаллическую структуру, характеризуется некоторой потенциальной энергией. На *рис.1* связи атомов изображены в виде пружинок, а направления независимых в трех измерениях (x, y, z)

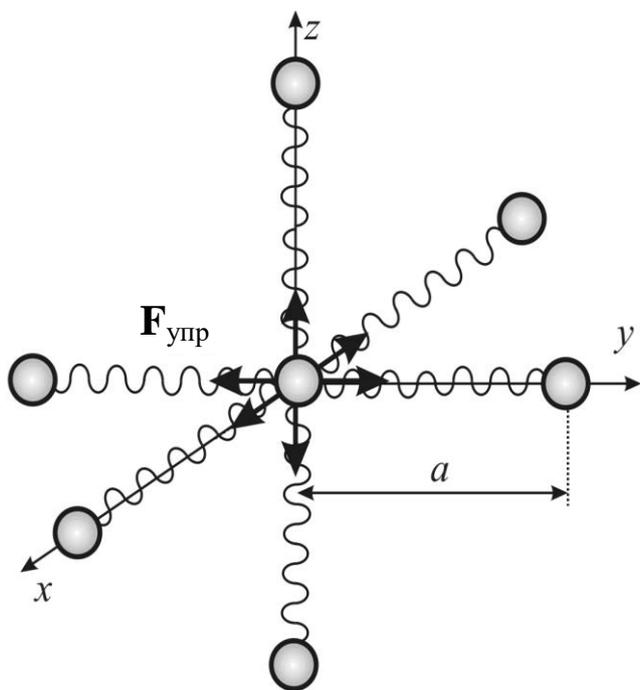


Рис.1. Модель упругого взаимодействия атомов кристаллической структуры.
 a – межатомное расстояние, $F_{упр}$ – силы упругого взаимодействия соседних атомов.

колебаний выделенного в центре картинки атома изображены стрелками.

В модели Дюлонга и Пти предполагается, что можно пренебречь взаимодействием осцилляторов друг с другом и описывать атомы (или молекулы), находящиеся в узлах кристаллической решетки, как *идеальный газ* независимых трехмерных гармонических осцилляторов, совершающих колебания около неподвижных положений равновесия. Для гармонических колебаний средняя потен-

циальная энергия равна средней кинетической, которая по теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы в классической физике равна $\frac{1}{2}kT$, где k – постоянная Больцмана. Поэтому средняя энергия колебаний вдоль одного направления равна kT . Осциллятор, находящийся в узле решетки, имеет три колебательные степени свободы и, соответственно, энергию $3kT$. Для металлов (в узлах решетки – атомы металлов) энергия моля вещества:

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

а молярная теплоемкость

$$C = \frac{dU(T)}{dT} = 3R. \tag{7}$$

Таким образом, в этой модели молярная теплоемкость всех металлов одинакова и равна $3R$ (*закон Дюлонга и Пти*). Этот результат Дюлонг и Пти получили опытным путем в 1819 году в измерениях при комнатной температуре и сформулировали следующее правило: произведение удельной теплоемкости химиче-

ского элемента на его атомную массу для всех элементов в кристаллическом состоянии одинаково и близко к 6 кал/моль·К (около 25 Дж/моль·К). Как показали дальнейшие исследования, эта модель дает хорошее соответствие с экспериментом для многих веществ в кристаллическом состоянии, но только при температурах выше определенного значения, называемой Дебаевской температурой ($T > T_D$), которая имеет свою величину для каждого вещества.

Последовательная теория теплоемкости твердых тел возможна только в рамках квантовой теории. Согласно квантовой механике, среднее значение энергии квантового осциллятора, приходящейся на одну степень свободы, выражается формулой:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp[\hbar \omega / (kT)] - 1}, \quad (8)$$

где \hbar – постоянная Планка; ω – круговая частота колебаний осциллятора; 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 исторически было два подхода.

1. Модель Эйнштейна (1907 г.). Как и в модели Дюлонга и Пти, предполагается, что атомы совершают колебания независимо друг от друга и что частоты их колебаний одинаковы, но энергия каждого выражается не классическим, а квантовым соотношением (8). Учитывая, что колебания происходят независимо по трем осям, сумма энергий осцилляторов сводится к умножению энергии одного атома (8) на $3N$, где N – число атомов в системе. Молярная внутренняя энергия кристалла в квантовой модели Эйнштейна определяется формулой:

$$U = \frac{3}{2} RT_E + 3R \frac{T_E}{e^{T_E/T} - 1},$$

где $T_E = \hbar \omega / k$ – характеристическая температура Эйнштейна. Для теплоемкости получается

$$C_V = 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T} - 1)^2}.$$

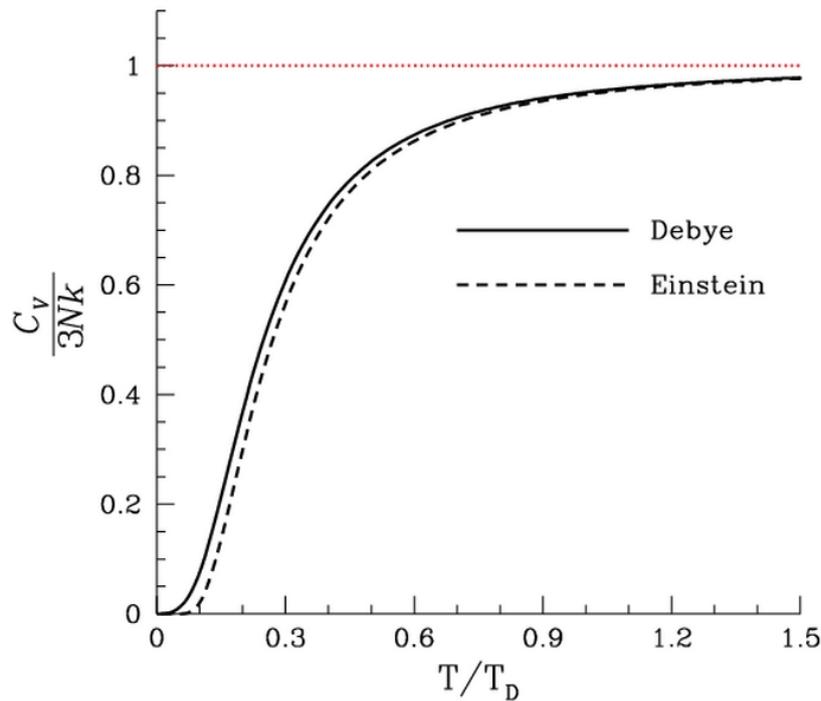


Рис.2. Зависимость от температуры нормированной молярной теплоемкости $C_V/3R$ кристаллического тела в модели Эйнштейна (пунктир) и Дебая (сплошная линия)

График зависимости теплоемкости от температуры в модели Эйнштейна приведен на *рис.2*. При температурах $T > T_E$ молярная теплоемкость C_V асимптотически приближается к классическому значению $3R$, однако при малых температурах $T \ll T_E$ зависимость $C_V(T) \sim \exp(-T_E / T)$, что не совпадает с наблюдаемой в эксперименте зависимостью $C_V \sim T^3$.

