

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ОЛОВА

### Цель работы

Определение изменения энтропии при фазовом переходе первого рода на примере кристаллизации олова из расплава при его охлаждении. Определение теплоты кристаллизации олова из закона сохранения энергии.

### Теоретические основы работы

Кристаллизация – процесс перехода вещества из жидкого состояния в твердое. Процесс кристаллизации связан с выделением количества теплоты, равного теплоте плавления. Для химически чистых веществ 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 в жидкости отсутствуют центры кристаллизации, то она может быть охлаждена до температуры более низкой, чем температура кристаллизации. В обычных условиях это, как правило, не происходит.

Количество теплоты, которое необходимо отвести от единицы массы жидкости при температуре кристаллизации для перехода жидкости в твердое состояние, называется удельной теплотой кристаллизации  $\lambda_{кр}$ . Из первого начала термодинамики  $\delta Q = dU + \delta A$  следует

$$\lambda_{кр} = U_{тв} - U_{жс} + P(V_{тв} - V_{жс}), \quad (1)$$

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

Поскольку при переходе из жидкого в твердое состояние объем олова практически не меняется, имеем  $P(V_{тв} - V_{ж}) \ll U_{тв} - U_{ж}$ . В этом случае

$$\lambda_{кр} \approx U_{тв} - U_{ж} \quad (2)$$

Энтропия – функция состояния термодинамической системы. Изменение энтропии в равновесном процессе равно отношению количества теплоты, сообщенного системе, к термодинамической температуре системы:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Энтропия определяется с точностью до постоянной величины. Разность энтропий в двух состояниях при обратимом процессе равна

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (3)$$

где  $\delta Q$  – элементарное количество теплоты, полученное или отданное при бесконечно малом изменении параметров термодинамической системы;  $T$  – температура. В процессе кристаллизации олово отдает тепло окружающей среде при  $T = const$ . При этом количество теплоты, отданное окружающей среде

$$Q = \lambda_{кр} M_0, \quad (4)$$

где  $M_0$  – масса олова.

Из (3) и (4) следует, что

$$S_2 - S_1 = \frac{\lambda_{кр} M_0}{T_{кр}},$$

или

$$S_2 - S_1 = \frac{(U_{тв} - U_{ж}) M_0}{T_{кр}}. \quad (5)$$

В процессе кристаллизации происходит упорядочивание структуры вещества, внутренняя энергия вещества уменьшается, что и приводит к убыванию энтропии системы.

Простейшей моделью охлаждения тела является охлаждение в среде с постоянной температурой  $T_{cp}$  (в термостате). Если процесс охлаждения происходит достаточно медленно, температуру произвольной точки 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 после кристаллизации:

$$(c_o M_o + c_a M_a) dT + \alpha \sigma (T - T_{cp}) d\tau = 0, \quad (6)$$

где  $(c_o M_o + c_a M_a) dT < 0$  – количество теплоты, отданное телом среде при его охлаждении за время  $d\tau$ ;  $\alpha \sigma (T - T_{cp}) d\tau > 0$  – количество теплоты, полученное окружающей средой через поверхность ампулы площадью  $\sigma$  за время  $d\tau$ . В (6)  $c_o$  и  $c_a$  – удельные теплоемкости олова и материала ампулы,  $M_o$  и  $M_a$  – массы олова и ампулы;  $T$  – температура твердого олова;  $T_{cp}$  – температура окружающей среды;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи с поверхности ампулы в окружающую среду. В дальнейшем считаем, что значение  $\alpha$  в течение всего опыта постоянно.

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

$$\lambda_{кр} M_o + \alpha \sigma (T_{кр} - T_{cp}) \Delta\tau_{кр} = 0, \quad (7)$$

здесь  $Q = \lambda_{кр} M_o$  – количество теплоты, отданное оловом при его кристаллизации за время кристаллизации  $\Delta\tau_{кр}$ . Так как тепло отдано окружающей среде, то  $Q < 0$ .

Второй член суммы в (7):  $\alpha \sigma (T_{кр} - T_{cp}) \Delta\tau_{кр} > 0$  – количество теплоты, полученное окружающей средой через поверхность ампулы за время кристаллизации.

