

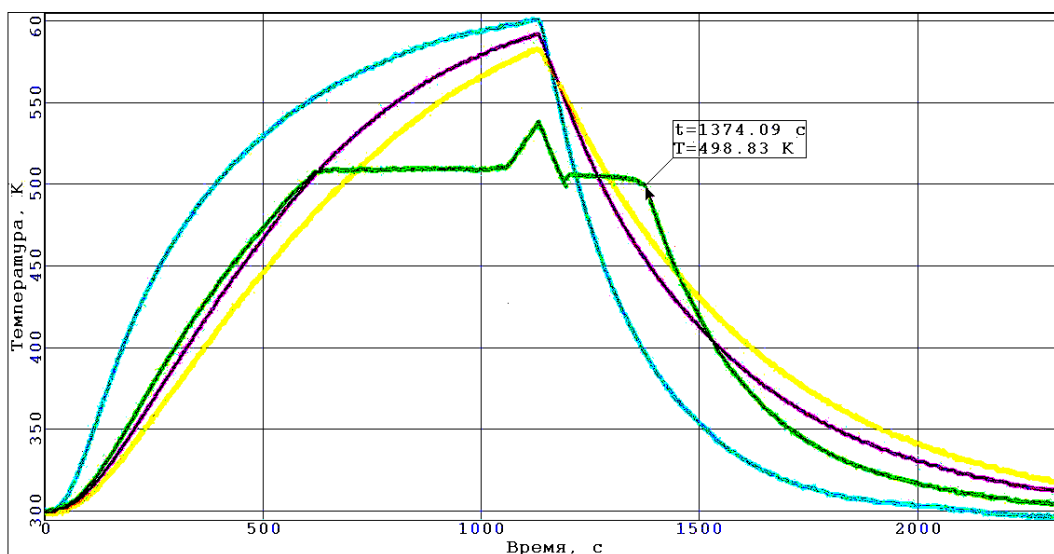


Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
**Физический факультет**  
*Кафедра общей физики*

Общий Физический практикум для школьников  
(молекулярная физика)

### Лабораторная работа 204 шк

## ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПО СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ



Москва 2017

### **Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения**

Лабораторная работа 204 шк (практикум «Молекулярная физика и термодинамика» для школьников). Учебное пособие / Составители: Киров С.А., Козлов А.В., Салецкий А.М., Харабадзе Д.Э., Ананьева Н.Г. – М.: ООП Физ. фак-та МГУ, 2017, 14 с.

Идея эксперимента: при охлаждении образцов из разных материалов в одинаковых условиях скорости их охлаждения обратно пропорциональны 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.

Пособие предназначено для школьников и школьных учителей. Излагаемый материал может быть использован для подготовки к выполнению задач общего физического практикума для студентов первого курса физического факультета МГУ. Поскольку задача предназначена для школьников 10 класса, расчет погрешностей измерений предложено провести по упрощенной схеме.

*Цель работы: ознакомление с основами теории теплоемкости и теплообмена на примере экспериментального определения теплоемкости твердых тел и теплоты кристаллизации.*

## Теория

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

**Внутренняя энергия** – 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.

**Элементарная механическая работа** сил давления

$$\delta A = p dV \quad (1)$$

– 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  $\delta U$  системы – теплообмен  $\delta Q$  (тепловое взаимодействие) и совершение системой работы  $\delta A$  (механическое взаимодействие):

$$dU = -\delta A + \delta Q. \quad (2)$$

**Теплота** (количество теплоты)  $\delta Q$  – это энергия в форме молекулярного движения, переданная без совершения работы.

**Теплоемкость** системы – отношение элементарного количества теплоты  $\delta Q$ , которое следует подвести к системе в определенном процессе, чтобы увеличить ее температуру на бесконечно малую величину  $dT$ , к этому изменению температуры (измеряется теплоемкость в Дж/град):

$$C_s = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (3)$$

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

$$c = \frac{\delta Q}{m dT} = \frac{1}{m} C_s. \quad (4)$$

где  $m$  – масса вещества.

