

Московский Государственный Университет  
им. М. В. Ломоносова.

**Физический факультет.**

Кафедра общей физики.

Общий Физический практикум.

Описание задачи 238

## **Измерение теплоёмкости жидкости.**

Москва. 2010 год.

Составители П.С. Булкин, Н.Г. Ананьева.  
Рецензент В.Е. Буравцова.

## Введение.

В настоящей работе определяется теплоёмкость жидкости методом измерения температурного хода при нагревании жидкости. Метод является абсолютным: для того, чтобы определить теплоемкость вещества, не требуется сравнения с теплоемкостью другого вещества.

## Экспериментальная методика и аппаратура.

Калориметр является важным прибором в физико-химических исследованиях. С его помощью определяют количество тепла, выделившееся в капсуле с исследуемым веществом, и сопутствующее изменение температуры системы.

Калориметрическая система состоит из собственно калориметра – **капсулы** (используются также термины «ячейка» и «гильза») и **внешней оболочки** (см. рис 1). В капсуле размещаются: исследуемое вещество, **термометр** (термопарный или термометр сопротивления) и **нагреватель**. В зависимости от метода измерения могут использоваться оболочки: с вакуумной термоизоляцией, с большой теплоёмкостью, с нагревателем и без него.

Капсулы обычно изготавливают из вещества с большой теплопроводностью и малой теплоёмкостью (из меди, серебра или алюминия). Это необходимо для уменьшения внутренних градиентов температуры (разницы температур в разных точках) и уменьшения теплоёмкости капсулы по сравнению с теплоёмкостью образца.

По специфике температурного поведения капсулы калориметры можно разделить на диатермические, адиабатические, изотермические.

В **изотермическом** методе измерения в течение опыта температура исследуемого вещества в капсуле не меняется. Это достигается тем, что капсула окружается оболочкой с легко испаряющимся или плавящимся веществом, например льдом или жидким азотом (это вещество должно быть при температуре фазового перехода). Всё тепло  $Q$ , которое выделяется в ходе исследуемого процесса, идёт на изменение агрегатного состояния вещества, заполняющего оболочку. Оно может быть рассчитано по формуле  $Q = \lambda \Delta m$ , где  $\Delta m$  – масса вещества, изменившего агрегатное состояние, а  $\lambda$  – теплота фазового перехода.

В **адиабатическом** калориметре теплообмен между капсулой и оболочкой сведен до минимума. Это осуществляется различными способами: либо термо-

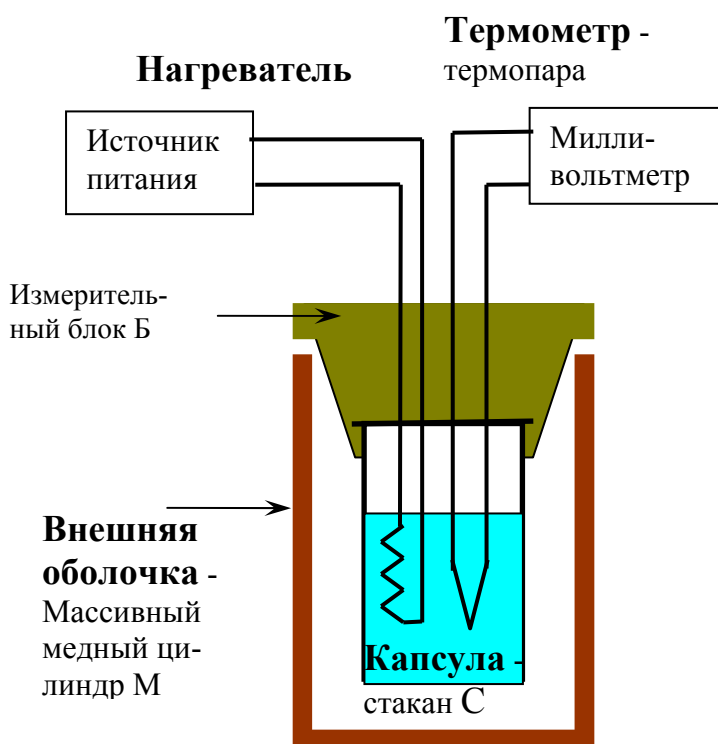


Рис. 1. Блок-схема калориметра.