Из соотношений (6) и (7) следует, что

$$\lambda_{кр} = (c_o M_o + c_a M_a) \frac{\Delta\tau_{кр}}{M_o} \frac{T_{кр} - T_{cp}}{T - T_{cp}} \frac{dT}{d\tau}, \quad (8)$$

$$S_2 - S_1 = \frac{\lambda_{кр} M_o}{T_{кр}}. \quad (9)$$

Следовательно, для определения  $S_2 - S_1$  необходимо измерить температуру кристаллизации  $T_{кр}$ , время кристаллизации  $\Delta\tau_{кр}$ , а также вычислить производную  $dT/d\tau$  функции  $T = f(\tau)$  во время охлаждения твердого олова после полной кристаллизации. Эти величины можно найти, измеряя температуру олова в процессе охлаждения от полного расплава до температуры остывшего олова в конце опыта.

Реальный процесс охлаждения сопровождается явлениями, вносящими погрешность в определение  $\lambda_{кр}$ . Главными источниками погрешности являются:

- ❖ отклонение процесса охлаждения от квазистатического;
- ❖ изменения температуры окружающей среды.

Эти процессы приводят к методической погрешности определения  $\lambda_{кр}$ , не превышающей  $\pm 10\%$ .

В принятой модели процесс охлаждения твердого олова от точки полной кристаллизации описывается уравнением (6). Решение этого уравнения имеет вид

$$\Theta = \Theta_{кр} e^{-m(\tau - \tau_{кр})} \quad (10)$$

где  $\Theta = T - T_{cp}$ ,  $\Theta_{кр} = T_{кр} - T_{cp}$ ,  $m = \alpha\sigma / (c_o M_o + c_a M_a)$ ,  $\tau_{кр}$  – момент времени полной кристаллизации.

Коэффициент  $m$  называют темпом охлаждения. Он характеризует относительную скорость изменения температуры тела. Темп охлаждения можно определить из линейной зависимости, полученной логарифмированием функции (10):

$$\ln \Theta = \ln \Theta_{кр} - m(\tau - \tau_{кр}). \quad (11)$$

Для упрощения дальнейших выкладок введем следующие обозначения:  $y = \ln \Theta$ ,  $a = -m$ ,  $x = \tau - \tau_2$ ,  $b = \ln \Theta_{кр}$ . В этих обозначениях (11) принимает вид

$$y = ax + b.$$

Коэффициент  $a$  и его средняя квадратическая погрешность определяются методом наименьших квадратов. После чего из соотношений (8), (9) и (11) находим

$$\lambda_{кр} = -(c_o M_o + c_a M_a) \frac{\Delta \tau_{кр}}{M_o} m \Theta_{кр}, \quad (12)$$

$$S_2 - S_1 = -(c_o M_o + c_a M_a) \frac{\Delta \tau_{кр}}{T_{кр}} m \Theta_{кр}. \quad (13)$$

Абсолютная погрешность косвенного измерения  $\lambda_{кр}$  и  $S_2 - S_1$  определяется по формулам

$$\begin{aligned} \Delta \lambda_{кр} &= \lambda_{кр} \sqrt{\delta_\tau^2 + \delta_m^2}, \\ \Delta(S_2 - S_1) &= (S_2 - S_1) \sqrt{\delta_\tau^2 + \delta_m^2}. \end{aligned} \quad (14)$$

(при этом учтено, что относительные погрешности определения времени кристаллизации  $\tau$  и коэффициента  $m$  значительно превышают относительные погрешности определения  $c_o$ ,  $c_a$ ,  $M_o$  и  $M_a$ ).