2. Модель Дебая (1912 г.) рассматривает **связанные** колебания атомов в кристаллической решетке. Эти колебания можно представить как суперпозицию нормальных мод – фононов, т.е. стоячих акустических волн от самых длинных $\lambda = 2L$, до коротких $\lambda \approx 2a$, где L – размер тела, a – период кристаллической решетки. Энергия каждой моды определяется квантовым соотношением (8).

Общее число этих мод равно полному числу степеней свободы системы $3N$, но, в отличие от модели Эйнштейна, частоты этих мод не одинаковы и лежат в интервале от минимальной частоты, которую можно взять равной нулю, до максимальной

$\omega_{\max} = v \left(\frac{6\pi^2 N}{L^3} \right)^{1/3}$, где v – скорость акустической волны. Расчет по

данной модели, детали которого можно посмотреть в [1], приводит к следую-

шей формуле для молярной внутренней энергии

$$U(T) = 3RT \cdot D\left(\frac{T_D}{T}\right),$$

где

$$D(x) = 3\left(\frac{1}{x}\right)^3 \int_0^x \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

– функция Дебая, а характеристическая температура Дебая

$$T_D = \omega_{\max} \hbar / k.$$

График теплоемкости, рассчитанной по данной энергии, также показан на *рис.2*.

Его важной особенностью является соответствующий эксперименту ход в области малых температур $T \ll T_D$ (закон Дебая):

$$C = \frac{12\pi^3}{5} R \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \sim T^3.$$

Для многих веществ модель Дебая позволяет очень хорошо описать температурную зависимость теплоемкости, при этом температура Дебая подбирается по наилучшему приближению к эксперименту. Для примера на *рис.3а* приведен расчет по данной модели и экспериментальные данные для меди, где видно их

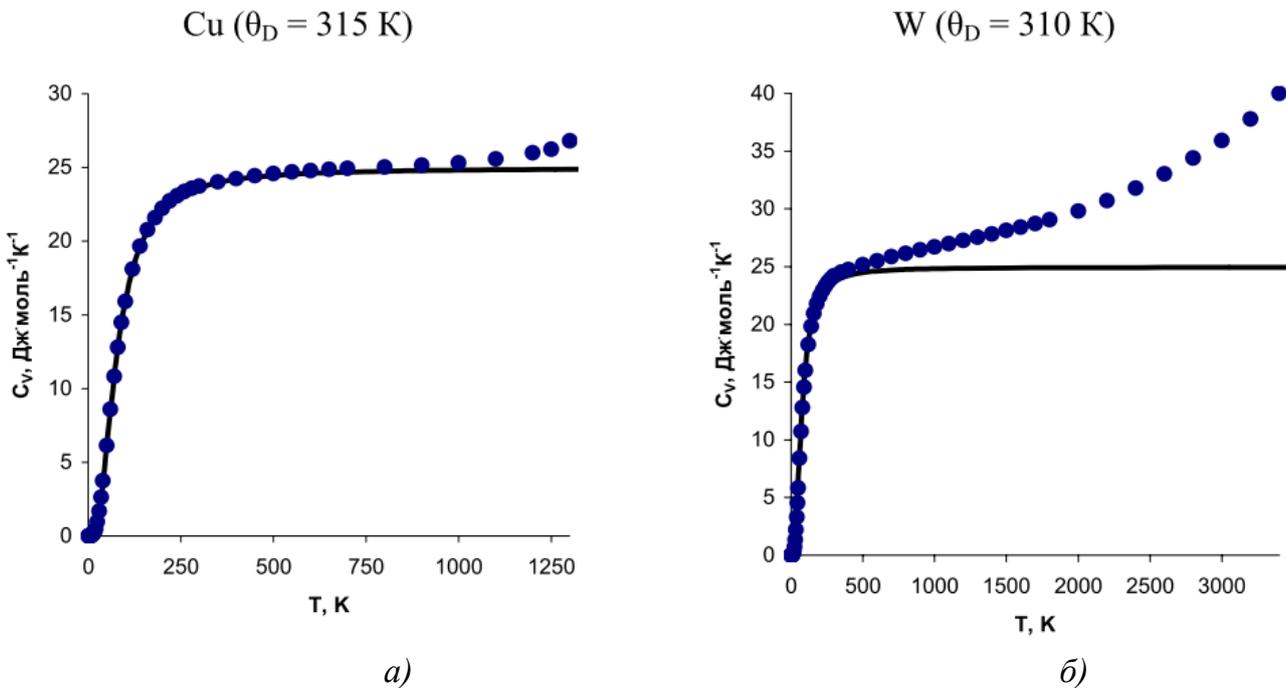


Рис.3 Температурные зависимости молярной теплоемкости для меди (а) и вольфрама (б). Линии – расчет по модели Дебая, точки – эксперимент. θ_D – температура Дебая

очень хорошее совпадение.

Однако модель Дебая не учитывает анизотропию свойств кристаллов, реальные дисперсионные зависимости и реальные плотности распределения для фононов, существующие в разных типах кристаллических структур. Это приближение рассматривает только изотропные длинноволновые акустические фононы малой энергии, возбуждаемые при низких температурах, и никак не учитывает "оптические" фононы больших энергий, которые могут возбуждаться при высоких температурах, а также нелинейные эффекты. Поэтому при высоких температурах $T \gg T_D$ теплоемкость ряда веществ демонстрирует большие отклонения от теории Дебая (как и от классической теории Дюлонга и Пти), хорошо согласуясь с теорией лишь при малых температурах в интервале $0 < T \sim T_D$ (например, см. теплоемкость вольфрама, *рис.3б*).

Теплота кристаллизации

Кристаллизация – процесс перехода вещества из жидкого состояния в твердое. Процесс кристаллизации связан с выделением количества теплоты, равного теплоте плавления. Для химически однородных веществ и эвтектических сплавов процесс кристаллизации протекает при постоянной температуре, равной температуре плавления.

В процессе кристаллизации упорядочивается движение частиц жидкости, постепенно прекращается перемещение молекул, возникают связанные тепловые колебания относительно узлов кристаллической решетки.

Для начала кристаллизации необходимо, чтобы в жидкости имелись центры кристаллизации – неоднородности, вокруг которых начинается процесс образования твердой фазы. Если жидкость очень чистая и центры кристаллизации отсутствуют, то она может быть охлаждена до температуры более низкой, чем температура кристаллизации, но это состояние неустойчиво.

Количество теплоты, которое необходимо отвести от единицы массы жидкости при температуре кристаллизации для перехода жидкости в твердое состояние, называется *удельной теплотой кристаллизации* q которая равна *удельной теп-*

лоте плавления. Из первого начала термодинамики следует

$$q = U_{\text{ж}} - U_{\text{тв}} + P(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}), \quad (9)$$

где $U_{\text{тв}}$ и $U_{\text{ж}}$ – внутренняя энергия единицы массы в твердом и жидком состояниях; $V_{\text{тв}}$ и $V_{\text{ж}}$ – удельный объем твердой и жидкой фазы, соответственно; P – давление в процессе кристаллизации.