изоляция с помощью вакуумной рубашки (и зеркальными поверхностями капсулы, как в термосе, чтобы потерю энергии излучения свести к минимуму), либо путем поддержания температуры оболочки, равной температуре капсулы.

**Диатермический** метод отличается тем, что в нём существенную роль играет теплообмен между капсулой и оболочкой. В ходе этого теплообмена температура капсулы меняется. Теплообмен может происходить путём теплоизлучения, конвекции и теплопроводности. Закон теплообмена определяется геометрией калориметра и его температурой  $T_k$ . При небольших изменениях температур и достаточно медленных процессах (как в настоящей задаче), потерями тепла за счёт теплоизлучения и конвекции можно пренебречь. Потери тепла за счёт теплообмена определяются размерами и конструкцией капсулы. В общем случае закон теплообмена между капсулой и оболочкой может быть описан соотношением

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = k(T_k - T_o),$$

где:  $T_o$  – температура оболочки,  
 $\partial Q/\partial t$  – поток тепла, теряемый капсулой,  
 $k$  – коэффициент теплопередачи.

Если теплоизлучение мало, то  $k$  можно считать постоянной величиной.

Рассмотрим процесс нагрева жидкости в калориметре. Будем предполагать, что калориметр теряет энергию только за счёт теплообмена с окружающей средой, имеющей постоянную температуру  $T_o$ . Массу и удельную теплоёмкость жидкости обозначим через  $m$  и  $c$ . Теплоёмкость самого калориметра и нагревателя обозначим через  $C$ .

Уравнение теплового баланса в процессе нагрева жидкости запишем в виде:

$$W dt = (C + cm) dT + k (T - T_o) dt \quad (1).$$

(вводимое в капсулу тепло идет на нагрев капсулы, исследуемого вещества и теплообмен с оболочкой). Здесь  $W$  – мощность нагревателя,  $t$  – время нагрева.

Уравнение (1) решается в два приёма. Сначала находим частное решение в виде константы:

$$T = T_o + \frac{W}{k}.$$

Это решение описывает равновесный температурный режим в жидкости:

$$\frac{dT}{dt} = 0.$$

Второй шаг – общее решение ищем в виде:

$$T = F(t) + T_o + \frac{W}{k}$$

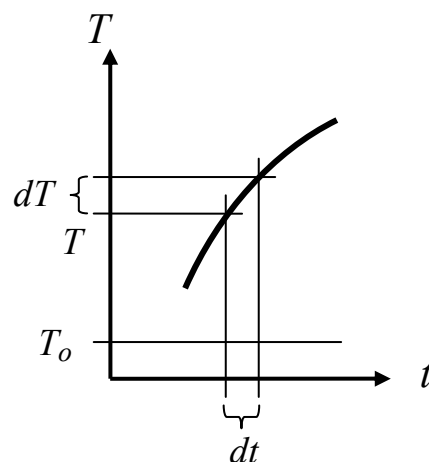


Рис. 2. Изменение температуры жидкости в процессе ее нагрева.

(2).

После подстановки (2) в (1) получаем:

$$kF + (C + cm) \frac{dF}{dt} = 0.$$

После разделения переменных  $F$  и  $t$  получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{dF}{F} = -\frac{k dt}{C + cm}.$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$F = A \exp\left(-\frac{kt}{C + cm}\right) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

где  $\tau$  – характерное время установления температуры (время релаксации).

