

用混合量热法测定冰的熔解热

2013599 田佳业

目的要求

1. 正确使用量热器，熟练使用温度计；
2. 用混合量热法测定冰的熔解热；
3. 进行实验安排和参量选取；
4. 学会一种粗略修正散热的方法——抵偿法。

引言

物质从固相转变为液相的相变过程称为熔解。一定压强下晶体开始熔解时的温度称为该晶体在此压强下的熔点。对于晶体而言，熔解是组成物质的粒子由规则排列向不规则排列的过程，破坏晶体的点阵结构需要能量，因此，晶体在熔解过程中虽吸收能量，但其温度却保持不变。1kg物质的某种晶体熔解成为同温度的液体所吸收的能量，叫做该晶体的熔解潜热。单位： $J \cdot kg^{-1}$

本实验用混合量热法测定冰的熔解热。其基本做法如下：把待测系统 A 与某已知热容的系统 B 相混合，并设法使其成为一个与外界无热量交换的孤立系统。这样 A（或 B）所放出的热量将全部为 B（或 A）所吸收，因而满足热平衡方程：

$$Q_{\text{放}} = Q_{\text{吸}}$$

已知热容的系统在实验过程中所传递的热量 Q 是可以由其温度的改变 $\Delta\theta$ 及其热容计算出来的：

$$Q = C_s \Delta\theta$$

于是，待测系统在实验过程中所传递的热量即可求得。冰的熔解热也就可以据此测定。

由上所述，保持实验系统为孤立系统是混合量热法所要求的基本实验条件。为此，整个实验在量热器内进行，同时要求实验者本人在测量方法及实验操作等方面去设法保证。当实验过程中系统与外界的热量交换不能忽略时，就必须作一定的散热修正。

原理

质量 M 、温度 θ'_0 的冰块与质量 m 、温度 θ_1 的水相混合，冰全部熔解为水后，测得平衡温度为 θ_2 。假定量热器内筒与搅拌器的质量分别为 m_1 、 m_2 ，其比热容分别为 c_1 和 c_2 ；水及冰的比热容分别为 c 和 c_i （在 $-40^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 范围内， $c_i = 1.8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）；冰的熔点为 θ_0 。则由热平衡方程可得：

$$c_i M (\theta_0 - \theta'_0) + ML + cM (\theta_2 - \theta_0) = (cm + c_1 m_1 + c_2 m_2) (\theta_1 - \theta_2)$$

本实验条件下，冰的熔点可认为是 0°C ，也可选取冰块的温度 $\theta'_0 = 0^\circ\text{C}$ 。于是，冰的熔解热可由下式求出：

$$L = \frac{1}{M} (cm + c_1 m_1 + c_2 m_2) (\theta_1 - \theta_2) - c\theta_2$$

由于量热器的绝热条件并不十分完善，实际实验系统并非严格的孤立系统，所以，在做精密测量时，就需设法求出实验过程中系统与外界交换的热量，以作适当的散热修正。

本实验介绍一种粗略修正散热的所谓抵偿法。其依据是牛顿冷却定律。当系统的温度高于环境温度时，它就要散失热量。实验证明：当温差较小（一般不超过 15 K ）时，（非自然对流）系统的散热制冷速率与温差成正比。此即牛顿冷却定律：

$$\frac{dq}{dt} = -k(\theta - \theta_e)$$

其中， dq 表 dt 时间内系统与外界交换的热量。比例系数 k 为一个与系统表面积成正比并随表面辐射本领而变的常数，称为散热常数。其物理意义为：单位温差下，单位时间的热量损失。其单位为： $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。负号的意义表示当系统温度高于环境温度时散失热量，即：当 $\theta > \theta_e$ 时， $dq/dt < 0$ ，系统向外界放出热量；反之， $dq/dt > 0$ ，系统从外界吸收热量。在实验过程中，如果恰当地将系统的初温和末温分别选择在室温的两侧，即： $\theta_1 > \theta_e > \theta_2$ ，并且使整个实验过程中系统与外界的热量传递前后彼