Поскольку при переходе из жидкого в твердое состояние объем большинства веществ меняется мало, то при небольших давлениях, например, стандартном атмосферном,

$$q \approx U_{\text{ж}} - U_{\text{тв}}. \quad (10)$$

Плавление-кристаллизация является фазовым переходом 1 рода и сопровождается изменением теплоемкости и скачком энтропии

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (11)$$

При кристаллизации температура остается постоянной, поэтому энтропии уменьшается на величину

$$\Delta S = \frac{qm}{T_{\text{пл}}}.$$

а молярная энтропия на

$$\Delta S = \frac{qM}{T_{\text{пл}}} \quad (12)$$

Одновременно происходит убывание энтальпии на величину $\Delta H = qm$.

Методика измерений

Измерение теплоемкости

Существует много методов измерения теплоемкости твердого тела. В данной работе используется метод **сравнения кривых охлаждения эталонного и исследуемого образца**. Измеряемый образец, нагретый до температуры, превышающей температуру окружающей среды, будет охлаждаться. Скорость охлаждения зависит от теплоемкости материала образца. Сравнивая кривые охла-

ждения – термограммы (зависимости температуры от времени) двух образцов, один из которых служит эталоном (его теплоемкость известна), можно определить теплоемкость другого.

Рассмотрим физические основы предлагаемых методов измерения.

Охлаждение образцов обусловлено тремя механизмами теплопередачи – теплопроводностью окружающей среды, конвекцией и излучением. Для первых двух процессов с хорошей точностью можно считать, что тепловой поток от нагретого тела (J) пропорционален разности между температурой поверхности образца T и температурой окружающей среды T_0 (закон Ньютона):

$$J = \alpha(T - T_0). \quad (13)$$

Коэффициент теплопередачи α зависит от большого количества параметров и для него невозможно дать общую формулу. Поэтому на практике коэффициент теплоотдачи определяется экспериментально.

Тепловой поток за счет излучения имеет качественно иную зависимость от температуры (закон Стефана – Больцмана)

$$J = \sigma \varepsilon S(T^4 - T_0^4), \quad (14)$$

где $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$, ε – коэффициент поглощения, S – площадь поверхности тела. Лишь при небольшой разности температур $T - T_0$ он в первом приближении сводится к виду (13):

$$J \approx 4\sigma \varepsilon S T_0^3 (T - T_0).$$

Если не учитывать излучение и считать, что теплоемкость и коэффициент теплопередачи постоянны, а окружающая среда бесконечна и однородна, то температура при охлаждении тела будет спадать по экспоненте. Действительно, уравнение теплового баланса

$$\delta Q = -J dt$$

здесь имеет вид

$$cm dT = -\alpha(T - T_0) dt, \quad (15)$$

где c – удельная теплоемкость тела, m – его масса. Его решением является

$$T(t) = (T_1 - T_0)e^{-t/\tau} + T_0, \quad (16)$$

где T_1 – начальная температура, а время тепловой релаксации равно

$$\tau = mc/\alpha.$$

Метод 1. Определив по измеренной термограмме параметр релаксации τ , можно рассчитать теплоемкость материала образца. Поскольку величина α не известна, измерения нужно вести параллельно с эталонным образцом с известной теплоемкостью и тех же размеров, чтобы условия охлаждения у них были идентичны. Если коэффициент α у них одинаков, то теплоемкость измеряемого материала c_X можно найти по формуле

$$c_X = c_{\text{Э}} \frac{m_{\text{Э}} \tau_X}{m_X \tau_{\text{Э}}}, \quad (17)$$

где $c_{\text{Э}}$ – теплоемкость материала эталонного образца, m_X и $m_{\text{Э}}$ – массы исследуемого и эталонного образцов, τ_X и $\tau_{\text{Э}}$ – измеренные времена их тепловой релаксации.

В данном методе для расчета времен релаксации с достаточной точностью необходимо измерять термограммы охлаждения в достаточно широком интервале времени и температур, поэтому он дает лишь усредненные теплоемкости в соответствующем температурном интервале. Этот метод также предполагает:

- 1) постоянство теплоемкостей c_X и $c_{\text{Э}}$, а также коэффициента теплопередачи α при изменении температуры;
- 2) охлаждение в бесконечной среде с постоянной температурой;
- 3) температуры образцов, при которых излучением можно пренебречь по сравнению с теплопроводностью и конвекцией.

Несоблюдение любого из данных условий нарушает экспоненциальный ход реальной кривой охлаждения и приводит к ошибкам в результате. Поэтому интервалы времени и температур нужно выбирать достаточно узкими.

Метод 2. Другой метод основан на измерении скорости охлаждения измеряемого и эталонного образцов в каждой температурной точке и поэтому он свободен от всех указанных ограничений.

При одинаковых температурах образцов T тепловой поток (15) от них также будет одинаков:

$$c_X m_X \left(\frac{dT}{dt} \right)_X = c_{\text{Э}} m_{\text{Э}} \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{Э}} = -\alpha(T - T_0),$$

откуда следует

$$c_X = c_{\text{Э}} \frac{m_{\text{Э}} \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{Э}}}{m_X \left(\frac{dT}{dt} \right)_X}. \quad (18)$$

Коэффициенты теплопередачи $\alpha(T)$ могут зависеть от температуры, но для всех образцов предполагаются одинаковыми и поэтому не влияют на результат. В данном методе требуется нахождение производных кривых охлаждения при одинаковых температурах. Это можно сделать графически, определив тангенс угла наклона касательной к термограммам, или численным дифференцированием.

Если же исследуемое вещество находится в контейнере с известной массой m_K , который сделан из вещества с известной удельной теплоемкостью c_K , а их суммарная измеренная теплоемкость равна c_X и суммарная масса m_X , то удельная теплоемкость самого вещества c рассчитывается по формуле

$$c = c_X + \frac{m_K}{m} (c_X - c_K), \quad (19)$$

где $m = m_X - m_K$ – масса исследуемого вещества в контейнере.

Измерение теплоты кристаллизации

На термограмме $T(t)$ процессу кристаллизации вещества соответствует горизонтальный участок при температуре кристаллизации $T_{кр}$ (АВ на рис.4). Ввиду постоянства температуры при кристаллизации тепловой поток $J(T)$ от кристаллизующегося вещества также можно считать постоянным за все время кристаллизации. Поэтому полное количество тепла, выделяющееся в процессе кристаллизации, пропорционально его длительности:

$$Q = J(T_{кр}) \cdot (t_2 - t_1).$$

Величину этого теплового потока J при температуре $T_{кр}$ можно легко найти, поскольку он равен потоку от эталонного образца, взятого при той же температуре $T = T_{кр}$, (т.е. в точке С на рис.4), и согласно (15) он равен

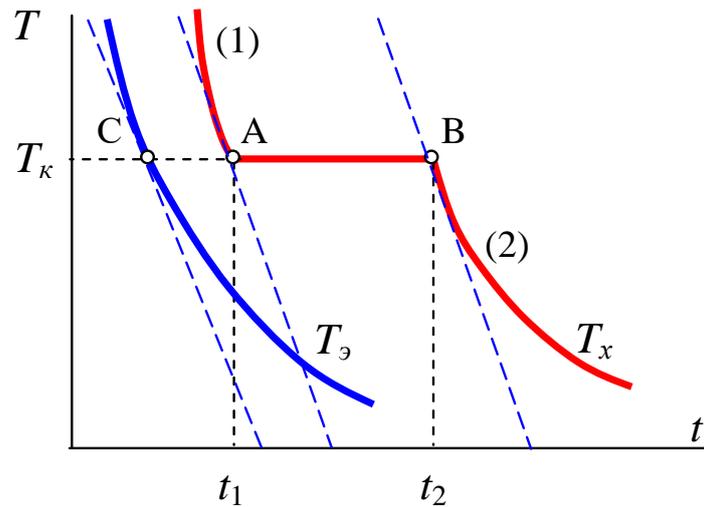


Рис.4. Термограммы охлаждения эталонного ($T_{\text{э}}$) образца и измеряемого (T_x) образца при наличии участка кристаллизации АВ.