Полное выражение для температуры:

$$T(t) = A \exp\left(-\frac{kt}{C + cm}\right) + T_0 + \frac{W}{k}.$$

Константу интегрирования  $A$  находим из начального условия  $T(t = 0) = T_0$ :

$A = -\frac{W}{k}$ . Отсюда следует, что

$$T(t) = T_0 + \frac{W}{k} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{kt}{C + cm}\right) \right] \quad (3).$$

Рассмотрим начальный этап нагрева жидкости, когда выполняется условие

$$\frac{kt}{C + cm} \ll 1 \quad (4).$$

Разложим в ряд выражение в скобках формулы (3). Ограничиваясь первым членом ряда, получим:

$$T(t) = T_0 + \frac{W t}{C + cm}.$$

То есть в начальной стадии нагрева зависимость  $T(t)$  можно считать линейной. Наклон графика  $tg\alpha$  – скорость нагрева жидкости – обозначим  $G$ :

$$G = \frac{dT}{dt} = \frac{W}{C + cm} \quad (5).$$

Рассмотрим процессы нагрева двух разных масс жидкости  $m_1$  и  $m_2$  (мощность нагревателя в обоих случаях одинакова). Уравнения (5) можно записать в виде:

$$\begin{cases} C + cm_1 = \frac{W}{G_1} \\ C + cm_2 = \frac{W}{G_2} \end{cases} \quad (6).$$

Из уравнений (6) следует выражение для теплоемкости жидкости

$$c = \frac{W \left( \frac{1}{G_1} - \frac{1}{G_2} \right)}{m_1 - m_2} \quad (7).$$

Используя условие (4) для упрощения вида температурной зависимости (3) мы пренебрегли и теплообменом. Так что в настоящей задаче мы будем использовать упрощенный диатермический метод. Изменение температуры нагреваемого образца небольшое: 3-5 градусов, потери тепла в таких условиях незначительные и мы их учтём как поправку к результату или как систематическую погрешность метода измерения.

### Описание установки.

Измерения проводятся с помощью калориметра (см. рис. 1). Калориметр состоит из металлического стакана с жидкостью – С, на который сверху надевается измерительный блок Б. В блоке укреплены нагреватель и термопара, соединенная с милливольтметром. Нагреватель питается от источника напряжения. Напряжение и ток нагревателя указаны на установке. Стакан с измерительным блоком вставляется в массивный медный цилиндр М, поддерживающий постоянную температуру воздуха вокруг стакана. Этим обеспечивается постоянство коэффициента теплоотдачи.

Измерение температуры проводится термопарой. Простейшей термопарой является цепь, состоящая из двух проводников из разных материалов, например, пара металлов: медь – константан. Работа выхода электронов в каждом из металлов различна, поэтому в месте соединения – спая возникает контактная разность потенциалов, величина которой зависит от температуры спая. При одинаковой температуре обоих спаев ток по такой цепи течь не будет: контактные разности потенциалов одинаковы по абсолютной величине и противоположны по знаку – они компенсируют друг друга. Но если нагреть один из спаев, то контактные разности потенциалов перестанут компенсировать друг друга и по цепи потечет ток: в цепи появилась термо-ЭДС (рис. 3). Зависимость напряжения от температуры (в небольшом диапазоне температур) можно считать пропорциональной разности температур спаев

$$U = S(T - T_0).$$

$S$  – коэффициент Зеебека (Т. Зеебек – немецкий физик, открыл в 1821 году эффект термоэлектричества).

Термопара измеряет разность температур между спаями, поэтому температуру одного из спаев поддерживать постоянной. На рисунке 4 представлен способ подключения дифференциальной термопары: один из спаев (обычно

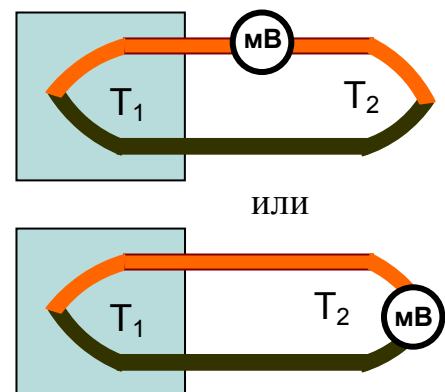


Рис. 3. Схема простейшей термопары.