В физике наиболее часто используется теплоемкость одного моля вещества (в дальнейшем записывается большой буквой  $C$  без индекса):

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{1}{\nu} C_s = M c, \quad (5)$$

где  $\nu$  – число молей вещества,  $M$  – молярная масса.

Теплоемкость зависит не только от вещества, но и от процесса, при кото-

ром 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, их взаимодействии и энергии взаимодействия атомов в молекулах.

**Теплоемкость твердых тел.** Поскольку коэффициент теплового расширения твердых тел весьма мал, то можно считать, что для веществ в твердом состоянии теплоемкость при постоянном давлении  $C_p \approx C_V$ .

**Закон Дюлонга и Пти.** Дюлонг и Пти опытным путем в 1819 году получили и сформулировали следующее правило: произведение удельной теплоемкости химического элемента на его атомную массу для всех элементов в кристаллическом состоянии одинаково и близко к 6 кал/(моль·К) – примерно 25 (Дж/моль·К). Согласно этому молярная теплоемкость твердых тел близка к  $3R$ :

$$C = 3R, \quad (6)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Как показали дальнейшие исследования, этот закон дает хорошее соответствие с экспериментом для многих веществ в кристаллическом состоянии, но только при температурах выше определенного значения – Дебаевской температуры ( $T > T_D$ ), которая имеет свою величину для каждого вещества. Дюлонг и Пти проводили исследования примерно при комнатной температуре (15 °С – 100 °С).

Последовательная теория теплоемкости твердых тел возможна только в рамках квантовой теории (модели Эйнштейна и Дебая).

### 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 некоторых 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 цен-

Значения молярной теплоемкости некоторых веществ при комнатной температуре:

| Элемент         | $C$ , Дж/(К·моль) |
|-----------------|-------------------|
| Алюминий        | 25,7              |
| Железо          | 26,8              |
| Золото          | 26,6              |
| Медь            | 24,7              |
| Олово           | 27,8              |
| Платина         | 26,3              |
| Серебро         | 25,7              |
| Йод             | 27,6              |
| Кремний         | 19,4              |
| Бор             | 10,5              |
| Углерод (Алмаз) | 5,7               |

Для алмаза, бора и кремния получается большое отклонение от закона Дюлонга и Пти, следовательно, комнатная температура для них не является достаточно высокой. Молярная теплоемкость алмаза приближается к 25 Дж/(К·моль) при температуре большей 1000°С.

тры 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.

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

Охлаждение образцов обусловлено тремя механизмами теплопередачи – теплопроводностью окружающей среды, конвекцией и излучением (более подробно об этих механизмах можно прочитать в задаче 238). Для первых двух процессов с хорошей точностью можно считать, что тепловой поток от нагретого тела ( $J = \Delta Q / \Delta t$ ) пропорционален разности между температурой поверхности образца  $T$  и температурой окружающей среды  $T_0$  (закон Ньютона):

$$J = \alpha(T - T_0). \quad (7)$$

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

Если не учитывать излучение и считать, что теплоемкость и коэффициент теплопередачи постоянны, а окружающая среда бесконечна и однородна, уравнение теплового баланса для охлаждения образца будет иметь вид

$$\delta Q = -J dt \quad (8)$$

$$\text{или } cm dT = -\alpha(T - T_0) dt. \quad (9)$$

Его решение – зависимость температуры от времени при охлаждении тела будет спадать по экспоненте:

$$T(t) = (T_1 - T_0)e^{-t/\tau} + T_0, \quad (10)$$

где  $T_1$  – начальная температура,

$\tau = \alpha / mc$  – время тепловой релаксации, (11)  
 $c$  – удельная теплоемкость тела,  
 $m$  – его масса.