1 – участок охлаждения жидкой фазы, 2 – твердой фазы.

$$J = -c_{\text{э}}m_{\text{э}} \left(\frac{dT_{\text{э}}}{dt} \right)_{T=T_{\text{кр}}} .$$

Отсюда для удельной теплоты кристаллизации получаем

$$q = \frac{Q}{m} = \frac{c_{\text{э}}m_{\text{э}}}{m} \left(\frac{dT_{\text{э}}}{dt} \right)_{T_{\text{кр}}} \cdot (t_2 - t_1). \quad (20)$$

Отметим, что при расчете q **не надо учитывать** теплоемкость материала контейнера, поскольку температура при кристаллизации постоянна.

Величину J можно также найти и по скорости охлаждения самого исследуемого образца на однофазных участках термограммы вблизи точек А и В, найдя по термограмме односторонние производные кривых охлаждения жидкой или твердой фаз в точках А и В соответственно.

Эксперимент

Экспериментальная установка

Внешний вид экспериментальной установки показан на *рис.5*. В нее входит электрическая печь (1), блок сопряжения термопар с персональным компьютером (2) и персональный компьютер. Для измерения температуры используется термопары хромель-алюмель.

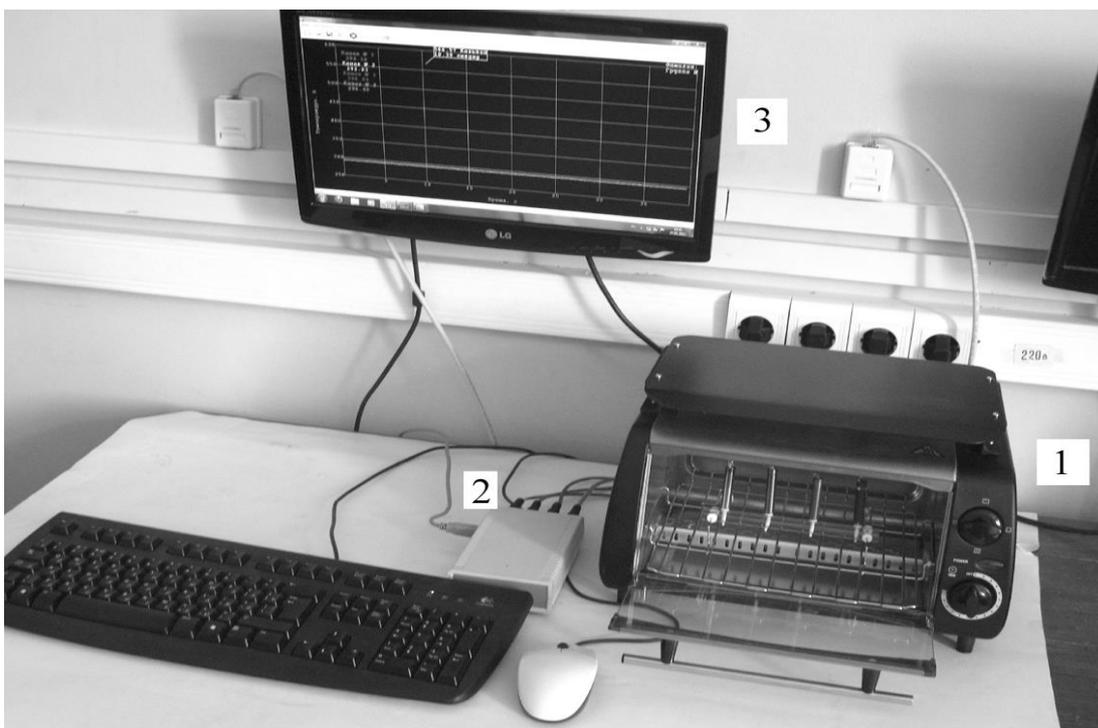


Рис.5. Общий вид экспериментальной установки

Электрическая печь (рис.6) обеспечивает нагрев до 300°C. Четыре образца имеют вид цилиндров одинакового размера. Их состав: графит (1), сталь (2), медь (3) и олово (4), помещенное в контейнер из титана или алюминия. Образцы закреплены на кварцевой трубке на выдвижной раме (5), связанной с откид-

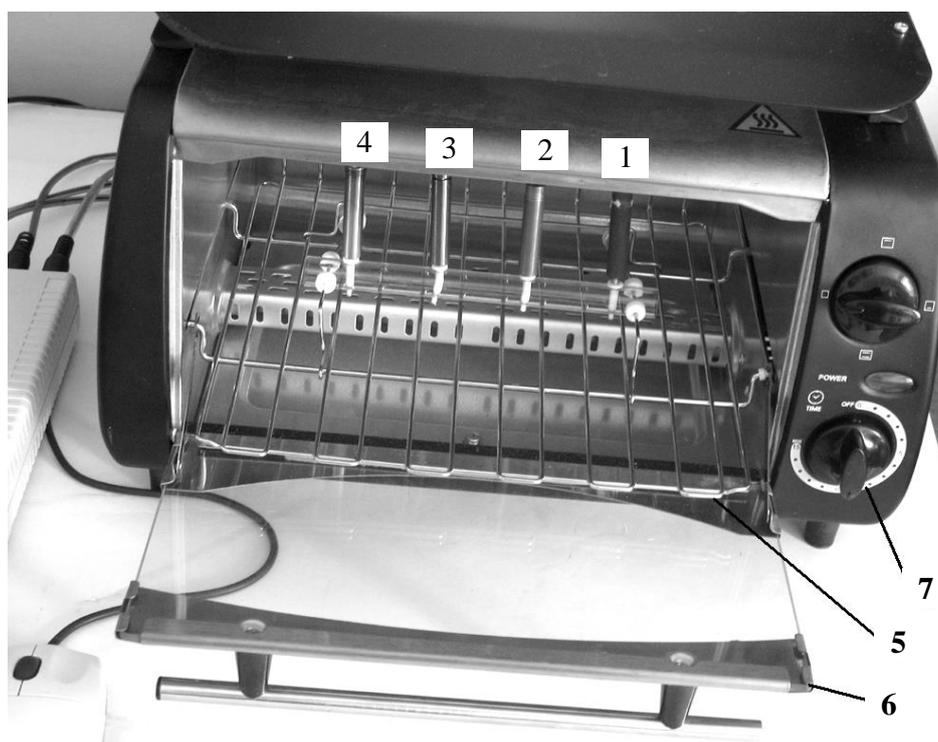


Рис.6 Электрическая печь с образцами

ной стеклянной передней дверкой (6). Медный образец используется при измерениях в качестве эталонного. Удельная теплоемкость меди, а также титана и алюминия, из которых изготовлены контейнеры для олова, приведены в Приложении.