此抵消, 则可以达到散热修正之目的。量热器中水温随时间的变化应该是一条指数下降的曲线, 如图 18-1 所示。

对牛顿冷却定律式求积分, 即可得到由 t_1 到 t_2 (对应温度 θ_1 及 θ_2) 时间内, 整个系统与外界交换的热量 q :

$$\begin{aligned} q &= -k \int_{t_1}^{t_2} [\theta(t) - \theta_e] dt \\ &= -k \int_{t_1}^{t_e} (\theta - \theta_e) dt + k \int_{t_e}^{t_2} (\theta_e - \theta) dt \\ &= -kS_A + kS_B \end{aligned}$$

其中, $S_A = -\int_{t_1}^{t_e} (\theta - \theta_e) dt$ 及 $S_B = \int_{t_e}^{t_2} (\theta_e - \theta) dt$ 表示图 18-1 中的阴影面积。

由上式可见, 当 $S_A = S_B$ 时, 实验过程中系统与外界交换的热量 $q = 0$ 。因此, 只要适当地选择参数, 使曲线与环境温度 $\theta = \theta_e$ 直线围成的两块面积近似相等, 即:

$S_A \approx S_B$, 就可以使系统很好地近似为一个孤立系统。

由曲线可知, 欲使 $S_A \approx S_B$, 就必须使 $\theta_1 - \theta_e > \theta_e - \theta_2 > 0$ 。实验前, 应做出明确的计划, 实验中注意选取及适当调整参数 m, M 及 θ_1 等, 使满足上式。但应注意到 $\theta_2 > 0$ 的条件, 否则, 冰将不能全部溶解。

仪器用品

包括量热器, 温度计, 电子天平, 塑料绝热桶, 干拭布, 冰及热水等。

量热器由一个半径较小的铜质内筒 (容积约 $3.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$) 和一个较大的铜质外筒组成。

内筒置于环形绝热架上, 外筒又用绝热盖盖住。因此, 内部空气夹层与外界对流很小。又因空气是热的不良导体, 故内、外筒之间由传导所传递的热量可减到很小。同时, 内筒的外壁及外筒的内、外壁都电镀得十分光亮, 使得它们发射或吸收热量的本领变得很小。所以, 因辐射而产生的热量传递也可以减至最小。

由上所述, 量热器的这种结构, 使将热量传递的三种方式一传导、对流及辐射都尽可能地

地减到了最小; 因而, 它成为量热实验的常用仪器。

使用时, 通常是首先注入适量的水 (约为容量的 $1/2 \sim 2/3$), 并将温度计、搅拌器等通过绝热盖的小孔插入, 构成所谓已知热容的系统。

应当指出, 上述量热器的绝热条件并不十分完善, 因此在进行精确的量热实验时还必

须 据牛顿冷却定律进行散热修正。

实验步骤

- 1.打开数字温度计，电子天平，测定环境温度 θ_{e1} ；
- 2.测量内筒质量 m_1 ，搅拌器质量 m_2
- 3.配置温水: 配置 $\frac{1}{2} \sim \frac{2}{3}$ 的温水至内筒 (温水高于室温 $10\sim15^{\circ}\text{C}$)
- 4.测定内筒、搅拌器和水的质量 $m + m_1 + m_2$ (实际上可以只测 $m + m_2$)
- 5.将内筒放入量热器，插好温度计，投冰前，每隔一分钟记录一次读数，“外推法”记录投冰时刻水的初温 θ_1 ，并不断低频大幅搅拌：
- 6.投冰后，每10~20s记录一次温度直至温度达到最小 θ_2 ，并略有上升；
- 7.取出内筒称量 $m + m_1 + m_2 + m_i$ (实际上可以只测 $m + m_2 + m_i$)，测定环境温度 θ_{e2}
- 8.拟合 $\theta \sim t$ 曲线，求溶解热
- 9.调整参数反复实验寻求最佳散热修正，减少实验误差