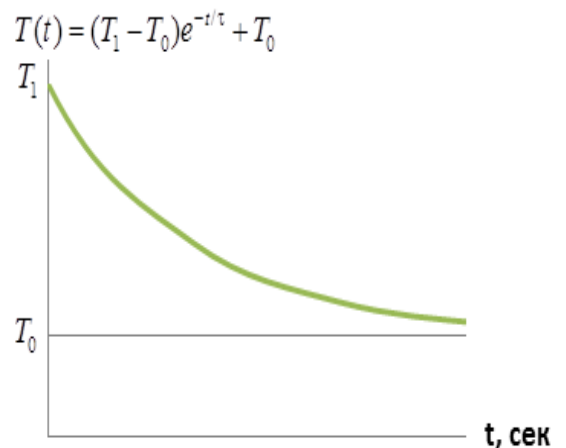


Рис.1. Зависимость температуры от времени при охлаждении образца

Метод определения теплоемкости в данной задаче основан на измерении скорости охлаждения измеряемого и эталонного образцов в некоторой температурной точке.

При одинаковых температурах образцов  $T$  тепловой поток (7) от них 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

$$c_X = c_{\text{э}} \frac{m_{\text{э}}}{m_X} \left( \frac{dT}{dt} \right)_{\text{э}} / \left( \frac{dT}{dt} \right)_X. \quad (12)$$

Коэффициенты теплопередачи  $\alpha(T)$  могут зависеть от температуры, но для всех образцов предполагаются одинаковыми при одинаковой температуре и поэтому не влияют на результат. В данном методе требуется графически определить тангенс угла наклона касательных к термограммам разных образцов при одинаковых температурах.

Если 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

$$c = c_X + \frac{m_K}{m} (c_X - c_K), \quad (13)$$

где  $m$  – 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.2). 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:

$$Q = J(T_{кр}) (t_2 - t_1). \quad (14)$$

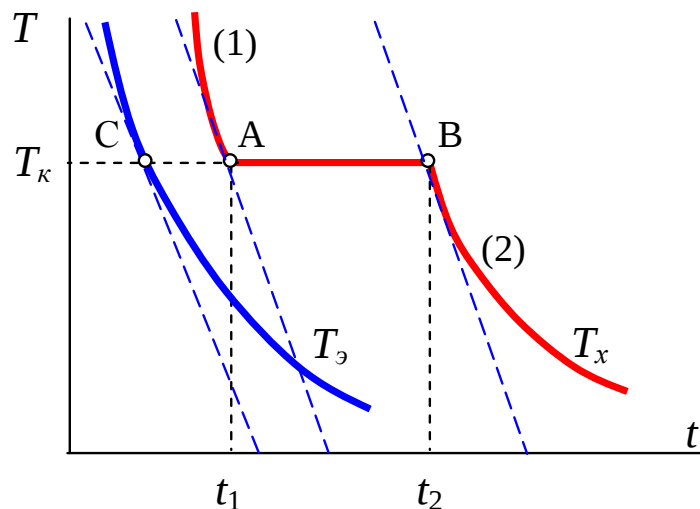


Рис.2. Термограммы охлаждения эталонного ( $T_{\text{э}}$ ) образца и измеряемого ( $T_x$ ) образца при наличии участка кристаллизации АВ.

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

Величину теплового потока  $J$  при температуре  $T_{KP}$  можно найти, поскольку он равен потоку от эталонного образца, взятого при той же температуре  $T = T_{KP}$ , (т.е. в точке С на рис.2), и согласно (9) он равен

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

Отсюда для удельной теплоты кристаллизации получаем

$$q = \frac{Q}{m} = \frac{c_{\vartheta} m_{\vartheta}}{m} \left( \frac{dT_{\vartheta}}{dt} \right)_{T_{KP}} \cdot (t_2 - t_1). \quad (15)$$

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

## Эксперимент

### Экспериментальная установка

Внешний вид экспериментальной установки показан на *рис.3*. Она состоит из электрической печи (1), блока сопряжения термопар с персональным компьютером (2) и персонального компьютера (показан только монитор (3), клавиатура и мышь). Для измерения температуры используются термопары хромель-алюмель (с принципом измерения температуры термопарой можно ознакомиться в задаче 238).