Массы образцов и масса контейнера для олова на каждом рабочем месте разные и индицируются на экране монитора при работе измерительной программы. Управление электрической печью осуществляется ручкой таймера (7).

К верхнему основанию образцов-цилиндров прикреплены термопары, провода от которых выведены наружу с задней стороны печи и присоединены к блоку сопряжения с компьютером.

Блок сопряжения состоит из следующих компонентов (рис.7):

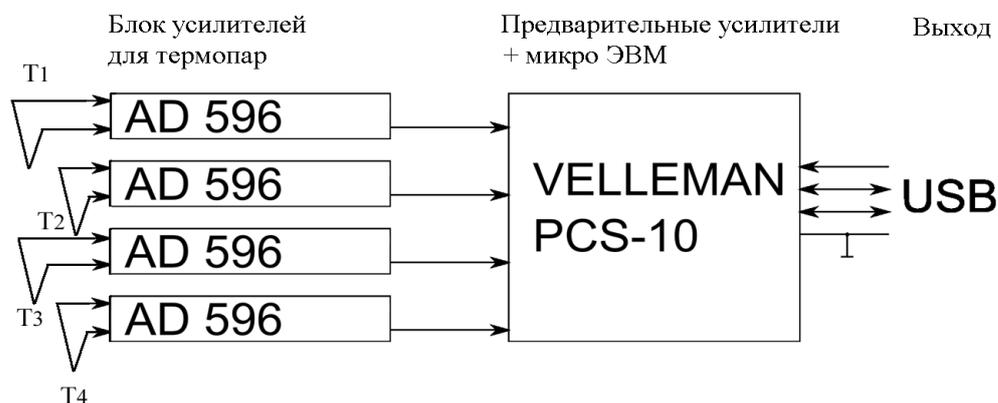


Рис.7.Блок-схема блока сопряжения термопар с персональным компьютером

1. Блок усилителей для 4-х термопар;
2. Предварительные усилители с выбором коэффициента усиления;
3. МикроЭВМ со встроенным аналого-цифровым преобразователем.

Питание блока сопряжения и соединение с персональным компьютером осуществляется через шину USB. В качестве блока усилителей для 4-х термопар используются 4 микросхемы AD596. Микросхема производит компенсацию температуры холодного спая термопары при помощи встроенного термометра.

Предварительные усилители и МикроЭВМ входят в состав блока сопряжения «Velleman PCS-10», использованного без изменений.

Описание работы программы

В режиме регистрации термограмм основное поле окна экрана занято координатной сеткой температура (Кельвины) – время (секунды) (*рис.8*). Вверху находятся кнопки меню для выбора режима работы. После нажатия на зеленую кнопку пуска начинается регистрация в реальном времени и построение на экране термограмм всех четырех каналов, которые рисуются разными цветами.

В левой части рабочего поля программы индицируются теми же цветами материалы образцов, их массы и их текущая температура.

В процессе измерений масштабы графика по осям времени и температур автоматически изменяются, так что на экране всегда виден весь график полностью от начала измерений. Масштабы по осям можно также произвольно менять, если поставить указатель мыши на соответствующую ось и покрутить колесо мыши, а весь график можно переместить мышью при нажатой левой кнопке. Указатель курсора мыши сопровождается на экране выносной рамкой с текущими значениями координат в точке, указываемой концом стрелки.

Проведение эксперимента

Подготовка к работе

Включить компьютер. В процессе загрузки операционной системы появится меню выбора пользователя, в котором необходимо выбрать пункт «Студент».

После загрузки операционной системы автоматически запускается программа "Lab210". Если программа не запустилась, или для ее повторного запуска, нужно воспользоваться “иконкой” данной программы  на рабочем столе.

После запуска программы на экране появляется диалоговое окно, в котором надо выбрать вариант «Начать новый эксперимент», после чего появляется окно с двумя текстовыми полями для ввода фамилии выполняющего работу и номера студенческой группы. После подтверждения введенных данных кнопкой ОК на экране появляется основное окно программы (*рис.8*).

Начало работы

- 1) Запустить режим регистрации данных, нажав зеленую кнопку  в меню программы.
- 2) Закрывать стеклянную откидную дверку печи и включить печь, повернув ручку таймера (нижняя ручка справа) по часовой стрелке до упора. Убедиться, что нагревательные элементы внутри печи начинают светиться и температуры всех четырех образцов начинают расти.
- 3) *не отходя от установки*, контролировать весь процесс нагрева, который занимает около 15..20 минут. Поскольку максимального времени, задаваемого таймером, может не хватить для нагрева печи до нужной температуры, то при приближении ручки таймера к нулю нужно снова повернуть ее по часовой стрелке приблизительно на половину шкалы.

