

Лабораторная работа №3(А)

Определение удельной теплоты плавления и изменения энтропии при кристаллизации олова

Цель работы: экспериментальное определение удельной теплоты плавления и вычисление изменения энтропии в процессе кристаллизации олова.

Описание установки и вывод расчётных формул

В экспериментальной установке исследование олова помещено в стальную ампулу 2 (рис.1). Ампулу с оловом можно опустить в электрическую печь 1, либо – для охлаждения олова – поднять ампулу вверх. Положение ампулы фиксируется с помощью стопорного винта 7. Электрическое питание печи включается тумблером 10. Внутри ампулы находится металлическая трубка-чехол с дифференциальной хромель-копелевой термопарой, горячий спай которой 3 расположен в ампуле, а холодный спай 4 — на воздухе. Концы термопары через гнезда и медные провода соединены с милливольтметром 5, измеряющим возникающую термоэдс. Электрическая печь находится в модуле экспериментального стенда.

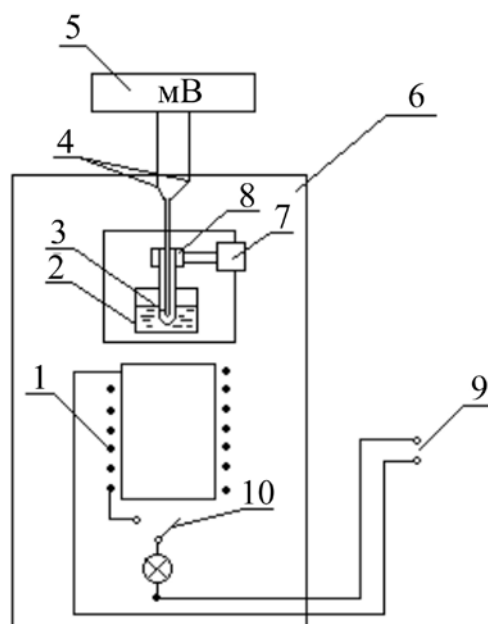


Рис. 1

Простейшей моделью квазистатического охлаждения тела является охлаждение в среде с постоянной температурой $T_{\text{ср}}$. Если процесс охлаждения происходит достаточно медленно, температуру всех точек тела в каждый момент времени можно считать одинаковой. Такой процесс охлаждения состоит из непрерывно следующих друг за другом равновесных состояний и, следовательно, является квазистатическим обратимым процессом.

Применим закон сохранения энергии к квазистатическому процессу охлаждения твердого олова в ампуле после кристаллизации:

$$(C_0 m_0 + C_A m_A) dT + \alpha F (T - T_{\text{ср}}) d\tau = 0, \quad (1)$$

где: $(C_0 m_0 + C_A m_A) dT$ — тепло, отданное ампулой с оловом при их охлаждении за время $d\tau$;
 $\alpha F (T - T_{\text{ср}}) d\tau$ — тепло, полученное окружающей средой через поверхность ампулы F за время $d\tau$;

C_0, C_A — удельная теплоёмкость олова и материала ампулы $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$;
 m_0, m_A — масса олова и ампулы, [кг];

T — температура твёрдого олова, [°C];
 $T_{\text{ср}}$ — температура окружающей среды, [°C];
 α — коэффициент теплоотдачи с поверхности ампулы в окружающую среду,
 $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right]$ (эта величина считается постоянной).

Применяя закон сохранения энергии к процессу кристаллизации олова, можно получить уравнение

$$\lambda_{\text{к}} m_{\text{о}} + \alpha F (T_{\text{к}} - T_{\text{ср}}) \Delta \tau_{\text{к}} = 0, \quad (2)$$

где: $\lambda_{\text{к}} m_{\text{о}}$ — тепло, отданное оловом при его кристаллизации за время этого процесса $\Delta \tau_{\text{к}}$;
 $\alpha F (T_{\text{к}} - T_{\text{ср}}) \Delta \tau_{\text{к}}$ — тепло, полученное окружающей средой через поверхность ампулы за время кристаллизации;
 $T_{\text{к}}$ — температура кристаллизации олова.
 Из формул (1) и (2) следует:

$$\lambda_{\text{к}} = (c_{\text{о}} m_{\text{о}} + c_{\text{А}} m_{\text{А}}) \frac{\Delta \tau_{\text{к}} (T_{\text{к}} - T_{\text{ср}})}{m_{\text{о}} (T - T_{\text{ср}})} \cdot \left| \frac{dT}{d\tau} \right|. \quad (3)$$