*Рис.3. Общий вид экспериментальной установки*

Электрическая печь (рис.4) 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 откидной 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 каждой установке разные и указаны в окне рабочей программы на экране монитора. Управление электрической печью осуществляется ручкой таймера (7).

К образцам прикреплены термопары, провода от которых выведены наружу с задней стороны печи и присоединены к блоку сопряжения с компьютером.

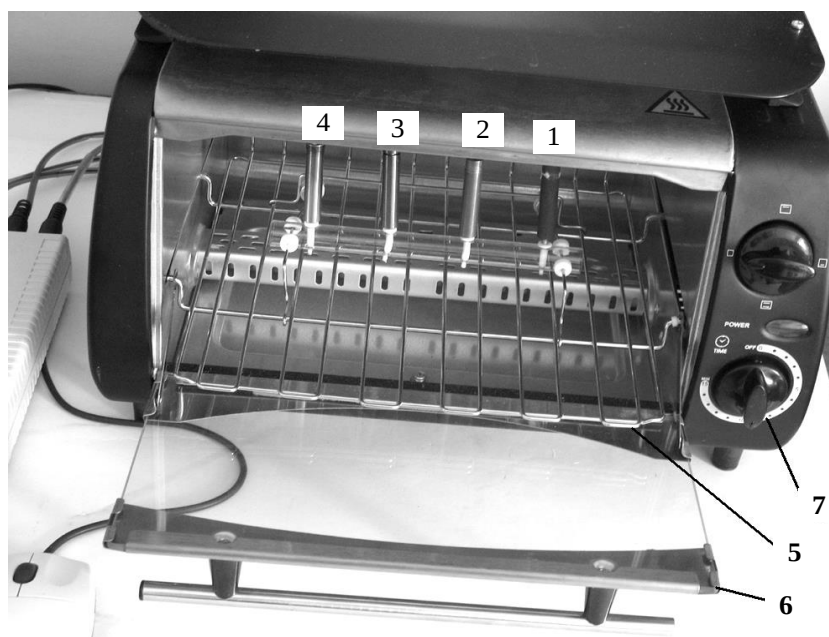


Рис.4. Электрическая печь с образцами

### Описание работы программы

В режиме регистрации термограмм основное поле окна экрана занято координатной сеткой: температура (Кельвины) – время (секунды) (рис.5). Вверху находятся кнопки меню для выбора режима работы.

В левой части рабочего поля программы теми же цветами обозначены 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 изменять вручную, 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.