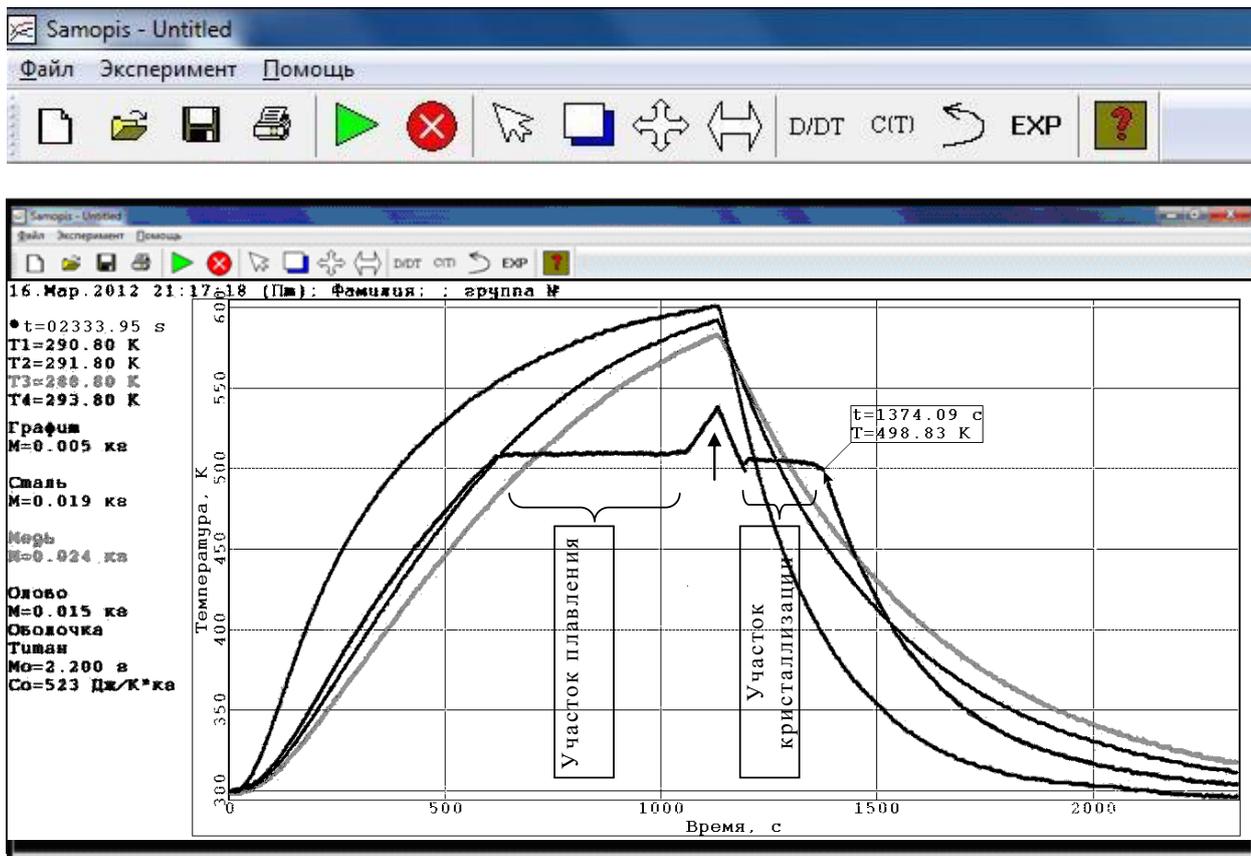


Рис.8 Основное окно программы и термограммы за полный цикл измерений (около 40 минут). Стрелка – момент выключения нагрева печи. Сверху – увеличенное меню с кнопками управления.

В процессе нагрева корпус печи нагревается до высокой температуры, способной вызвать ожоги при прикосновении !

Конец нагрева определяется условием, чтобы олово полностью расплавилось. Необходимый момент выключения определяется по виду термограммы – когда термограмма образца 4 с оловом после окончания горизонтального участка плавления поднимется еще **на 10...15 К**. После этого

- 4) печь нужно сразу выключить поворотом ручки таймера против часовой стрелки до упора на нуль.
- 5) После выключения печи нужно ее сразу полностью открыть, потянув за ручку на дверке до перехода ее в горизонтальное положение.

Категорически запрещается продолжать нагрев печи свыше указанного предела. Перегрев приведет к необратимому повреждению элементов установки.

При открывании дверцы печи можно брать только за ручку.

Прикосновение к самой раскаленной дверце приведет к ожогу !

Далее начинается процесс охлаждения, который занимает около 20 минут и не требует постоянного контроля. Примерный вид термограмм показан на *рис.8*. После достижения конечной температуры, при которой образец с меньшей температурой достигнет температуры порядка 310 К, выключить процедуру записи данных, нажав красную кнопку меню .

Обработка результатов

Записать номер установки и данные измеряемых образцов, индицируемые в левой части рабочего окна: материал, масса, для образца с оловом – также масса и материал контейнера. Параметры образцов для всех установок приведены также в файле [Sample_parameters.pdf](#), вызываемом с рабочего поля на экране монитора.

Расчет теплоемкостей

Метод 1

1) Нажать в меню кнопку режима выделения  и выделить курсором мыши область охлаждения термограмм, в которой будет производиться расчет времени релаксации.

Как указывалось выше на стр.13, эта область не должна быть широкой. Из указанных там условий, несоблюдение которых приводит к ошибкам, особенно чувствительно условие 2, поскольку в экспериментальной установке образцы остывают не в открытом пространстве, а вблизи печки, нагретой и также остывающей со своим временем релаксации. В нашем случае для получения наилучших результатов начало области надо установить после конца интервала

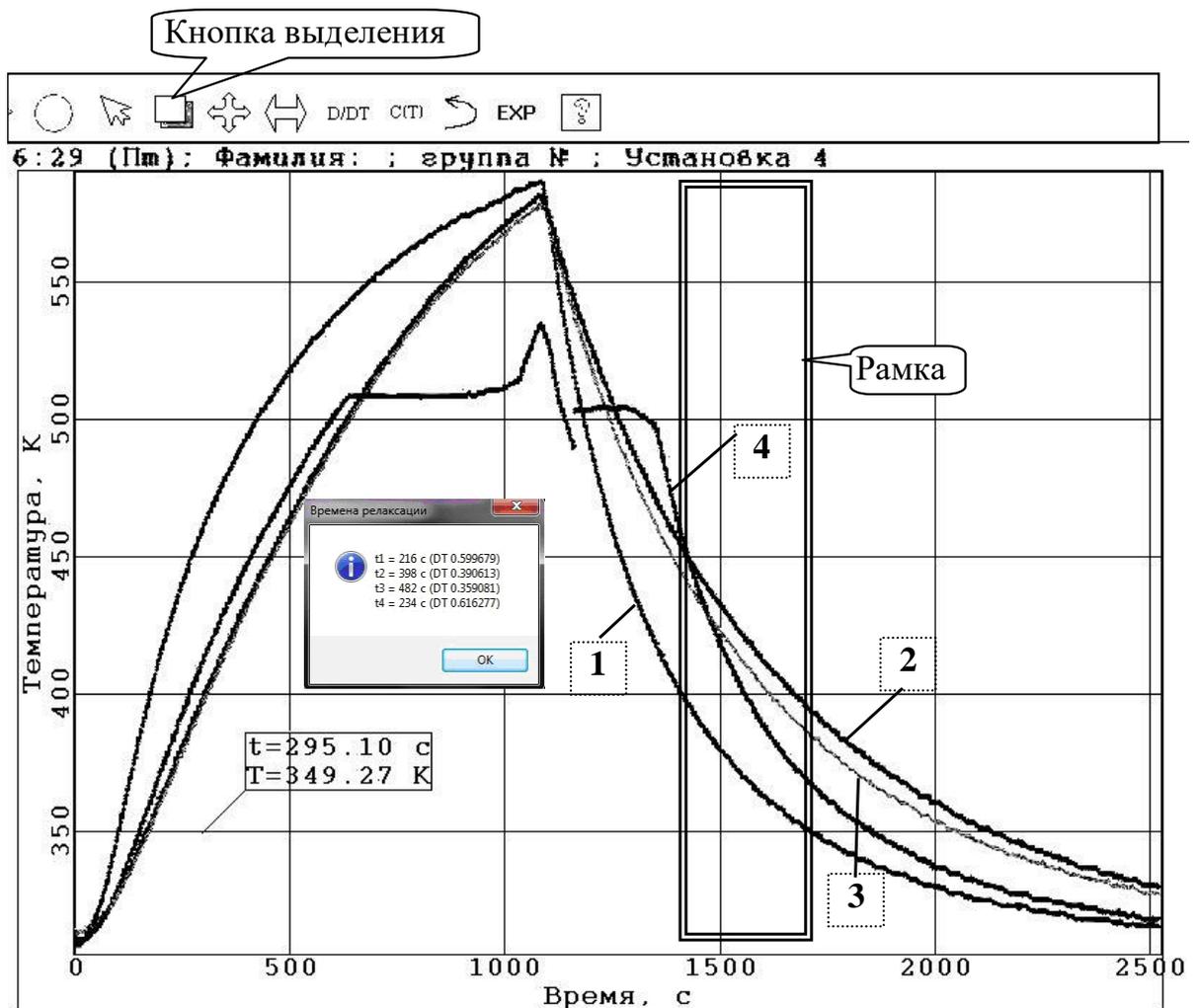


Рис.9. Термограммы образцов. Рамка справа – область для расчета времен релаксации. В центре – табличка с рассчитанными результатами.