Вычислим изменение энтропии олова в процессе его кристаллизации при неизменной температуре $T = T_{\text{к}} = \text{const.}$:

$$\Delta S = \frac{1}{T_{\text{к}}} \int_1^2 dQ = \frac{\Delta Q}{T_{\text{к}}} = \frac{\lambda_{\text{к}} m_{\text{о}}}{T_{\text{к}}}. \quad (4)$$

Следовательно, для определения удельной теплоты кристаллизации $\lambda_{\text{к}}$ олова и изменения его энтропии ΔS в этом процессе необходимо измерить $T_{\text{к}}$, $\Delta \tau_{\text{к}}$ и вычислить производную $\frac{dT}{d\tau}$ функции $T = f(\tau)$ в произвольной точке, соответствующей температуре T твердого олова в процессе его охлаждения. Производная $\frac{dT}{d\tau}$ находится из графика (рис. 2), построенного по результатам эксперимента (кривая охлаждения – область III).

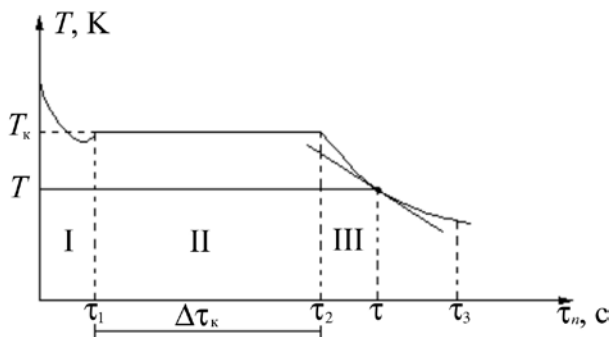


Рис. 2

Порядок выполнения работы

1. Отвернуть винт 7 ползуна 8 и аккуратно опустить ампулу 2 в печь 1 (рис.1).
2. Включить электропитание стенда.
3. Включить милливольтметр 5 и нагреватель печи (тумблером 10).

4. Проследить в течение 10 – 15 минут за тем, чтобы олово, находящееся в ампуле, расплавилось. Процесс плавления олова происходит при постоянной температуре — температуре плавления. При этом показания милливольтметра практически не изменяются. Окончание процесса плавления можно определить как момент времени, после которого показания милливольтметра начинают возрастать.
5. Через 1 – 2 минуты после завершения процесса плавления олова, отключить электрический нагреватель печи (тумблером 10). Отвернуть винт 7 ползуна 8 и поднять ампулу с оловом 2 из печи 1. Зафиксировать положение ампулы тем же винтом.
6. Включить секундомер и через каждые 15 – 20 секунд снимать показания милливольтметра, фиксирующего термоэдс, пропорциональную разности температур олова и окружающей среды $Q = T - T_{\text{ср}}$. Измерения продолжать до тех пор, пока не будут пройдены три области процесса охлаждения (рис. 2):
 - область I — область полного расплава олова;
 - область II — область кристаллизации;
 - область III — область охлаждения твердого олова.
7. Получив 30 – 40 экспериментальных точек, выключить питание стенда и милливольтметр.

Данные установки и таблица результатов измерений

Масса олова $m_o = (50 \pm 1)$ грамм

Масса стальной ампулы $m_A = (52 \pm 1)$ грамм

Удельная теплоемкость олова $C_o = 0.23 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$

Удельная теплоемкость стали $C_A = 0.46 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$

№ п/п	$\tau, \text{с}$	$\Delta \varepsilon_i, \text{мВ}$	$\varepsilon_i = \varepsilon_0 + \Delta \varepsilon_i, \text{мВ}$	$T, ^\circ\text{C}$
1				
2				
...				

Обработка результатов измерений

Метод I

1. Определить по лабораторному термометру температуру окружающей среды. По градуировочному графику хромель-копелевой термопары определить соответствующее этой температуре значение термоэдс ε_0 .
2. Прибавляя к каждому измеренному значению термоэдс $\Delta \varepsilon_i$ значение ε_0 , определить по градуировочному графику температуру олова T_i в процессе охлаждения в соответствующие моменты времени.
3. По данным измерения построить график зависимости температуры олова T от времени τ . Определить температуру и время кристаллизации олова — T_k и $\Delta \tau_k$.
4. В области охлаждения твердого олова III выбрать произвольную точку (T, τ) на графике $T = f(\tau)$ и провести в этой точке касательную к графику.
5. В выбранной точке определить $\frac{dT}{d\tau}$. Подставив значение $\frac{dT}{d\tau}$ и соответствующую температуру T в формулу (3), вычислить удельную теплоту кристаллизации олова λ_k .
6. Воспользовавшись формулой (4), рассчитать изменение энтропии при кристаллизации олова.