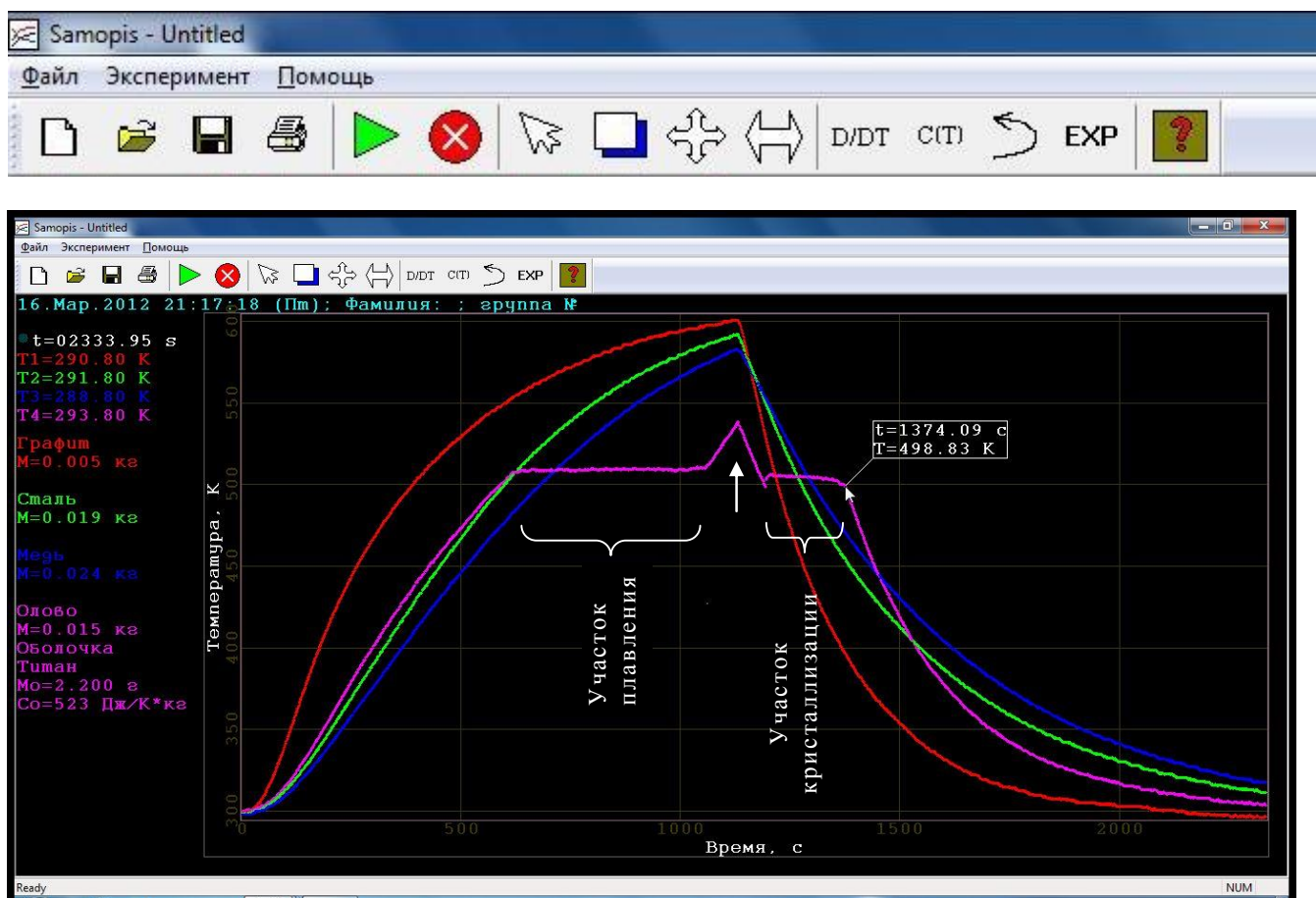


Рис.5 Основное окно программы и термограммы за полный цикл измерений (около 40 минут). Стрелка – момент выключения нагрева печи. Сверху – увеличенное меню с кнопками управления.

## Проведение эксперимента

### Подготовка к работе

1. Включить монитор (нажать на кнопку в правом нижнем углу монитора). Если монитор находится в "спящем" режиме (кнопка мигает), нажимать на нее не нужно.

2. Включить системный блок, нажав на кнопку, находящуюся в его передней панели.

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

После загрузки операционной системы запустить программу "Lab210": нужно дважды щелкнуть левой клавишей "мыши" по "иконке" данной программы на рабочем столе.



После запуска программы на экране появляется диалоговое окно, в котором надо выбрать вариант «Начать новый эксперимент», далее в окне с двумя текстовыми полями ввести свою фамилию и класс. После подтверждения введенных данных кнопкой ОК на экране появляется основное окно программы (рис.5).

### ***Начало работы***

Запустить режим регистрации данных, нажав зеленую кнопку  в меню программы.

Закрыть 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.

Далее нужно, *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.