кристаллизации олова, где его температура опустится до 450 К, а конец – в точке термограмм, где самая низкая из температур образцов будет порядка 350 К, как и показано на *рис. 9*.

При температурах ниже 400 К проводить описанную обработку не имеет смысла, поскольку в конце процесса охлаждения при малых медленных изменениях температуры резко возрастают ошибки дискретизации использованного в установке аналого-цифрового преобразователя невысокой разрядности. Это хорошо видно по термограммам, которые состоят из ступенек высотой около 2 К.

- 2) После выделения области надо нажать кнопку , после чего программа МНК найдет для каждой кривой время релаксации τ экспоненциально затухающей функции (16), наиболее близкой к экспериментальным точкам, и покажет в табличке значения τ для всех четырех образцов (*рис. 9*).
- 3) Записать времена релаксации. Если нужно повторить расчет, то с помощью кнопки  можно вернуться к исходной термограмме.

Считая, что в диапазоне температур 300...500 К средняя теплоемкость меди равна 405 кДж/(кг·К), рассчитать по формуле (17) удельные теплоемкости остальных трех образцов и затем найти их молярные теплоемкости в Дж/моль и в единицах R . При расчете теплоемкости олова учесть теплоемкость контейнера согласно (19), используя средние теплоемкости материалов контейнера, указанные на каждой установке на экране программы.

Метод 2

- 4) Нажать в меню кнопку режима выделения  и выделить курсором мыши **всю область охлаждения**, начиная от точки выключения нагрева до конца измерений, как показано рамкой на *рис. 10*.
- 5) Нажать кнопку дифференцирования .

Появятся графики рассчитанных производных кривых охлаждения dT/dt в зависимости от температуры (*рис. 11*). Резкий загиб кривой для олова (кривая 4 на *рис. 11*) очевидно, связан с приближением к температуре плавления, где $dT/dt = 0$. Реально он происходит раньше достижения формальной температуры

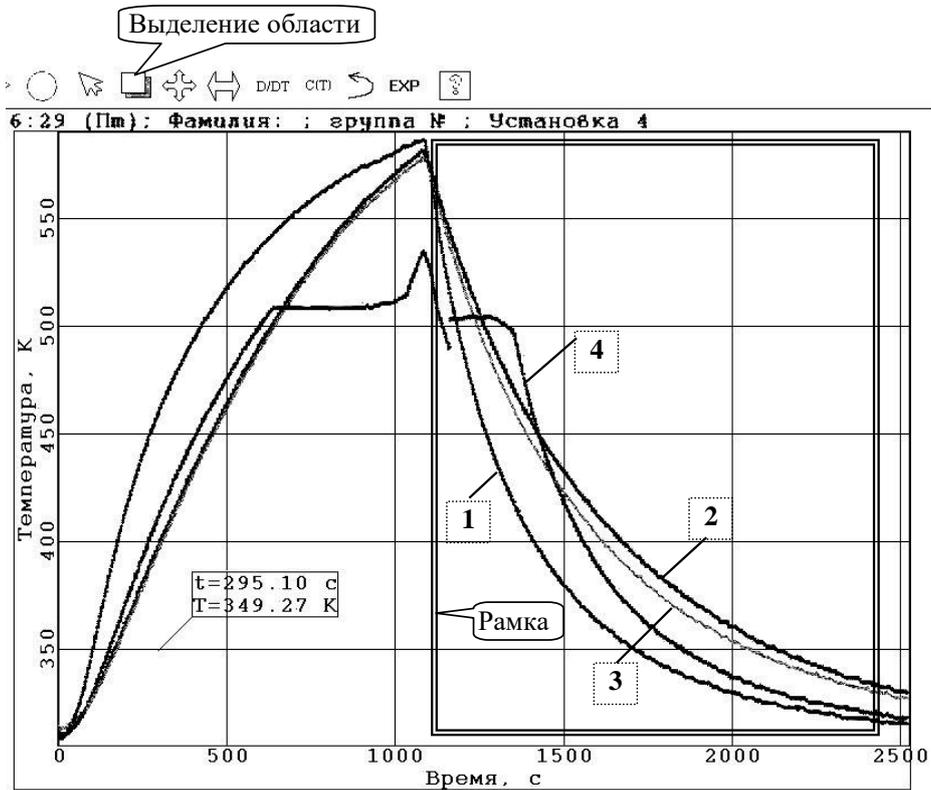


Рис. 10. Термограммы с рамкой, выделяющей область дифференцирования.
1: графит, 2: сталь, 3: медь, 4: олово

плавления олова 505 К, поскольку сначала плавятся слои, прилегающие к стенкам контейнера, а термопара показывает температуру в его центре.

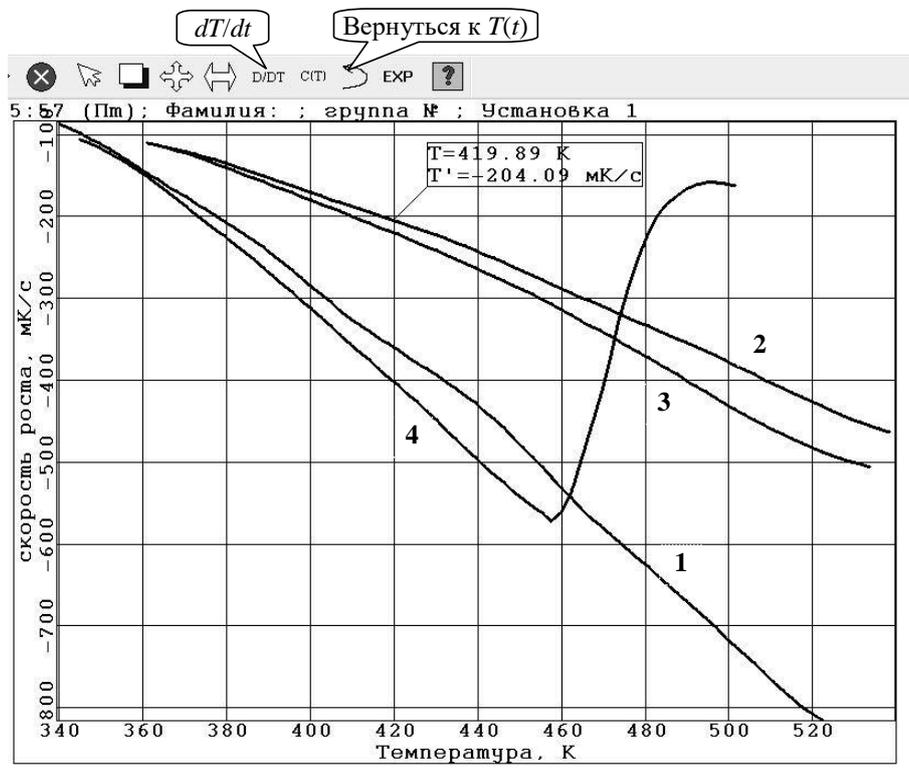


Рис.11. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов dT/dt .
1: графит, 2: сталь, 3: медь, 4: олово

Точность измерений в данной задаче не позволяет надежно обнаружить зависимость теплоемкостей от температуры. Поэтому достаточно провести обработку для двух температур в середине интервала их изменения, 400 и 450 К. Величины производных для всех термограмм при этих температурах надо измерить и занести в табл.1. Для графита можно добавить еще точку 500 К. Для измерения производных по графику нужно использовать привязанную к курсору табличку с его текущими координатами. Для точной установки курсора в нужную точку графика нужно выбирать оптимальный увеличенный масштаб осей координат.