实验数据

第一次

θ_{e1} 18.6

m1 105.25g

m2 12.14g

m1+m 275.92g

0	1	2	3	4	5
43.7	43.0	42.5	42.0	41.6	41.2

6	6.1	6.2	etc				
40.9	39.6	37.4	35.7	35.0	33.8	331	321

31.5	30.6	30.4	29.7	29.0	29.1	29.1	29.0

$$m+m_1+m_i \; 294.98\text{g}$$

$$\theta_{e2}18.4$$

失败原因：初温过高

第二次

$$\theta_{e1}18.6$$

$$m_1 \; 105.25\text{g}$$

$$m_2 \; 12.14\text{g}$$

$$m + m_2 \; 285.17\text{g}$$

0	1	2	3	4	5
30.6	29.3	28.1	28.0	27.8	27.8

6	6.2	6.4	7	7.2	7.4	8	8.2	8.4	9
27.8	25.3	23.0	21.5	19.9	18.7	17.6	17.2	16.8	16.3

9.2	9.4	10	10.2	10.4	11	11.2	11.4	12	12.2
16.0	15.5	15.2	14.8	14.7	14.6	14.4	14.2	14.1	14.1

$$m_1 + m + m_i \; 315.90\text{g}$$

$$\theta_{e2}18.4$$

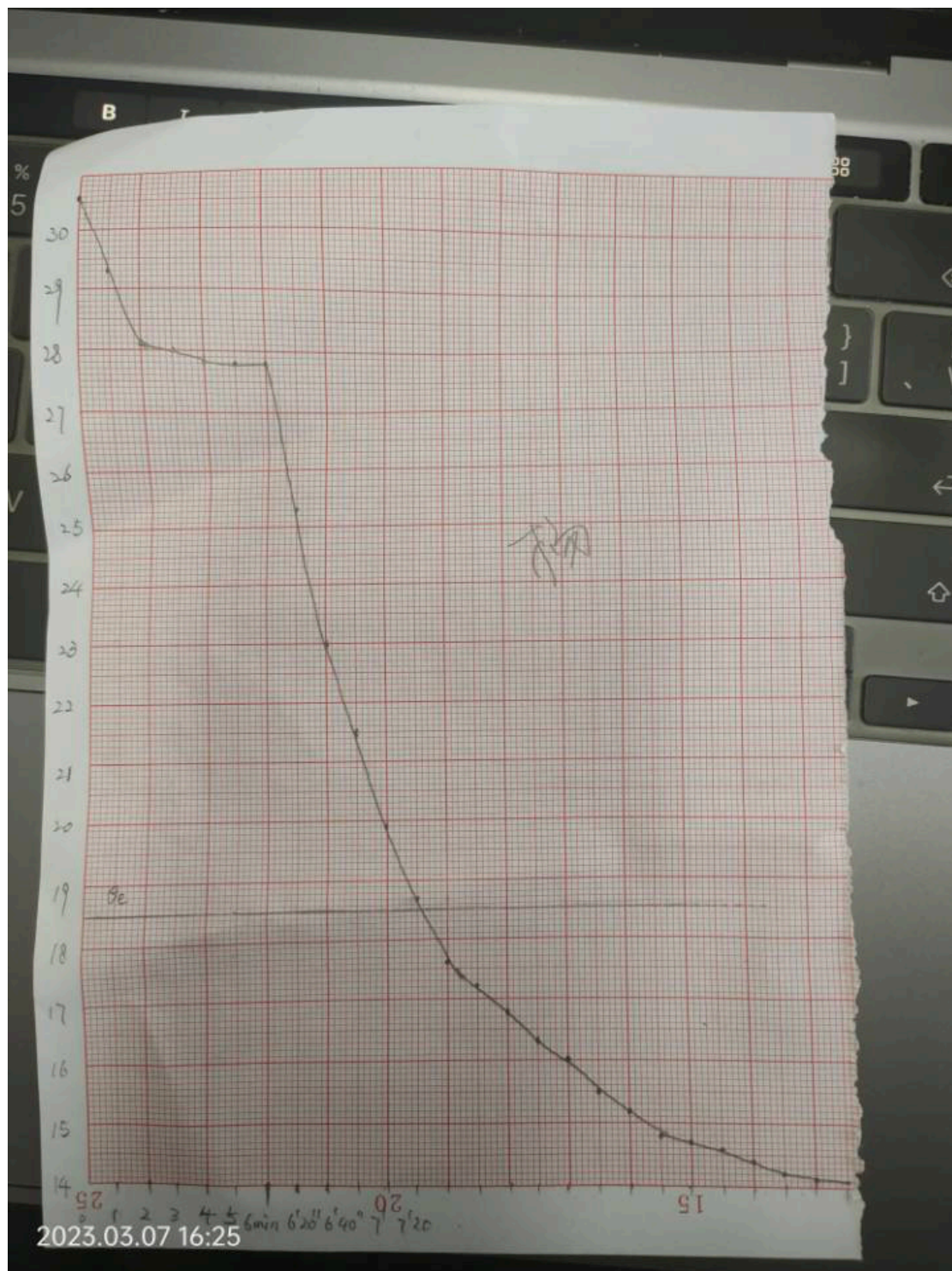
θ_e 18.5

```
m1 = 105.25/1000
m2 = 12.14/1000
mi = (315.90 - 285.17) / 1000
c = 4.1868*1000
c1 = 0.385*1000
c2 = 0.370*1000
m = (285.17 - 105.25) / 1000
t1 = 27.8
t2 = 14.1

L = (1 / mi) * (c * m + c1 * m1 + c2 * m2) * (t1 - t2) - c * t2
print(L)
```