7. Оценить погрешность измерения удельной теплоты кристаллизации олова. Результат измерения представить в стандартном виде.

$$\lambda = \bar{\lambda} \pm \Delta\lambda, [\text{Дж/кг}].$$

Метод II

В этом методе при расчете удельной теплоты кристаллизации олова λ_{κ} также используется выражение (3). Но в этом случае не придется графически определять темп охлаждения твердого олова $-\frac{dT}{d\tau}$.

Как следует из уравнения (1)

$$\frac{dT}{d\tau(T - T_{cp})} = -\frac{B}{A}. \quad (5)$$

здесь $A = (c_o m_o + c_A m_A)$ – известная константа, а $B = 2F$ – неизвестная «постоянная установки».

Теперь формулу (3) можно представить так:

$$\lambda_{\kappa} = (c_o m_o + c_A m_A) \frac{\Delta\tau_{\kappa}(T_{\kappa} - T_{cp})}{m_o} \frac{B}{A}. \quad (6)$$

Для отыскания отношения (B/A) , проинтегрируем уравнение (5), разделив предварительно переменные:

$$\int_{T_{\kappa}}^T \frac{dT}{T - T_{cp}} = -\frac{B}{A} \int_0^{\tau_{охл}} d\tau$$

$$\ln \frac{T - T_{cp}}{T_{\kappa} - T_{cp}} = -\frac{B}{A} \tau_{охл}. \quad (7)$$

Согласно этому результату, температура твердого олова T в процессе его охлаждения падает от температуры кристаллизации T_{κ} до температуры окружающей среды T_{cp} по экспоненциальному закону:

$$T = T_{cp} + (T_{\kappa} - T_{cp}) e^{-\frac{B}{A} \tau_{охл}}.$$

Линейный график функции (7) в полулогарифмических координатах приведен на рис. 3:

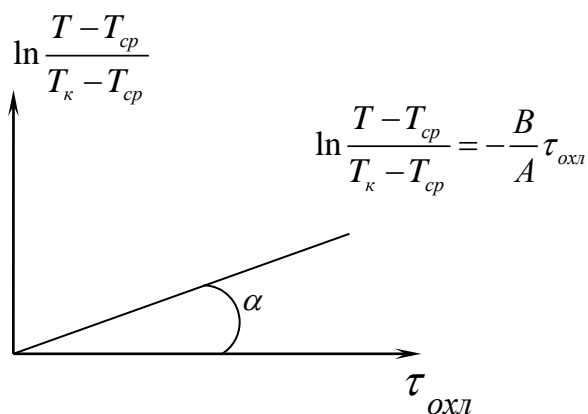


Рис. 3

Теперь искомое соотношение констант (B/A) легко отыскать как угловой коэффициент прямой рис. 3.

$$\frac{B}{A} = \operatorname{tg} \alpha .$$

Обрабатывая экспериментальные данные по методу II, нужно вначале руководствоваться пунктами 1 – 3 метода I. Далее:

4. Заполнить таблицу 2

Таблица 2

τ_{ohl}, c	$T - T_{cp}, ^\circ C$	$\ln \frac{T_k - T_{cp}}{T - T_{cp}}$	Примечание
			Отсчет времени охлаждения ($\tau_{ohl} = 0$) начать с момента завершения процесса кристаллизации олова

5. Построить на миллиметровке график зависимости

$$\ln \frac{T_k - T_{cp}}{T - T_{cp}} = \frac{B}{A} \tau_{ohl}$$

6. Определить тангенс угла наклона графика к оси времени

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{B}{A} = \frac{\ln \frac{T_k - T_{cp}}{T - T_{cp}}}{\tau_{ohl}} = \left| \frac{dT}{d\tau} \right| \frac{1}{(T - T_{cp})} .$$

7. Вычислить удельную теплоту кристаллизации олова (6):

$$\lambda_k = (c_o m_o + c_A m_A) \frac{\Delta \tau_k (T_k - T_{cp})}{m} \cdot \frac{B}{A} .$$

8. Рассчитать изменение энтропии олова в процессе кристаллизации и оценить погрешность измерений λ_k , руководствуясь п.п. 6 и 7 метода I.