Табл.1. Скорость охлаждения dT/dt , мК/с

Материал образца		№ 1 Графит	№ 2 Сталь	№ 3 Медь	№ 4 Олово
Температура, К	400				
	450				
	500				

Рассчитать по формуле (18) удельные теплоемкости материалов трех образцов 1, 2 и 4, беря в качестве эталона медный образец (3). При нахождении теплоемкости олова учесть теплоемкость контейнера согласно (19). Затем найти молярные теплоемкости в Дж/моль и в единицах R.

При расчете можно взять среднее значение теплоемкости меди, указанное в табл.2 в Приложении. Ее небольшое изменение в данном интервале температур (порядка 2%) не скажется на результате. То же относится и к материалам контейнеров из алюминия и титана.

Расчеты целесообразно выполнить в специализированных программах обработки экспериментальных данных и построения графиков, например, Origin, QtiPlot, SciDavis, Matlab, Mathematica и других.

Расчет удельной теплоты кристаллизации

1) Измерить длительность интервала кристаллизации, т.е. горизонтального участка термограммы охлаждения образца с оловом. Для этого установить курсор на начало и затем на конец этого интервала и записать его показания. Если границы интервала не очень четкие или искажены участком переохлаждения, то

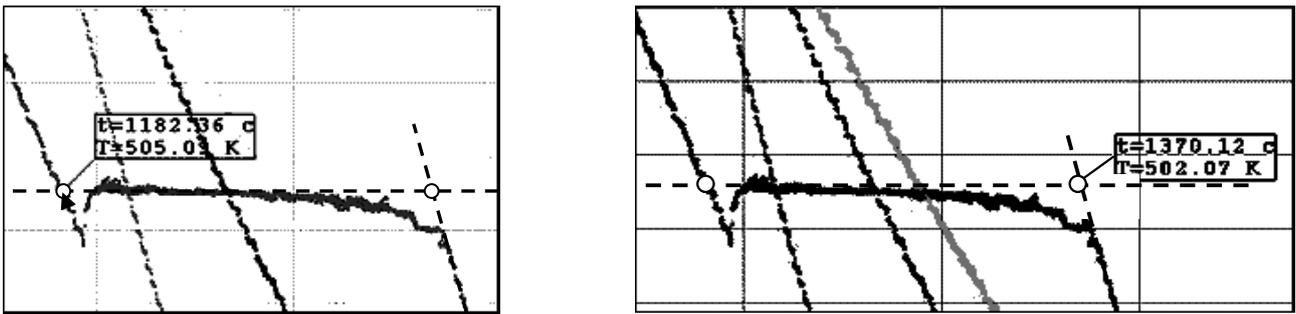


Рис.12. Измерение длительности участка кристаллизации. Слева: стрелка показывает начало метастабильного участка переохлажденного жидкого олова.

установить границу по точке пересечения экстраполированных прилегающих участков термограмм, как показано на *рис.12*.

Рассчитать по формуле (20) удельную теплоту плавления. Производную термограммы меди при температуре плавления олова 505 К взять из найденного выше графиков производных (*рис.11*). По формуле (12) рассчитать изменение удельной и затем молярной энтропии при кристаллизации.

Измерить тангенс наклона кривой охлаждения медного образца при температуре кристаллизации олова можно и вручную по графику термограмм. Для этого с помощью курсора нужно измерить координаты термограммы меди в окрестности температуры кристаллизации при температурах 505 ± 10 К (*рис.13*).

По указанию преподавателя распечатать полученные графики с термограммами и производными термограмм (*рис.9, 11*) и включить их в отчет по задаче.

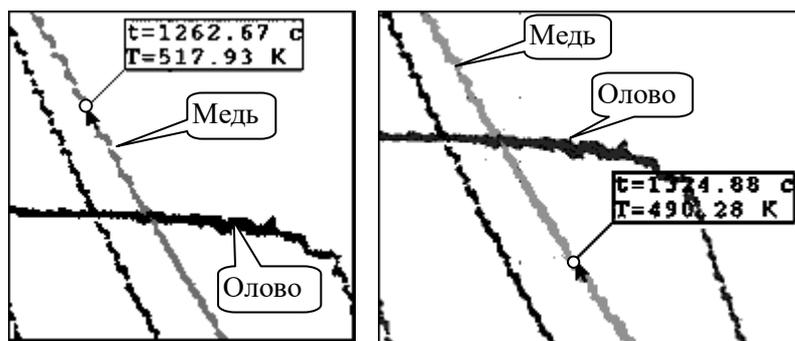


Рис.13. Измерение тангенса наклона термограммы меди около температуры плавления олова.

Контрольные вопросы

1. Сформулировать первое начало термодинамики.
2. Что такое удельная и молярная теплоемкость вещества?
3. Классическая теория теплоемкости кристаллических тел.
4. Теория теплоемкости Эйнштейна, ее предпосылки и ее недостатки.
5. Принципы квантовой теории теплоемкости Дебая и ее результаты. Температура Дебая.
6. Основы использованных методов измерения теплоемкости.
7. Теплота кристаллизации и метод ее измерения.
8. Энтропия и ее поведение при фазовых переходах.
9. Виды теплопередачи и их особенности.
10. Уравнение, описывающее процесс остывания тел. В каком случае температура нагретого тела уменьшается по экспоненте?

Литература

1. Матвеев А. Н. Молекулярная физика. 4-е издание. М.: Бинوم. 2010, §46.
2. Сивухин Д. В. Общий курс физики. В 5 томах. Том 2. Термодинамика и молекулярная физика М.: Физматлит, 2006, §68-69.

Приложение. Справочные данные

Табл.2. Средние теплоемкости в диапазоне температур 300...500 К (Дж/(кг·К)).

Медь	Титан	Алюминий
412	573	900

Температурные зависимости теплоемкости меди, алюминия и титана в диапазоне 300...500 К (температура в кельвинах):

$$\text{Cu: } c = 0.100 \cdot T + 360 \text{ Дж/(кг К)}$$

$$\text{Al: } c = 0.442 \cdot T + 771 \text{ Дж/(кг К)}$$

$$\text{Ti: } c = 0.242 \cdot T + 457 \text{ Дж/(кг К)}$$