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

Конец нагрева определяется условием, чтобы олово полностью расплавилось и температура контейнера с оловом немного, на 10...15 К, превысила температуру плавления. После этого печь нужно сразу выключить поворотом ручки таймера против часовой стрелки до упора на нуль. После выключения печи нужно ее сразу полностью открыть, потянув за ручку на дверке (до перехода ее в горизонтальное положение). Необходимый момент выключения определяется по виду термограммы – когда термограмма образца с оловом после окончания горизонтального участка плавления поднимется на 10...15 К.

**! 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. Примерный вид термограмм показан на *рис.5*. После достижения конечной температуры, при которой образец с меньшей температурой достигнет температуры порядка 320 К, выключить процедуру записи данных, нажав красную кнопку меню .

### ***Запись результатов эксперимента***

Записать номер установки и данные измеряемых образцов, показанные 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.

Определить тангенс угла наклона касательной к термограммам можно численным дифференцированием. А можно это сделать графически, или приближенно, выбрав небольшую область изменения температур в окрестности  $T_i$  (*рис. 6а*).

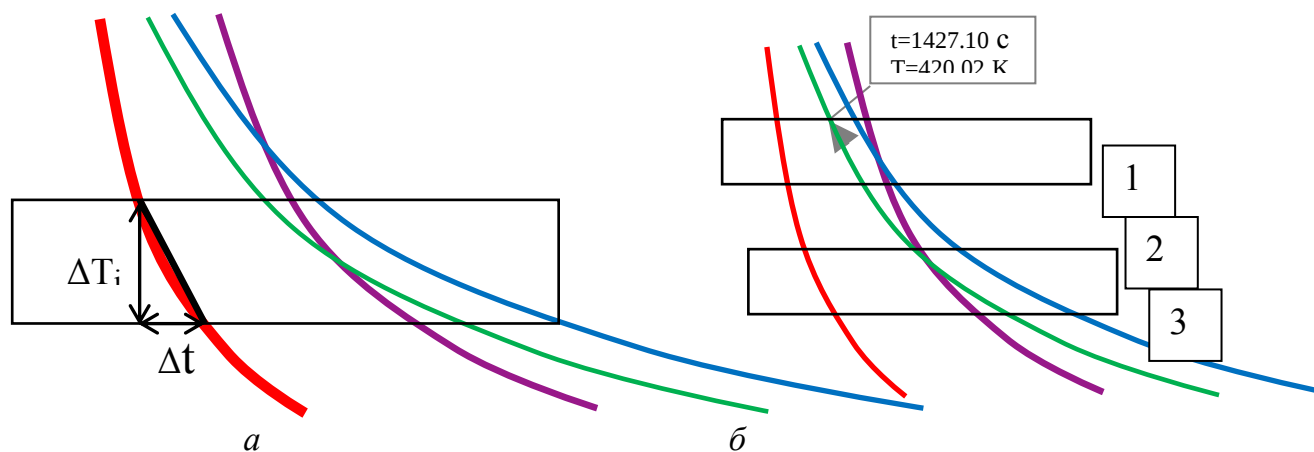


Рис.6. Определение угла наклона термограммы образца.

1. Нажать в меню кнопку режима выделения  и выделить курсором мыши **область охлаждения** для разницы температур 20 – 30 К (в районе 450 К или для температуры, указанной преподавателем), как показано рамкой 1 на рис.6б. Подводя курсор последовательно к точкам пересечения термограмм с верхней границей рамки, снять показания времени, когда каждый образец достигает фиксированной температуры (заданной верхней границей рамки) и значение этой температуры. Записать в таблицу 1 (в таблицу занесены для примера некоторые температуры – запишите температуру верхней границы Вашей рамки).

Для измерения использовать привязанную к курсору табличку с его текущими координатами (рис.6б). Для точной установки курсора в нужную точку графика можно выбрать оптимальный увеличенный масштаб осей координат. Провести аналогичные измерения времени для нижней границы рамки. Записать измерения в ту же таблицу.