холодный) поддерживается при постоянной температуре  $T_0$  в специальном контейнере (холодильнике). Дифференциальную термопару можно рассматривать как соединение двух термопар (медный контакт каждой из термопар подсоединен к вольтметру, а контакты из константана соединены между собой).

Основная проблема измерения температуры термопарой – малая величина термо-ЭДС: единицы и десятки мкВ/градус. Для того, чтобы увеличить значение измеряемого напряжения, в некоторых схемах соединяют последовательно несколько термопар. Ознакомьтесь с некоторыми характеристиками термопар можно в приложении 1.

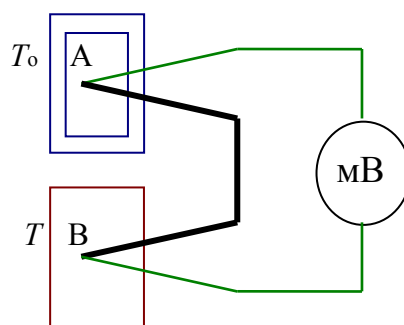


Рис. 4. Схема включения дифференциальной термопары.

### Порядок проведения эксперимента.

На технических весах взвесьте стакан-капсулу. Отмерьте мензуркой рекомендуемый объем воды (указан на установке, примерно 150–230 мл) комнатной температуры. Налейте воду в капсулу. Взвесьте капсулу с водой, рассчитайте массу воды. Термометром измерьте начальную температуру воды  $T_1$ .

Включите милливольтметр.

Стакан закрепите на измерительном блоке с помощью шпилек, входящих в пазы измерительного блока. Надо следить за тем, чтобы метки на крепёжных шпильках стакана и на корпусе измерительного блока совпадали. Это необходимо для сохранения процесса теплообмена внутри стакана. Стакан с измерительным блоком вставьте в термостатирующий цилиндр (см. рис. 1).

После того, как вся система собрана и через 2–4 минуты пришла в равновесное состояние (показания вольтметра не меняются), запишите показания милливольтметра  $U_1$ .

Включите нагреватель. Проверьте и запишите значения силы тока и напряжения на нагревателе. Спустя 3 – 4 минуты начинайте измерения напряжения на термопаре с шагом 0,5 минут. Нагреть систему на 3–4 градуса (до показаний милливольтметра 0,4 – 0,5 мВ, это займет примерно 10 – 15 минут). Выключите нагреватель. Продолжайте запись ещё примерно 15 минут с шагом 1 минута, пока показания милливольтметра не уменьшатся на 0,1 – 0,15 мВ. Конечное показание милливольтметра  $U_2$ . Выньте стакан с водой из термостата и термометром измерьте конечную температуру воды  $T_2$ .

Залейте новую массу воды  $m_2$  при комнатной температуре. Повторите опыт по предыдущей схеме.

### Обработка результатов.

По начальному и конечному показаниям вольтметра и значениям температуры оцените чувствительность термопары –  $R$ , сравните с данными, приведенными на установке.

$$R = \frac{T_2 - T_1}{U_2 - U_1}$$

Постройте графики зависимости показаний милливольтметра от времени для двух масс воды (на одном графике). Методом наименьших квадратов определите наклон **прямолинейного** участка графика при нагреве воды (участок АВ рис. 5). Рассчитайте скорость изменения температуры для каждой массы воды:

$$G = \frac{dT}{dt} = \frac{R dU}{dt} \frac{\text{град}}{\text{с}}.$$

Рассчитайте теплоёмкость жидкости по формуле (7). Оцените погрешность. Сравните значение полученной теплоёмкости с табличными значениями.