## Схема установки

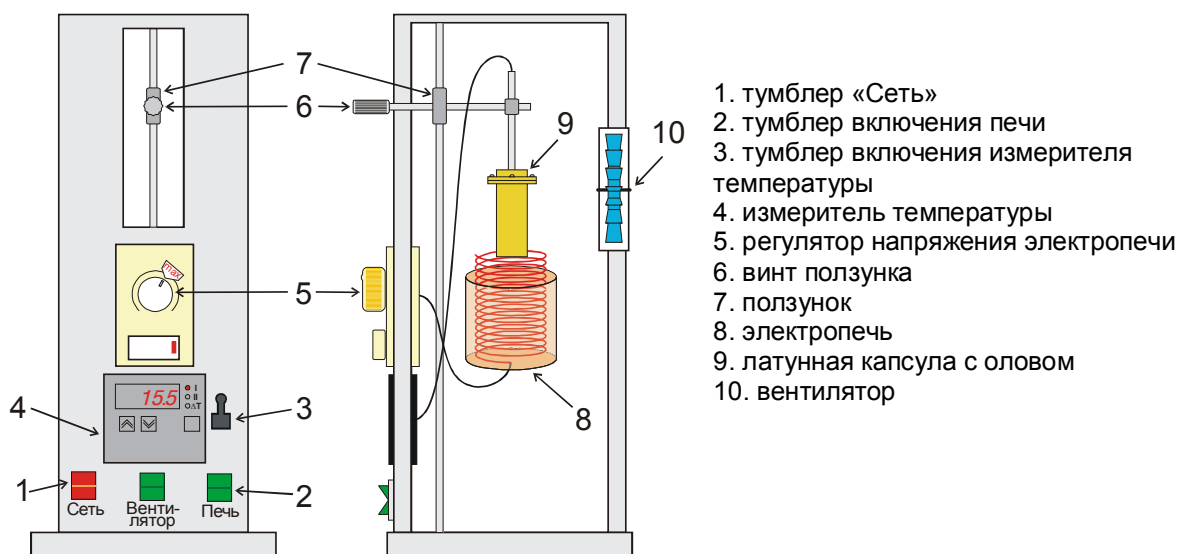


Рис. 1

## Порядок проведения работы

1. Включить установку тумблером (1). Тумблером (2) включить питание электропечи. Тумблером (3) включить измеритель температуры (4).
2. Установить регулятор напряжения печи в положение «Мах» (**не более!!!**), отмеченное желтым маркером на шкале регулятора.
3. В течение 10 – 15 минут проследить за тем, чтобы олово, находящееся в ампуле расплавилось. Процесс плавления олова происходит при постоянной температуре плавления  $T_{пл}$ . При этом показания измерителя температуры практически не изменяются. Окончание процесса плавления можно определить как момент времени, после которого температура начинает возрастать. Для данной установки  $T_{пл} \approx 220 \div 230^\circ C$ .
4. При достижении температуры олова  $T \approx 240 \div 250^\circ C$  отключить электропечь, отвернуть винт (5) ползунка (6), поднять ампулу с оловом (7) из печи (8). Зафиксировать положение ампулы винтом (9). Включить вентилятор (10).
5. Используя секундомер, через каждые 10 – 15 секунд снимать показания измерителя температуры (4). Измерения продолжать до тех пор пока не будет

пройденны три области процесса охлаждения: область расплава; область кристаллизации; область охлаждения твердого олова. Время опыта должно составлять не менее 10 минут. Данные заносить в таблицу 1.

6. По окончании измерений выключить установку.
7. Построить график зависимости температуры олова от времени. Определить интервал времени кристаллизации (ширина плато на графике) и температуру кристаллизации олова.
8. Построить график зависимости логарифма температуры остывающего олова от времени (формула (10)). По наклону кривой определить темп охлаждения твердого олова.
9. Рассчитать удельную теплоту кристаллизации и изменение энтропии при кристаллизации олова.
10. Оценить погрешности измерений.

Таблица 1.

№	$\tau, \text{сек}$	$T_{\text{олово}}, ^\circ \text{K}$
1		
2		
...		
40		

Данные установки

масса олова	$0,07 \pm 0,005 \text{ кг}$
масса ампулы	0,09 кг
удельная теплоемкость олова	230 Дж/(кг К)
удельная теплоемкость ампулы (латунь)	400 Дж/(кг К)

*Литература*

1. Сивухин Р.В. Общий курс физики: В 3 т. Т.2. Термодинамика и молекулярная физика. М., 1976.
2. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М., 1987.

*Дополнительная литература*

1. Кикоин И.К., Кикоин А.К. Молекулярная физика. М., 1976.
2. Савельев И.В. Курс общей физики: В 3 т. М., 1976. Т.1.
3. Телеснин Р.В. Молекулярная физика. М., 1973.
4. Рейф Ф. Статистическая физика. М., 1972.