算得熔解热 $2.9686 \times 10^5 J \cdot kg^{-1}$

拟合曲线：



考查题

1. 混合量热法所要求的基本实验条件是什么？本实验是如何得到满足的？

体系绝热。使用双层隔热筒，使用抵偿法减少因散热带来的误差。

2. 本实验中的“热力学系统”是由哪些组成的？量热器内筒、外筒、温度计、搅拌器等都属于该热力学系统吗？

量热器内筒、水、冰块、搅拌器。

3. 冰块投入量热器之前应做好哪些准备工作？投冰时应注意什么？

用推测法得到水的初始温度。注意擦干冰块，水不要溅出。

4. 若粗测后发现面积 $S_a < S_b$ ，则它说明了什么？应怎样改变条件重做？

说明水的初温低或水少，增加水的质量和/或温度

5. 下述诸量： θ_1 及冰块质量何时测量？怎样测量？

θ_1 使用前五次测量的水的温度合理推测；用内筒+烧杯+水的质量减去内筒+水的质量。（不能直接使用“去皮”）

6. 怎样由系统温度的变化推断冰已全部溶解？末温 θ_2 是如何确定的？作图时对应末温的时刻 t_2 应如何确定？

温度降低到最低并不变或略有上升时， θ_2 取温度的最低点， t_2 取温度最低点对应的温度。

7. 哪些因素会影响 M 测量的准确性？实验中应怎样注意？

水的溅出、隔热不良、补偿法条件不满足。擦干冰块、避免水的溅出、加入冰块后迅速盖上筒盖、保证多次测量取 $S_a = S_b$

8. 试定性说明下述情况给 L 的测量结果带来的影响。

（1）测 θ_1 之前没有搅拌；偏大或偏小

（2）测 θ_1 后到投冰之前相隔了一段时间；偏大

（3）搅拌过程中有水溅出；偏小

（4）冰未拭干就投入量热器；偏小

（5）实验过程中打开量热器盖子看了看。偏大或偏小

思考题

1.有气泡或杂质不影响，有水泡会偏小，原理和冰未拭干就投入量热器相同，会使认为的质量增大。

2.0.01m

3.3.7236x10⁴ J · kg⁻¹

误差主要来源为初始水温稍低，室温测量不准确。