2. Выделить курсором мыши **область охлаждения** для разницы температур 20 – 30 К (в районе 400 К), как показано рамкой 3 на рис.6б. Провести измерения, аналогичные п.1.

Таблица 1. Время фиксированной температуры для каждого образца.

| N | $T_N$ , К | $t$ , сек   |            |           |            |
|---|-----------|-------------|------------|-----------|------------|
|   |           | № 1, Графит | № 2, Сталь | № 3, Медь | № 4, Олово |
| 1 | 440       |             |            |           |            |
| 2 | 420       |             |            |           |            |
| 3 | 400       |             |            |           |            |
| 4 | 380       |             |            |           |            |

3. Измерить длительность процесса кристаллизации, т.е. горизонтального участка термограммы охлаждения образца с оловом. Для этого установить курсор на начало и затем на конец этого интервала и найти разность  $t_2 - t_1$ . Если границы этого интервала не очень четкие или искажены имеющимся участком переохлаждения, то установить границу по точке пересечения экстраполированных прилегающих участков термограмм, как показано пунктиром на рис.7.

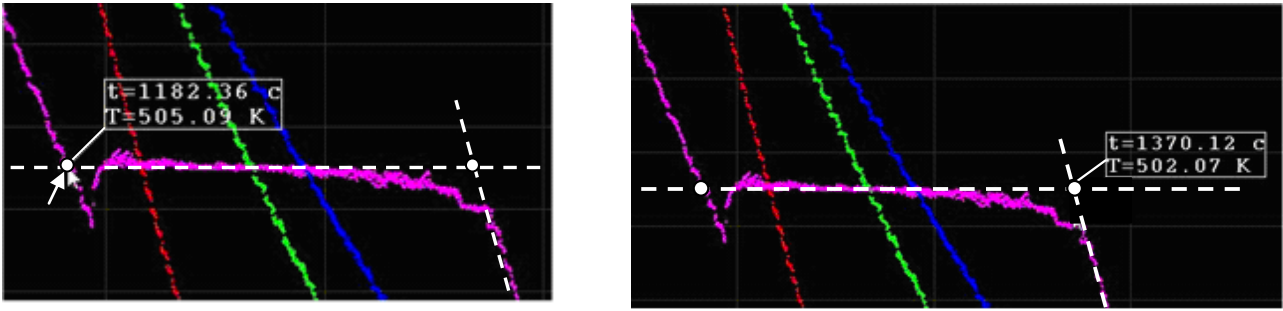
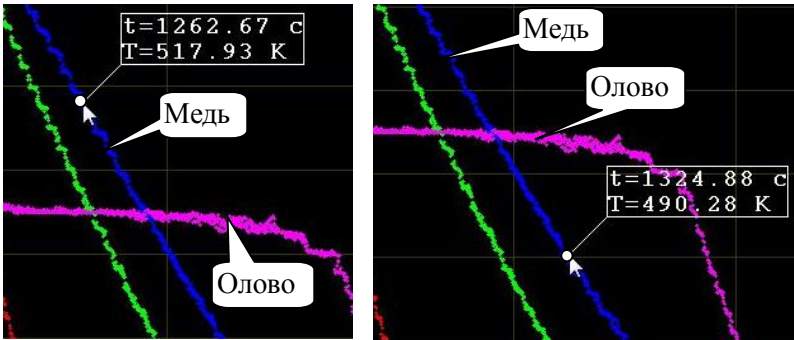


Рис.7. Измерение длительности участка кристаллизации. Слева стрелка показывает начало метастабильного участка переохлажденного жидкого олова.

4. Измерить тангенс наклона кривой охлаждения медного образца при температуре кристаллизации олова можно по графику термограмм. Для этого с помощью курсора нужно измерить координаты термограммы меди в окрестности температуры кристаллизации при температурах  $505 \pm 10 \dots 15$  К (рис.8).
5. По указанию преподавателя распечатать полученные графики с термограммами и включить их в отчет по задаче.