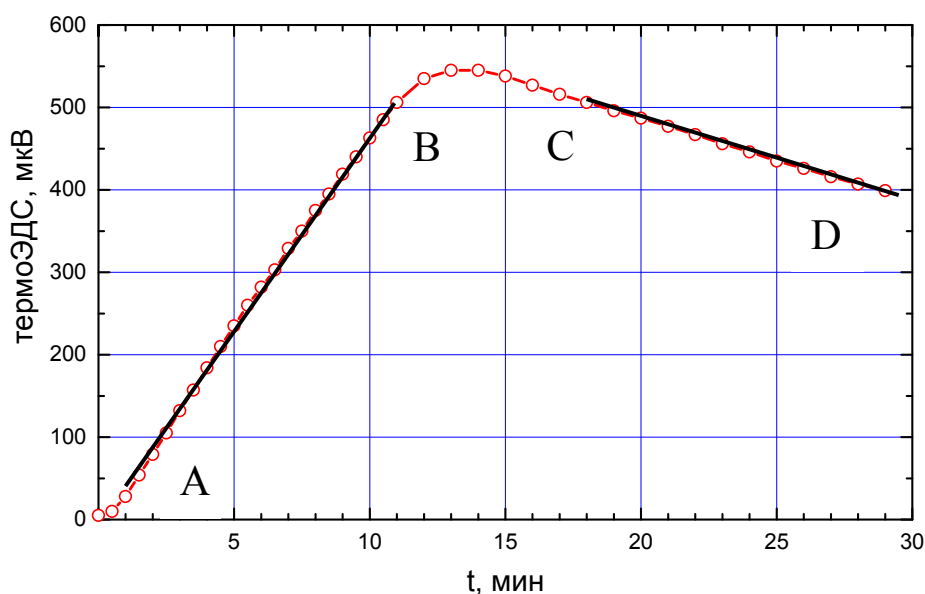


Рис. 5. Температурный ход при нагревании (участок АВ) и охлаждении (участок CD) жидкости.

При выводе формулы (7) предполагалось, что за время нагрева воды в нашем эксперименте (на 3 – 4 градуса) потери на теплопередачу пренебрежимо малы. Оценим, так ли это (то есть, оценим систематическую погрешность метода). Для этого запишем уравнение теплового баланса для двух разных масс воды в виде:

$$\begin{cases} W = k(T - T_0) + (C + cm_1) \frac{dT_1}{dt} \\ W = k(T - T_0) + (C + cm_2) \frac{dT_2}{dt} \end{cases}$$

Рассмотрим процесс охлаждения – тепло в систему не поступает:  $W = 0$ , (обратите внимание, что теперь  $G_i$  – скорость остывания – участок CD на рис. 5)



$$\begin{cases} -k(T - T_0) \frac{1}{G_1} = (C + cm_1) \\ -k(T - T_0) \frac{1}{G_2} = (C + cm_2) \end{cases} \quad (8).$$

Из уравнений (8) получаем, при условии, что изменения температур в обоих опытах равны:

$$-k(T - T_0) = \frac{c(m_1 - m_2)}{\left\{ \frac{1}{G_1} - \frac{1}{G_2} \right\}} = w_T \quad (9).$$

По формуле (9) можно рассчитать потери тепла на теплообмен при температуре  $T$ . При  $T = T_0$  теплообмена нет (нет потерь тепла  $w_o = 0$ ). Потери тепла на всем участке АВ можно оценить как  $(w_T + w_o)/2$ .

Рассчитайте по экспериментальным данным скорость остывания воды в калориметре (на линейном участке CD, для примерно одинакового перепада температур для разных масс воды). Рассчитайте поправку на потери тепла по формуле (9), где  $c$  - табличное значение теплоемкости жидкости. Сравните поправку с мощностью нагревателя.

Оцените коэффициент теплопередачи  $k$  из формулы (9). Теплоёмкость самого калориметра и нагревателя  $C$  выразите и оцените из формулы (5).

### Контрольные вопросы.

1. Что такое теплоёмкость вещества?
2. Какова размерность удельной и молярной теплоёмкости?
3. Какая теплоёмкость измеряется в данной работе  $c_p$  или  $c_v$ ?
4. Почему вся система для измерения заключена в термостат?
5. Почему корпус оболочки термостата сделан из меди, а не из стали?
6. Почему стакан калориметра выполнен из латуни или алюминия, а не из стекла или фарфора?

### Литература.

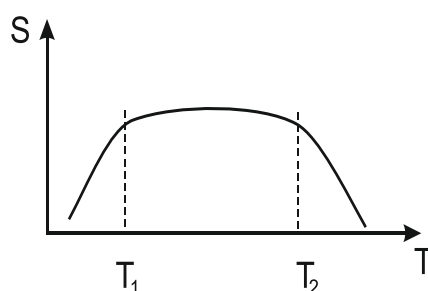
1. Булкин П.С. Попова И.И. Общий физический практикум. Молекулярная физика. Учебное Пособие. М. Изд-во Московского Ун-та 1988, с. 27-42.
2. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М. Высш. Шк. 1987. стр. 145-151, 289-300.
3. Радченко И.В. Молекулярная физика. М.: Наука, 1965.

## Приложение 1.

Некоторые характеристики термопар.

Для изготовления термопар чаще всего применяют медь, железо, платину, и некоторые сплавы: алюмель (95% Ni, остальное Al, Si, Mg), хромель (90% Ni, 10% Cr), платино-родий (90-70%Pt, 10-30% Rh), константан (примерно 60% Cu, 40% Ni, могут быть добавки Mg 1-2%), копель (56%Cu, 44%Ni)

Материал положительного электрода	Материал отрицательного электрода	Рабочий диапазон температур, °C	Чувствительность, мкВ/град
Железо <i>Fe</i>	Константан <i>Cu-Ni</i>	-200, +760	51-65
Хромель <i>Cr-Ni</i>	Алюмель <i>Ni-Al</i>	-200, +1300	35 - 42
Медь <i>Cu</i>	Константан <i>Cu-Ni</i>	-200, +400	40-60
Хромель <i>Cr-Ni</i>	Константан <i>Cu-Ni</i>	-200, +900	60-80
Платино-родий <i>Pt-Rh</i> (10-30% <i>Rh</i> )	Платина <i>Pt</i>	0, +1100-1800	5-14



В общем случае коэффициент Зеебека  $S$  зависит и от температур спаев. Вид зависимости коэффициента от температуры одного из спаев  $S(T)$  (второй спай имеет постоянную температуру) приведен на рисунке. Видно, что использование термопары целесообразно в диапазоне температур от  $T_1$  до  $T_2$ . При температурах вне этого диапазона погрешность измерений увеличивается, тем более, что измеряемая термо-ЭДС — величина малая, порядка единиц и десятков мкВ/градус.

## Приложение 2.

Теплоёмкость и плотность некоторых жидкостей.

вещество	$c_p$ , кДж/(кг·C)	$\rho$ , $10^3$ кг/м <sup>3</sup>
Ацетон	2,22	0,791
Бензин	2,09	0,68 – 0,72
Вода чистая 0 °C	4,218	0,99987
20 °C	4,182	0,99823
40 °C	4,178	0,99224
60 °C	4,184	0,98824
80 °C	4,196	0,97183
Глицерин	2,43	1,26
Ртуть	0,138	13,55
Спирт метиловый	2,47	0,792
Спирт этиловый	2,4	0,79

Теплоёмкость и теплопроводность некоторых твёрдых веществ.

вещество	$\rho$ , $10^3$ кг/м <sup>3</sup>	$c_p$ , кДж/(кг·C) при 20 °C	теплопроводность, коэффициент $\lambda$ , Вт/(м·град)
алюминий	2,7	0,88 – 0,93	237 (сплавы 120 – 180)
железо	7,88	0,44	74
латунь	8,4 – 8,7	0,38	86
медь	8,93	0,39	390
сталь	7,7 – 7,9	0,46	45
стекло	2,2 – 2,6	0,7 – 1,0	0,4 – 1,1
фарфор	2,2 – 2,5	0,8 - 1,5	1,0 – 1,2