*Рис.8. Измерение тангенса наклона термограммы меди около температуры плавления олова.*

## Обработка результатов

### Расчет теплоемкостей

1. Рассчитать углы наклона кривых охлаждения  $\Delta T/\Delta t \approx dT/dt$  в зависимости от температуры для трех областей (рис.6б), записать в таблицу 2:

$$\Delta T_i = \Delta T_N - \Delta T_{N+I}; \Delta t_i = \Delta t_N - \Delta t_{N+I}$$

Таблица 2. Расчет скорости охлаждения и теплоемкости образцов.  
Средняя температура интервала  $T_i = (T_N + T_{N+1})/2$ .

[illegible]

2. Рассчитать по формуле (12) удельные теплоемкости материалов трех образцов 1, 2 и 4, использовать в качестве эталона образец меди (3). При нахождении теплоемкости олова учесть теплоемкость контейнера согласно (13). Затем найти молярные теплоемкости, записать в таблицу 2.

При расчете можно взять средние значения теплоемкости меди и материалов контейнеров Al и Ti, приведенные в приложении. Но для увеличения точности результата можно учесть их собственные зависимости от температуры, которые в используемом интервале близки к линейным. Соответствующие расчетные формулы также приведены в приложении. Как видно из них, в интервале 100 К теплоемкости могут отличаться от средних значений на 1,3% для меди и на 2,2% – для алюминия и титана.

3. Расчет погрешностей измерений можно провести по упрощенной схеме. Для этого воспользуемся следующими правилами:

- при сложении (вычитании) двух величин, известных с погрешностями, абсолютная погрешность суммы равна:  $\sigma_{A+B} = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2}$ .
- При умножении (делении) двух величин, известных с погрешностями, относительная погрешность произведения равна:  $\varepsilon_{A*B} = \sqrt{\varepsilon_A^2 + \varepsilon_B^2}$ .  
(Относительная погрешность:  $\varepsilon_A = \sigma_A/A$ )

Учитывая, что приборная погрешность измерения температуры  $\sigma_T = 2$  К, а времени  $\sigma_t = 5$  сек, оценить погрешность скорости остывания образцов:

$$\sigma_{\Delta T} = \sigma_T \sqrt{2};$$

$$\sigma_{\Delta t} = \sigma_t \sqrt{2};$$

$$\varepsilon_{\Delta T/\Delta t} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Delta T}}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta t}}{\Delta t}\right)^2}.$$

Оценить относительную (потом и абсолютную) погрешность теплоемкости образцов:

$$\varepsilon_c = \sqrt{\varepsilon_{(\Delta T/\Delta t)_3}^2 + \varepsilon_{(\Delta T/\Delta t)_X}^2}.$$

### ***Расчет удельной теплоты кристаллизации***

4. Рассчитать по формуле (15) удельную теплоту плавления. Оценить погрешность теплоты плавления аналогично пункту 3.

Далее в работе должны содержаться:

**Итоги работы:** полученные результаты с погрешностями.

**Выводы:** сравните полученные вами результаты с законом Дюлонга и Пти и со справочными данными и проанализируйте свой результат.

### Контрольные вопросы

1. Первое начало термодинамики.
2. Что такое удельная и молярная теплоемкость вещества?
3. Теплота кристаллизации и метод ее измерения.
4. Виды теплопередачи и их особенности.

### Приложение. Справочные данные

Средние теплоемкости в диапазоне температур 300...500 К (кДж/(кг·К)).

| Медь | Титан | Алюминий |
|------|-------|----------|
| 405  | 543   | 927      |

Аппроксимации температурных зависимостей теплоемкости меди, алюминия и титана в диапазоне 300...500 К (температура в кельвинах):

Cu:  $c = 0,100 T + 360$  кДж/(кг К)

Al:  $c = 0,442 T + 771$  кДж/(кг К)

Ti:  $c = 0,242 T + 457$  кДж/(кг К)