

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЁВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ,  
УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ  
ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ОЛОВА**

**САМАРА 2012**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЁВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ, УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ОЛОВА

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета  
в качестве методических указаний к лабораторной работе № 1-41*

САМАРА  
Издательство СГАУ  
2012

УДК 53(075)  
ББК 22.313

Составители: *Н.М.Рогачев, И.П. Завершинский*

Рецензент В.В. Б и р ю к, доктор технических наук, профессор

**Определение температуры плавления, удельной теплоты кристаллизации и изменения энтропии при охлаждении олова: метод. указания к лаб. работе №1-41 / Сост. Н.М. Рогачев, И.П. Завершинский. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2012. – 16 с.**

Содержат методические и инструктивные материалы, необходимые для определения температуры плавления, удельной теплоты кристаллизации и изменения энтропии при охлаждении олова.

Даются схема и описание экспериментальной установки, порядок выполнения лабораторной работы и обработки полученных результатов, перечень контрольных вопросов, необходимых для самостоятельной подготовки студентов, и список рекомендуемой литературы.

Предназначена для студентов всех факультетов.

УДК 53(075)  
ББК 22.313

© Самарский государственный  
аэрокосмический университет, 2012

*Лабораторная работа № 1-41*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ, УДЕЛЬНОЙ  
ТЕПЛОТЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ  
ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ОЛОВА**



*Цель работы:* Экспериментальное определение температуры плавления, удельной теплоты кристаллизации и изменения энтропии в процессе кристаллизации олова из расплава при его охлаждении.

*Приборы и принадлежности:* Экспериментальная установка.

## 1. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Твердые тела подразделяются на две группы, существенно отличающиеся друг от друга по своим физическим свойствам: тела кристаллические и аморфные. В отличие от аморфного, кристаллическое тело при данном давлении имеет вполне определенную температуру плавления. Если расплавленное кристаллическое тело охлаждать, то при некоторой температуре начнется его затвердевание (кристаллизация). *Кристаллизация* – это процесс перехода вещества из жидкого состояния в твердое. Процесс кристаллизации связан с выделением количества теплоты, равного теплоте плавления. При кристаллизации упорядочивается движение частиц жидкости, постепенно прекращается перемещение молекул, возникают связанные тепловые колебания отдельных узлов кристаллической решетки. В процессе кристаллизации температура тела не изменяется. Эта температура называется *температурой кристаллизации*. Температура кристаллизации чистых веществ равна их *температуре плавления*. Для начала кристаллизации необходимо иметь в расплаве 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. При обычных изменениях атмосферного давления температуру плавления кристаллических тел можно считать неизменной.

Температура плавления сильно зависит от чистоты вещества. Для большинства не совсем чистых веществ температура *начала затвердевания* более точно соответствует температуре плавления чистого вещества. По этой причине в большинстве случаев постоянные точки определяются не по температуре плавления, а по температуре затвердевания.

Чтобы найти температуру кристаллизации тела, его расплавляют и наблюдают за поведением температуры при *медленном* охлаждении при постоянном давлении. Результаты таких наблюдений изображают графически, откладывая по оси абсцисс время, а по оси ординат температуру. Построенные таким образом кривые называются *кривыми охлаждения* (рис. 1). Ветвь *ав* соответствует охлаждению расплавленного тела. При температуре  $t_m$  должна была бы начаться

кристаллизация, но почти всегда наблюдается некоторое переохлаждение расплава до температуры  $t_b$ . В момент времени, соответствующий точке *b*, начинается кристаллизация, и температура быстро возвращается к уровню  $t_{пл}$ , на котором и удерживается до тех пор, пока не закончится кристаллизация (участок *cd*). После этого начинается охлаждение уже твердого тела. Температура, соответствующая горизонтальному участку кривой охлаждения *cd*, есть температура кристаллизации (плавления) тела.

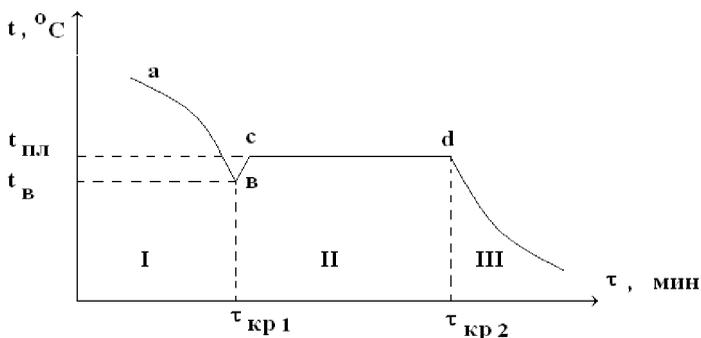


Рис. 1. Кривая охлаждения: I – область жидкой фазы, II – область кристаллизации, III – область твердой фазы

Удельной теплотой кристаллизации  $\lambda_{кр}$  называется физическая величина, равная количеству теплоты, которое необходимо отвести от единицы массы жидкости, взятой при температуре кристаллизации, чтобы перевести ее в твердое состояние. Единица удельной теплоты кристаллизации:  $[\lambda_{кр}] = \text{Дж/кг}$ . Используя первое начало термодинамики, можно записать:

$$\lambda_{кр} = U_m - U_{жс} + p(V_m - V_{жс}), \quad (1)$$

где  $U_m$ ,  $U_{жс}$  – внутренняя энергия единицы массы вещества в твердом и жидком состоянии соответственно;  $V_m$ ,  $V_{жс}$  – удельный объем твердой и жидкой фазы;  $p$  – давление в процессе кристаллизации.

Так как объем исследуемого тела (олова) при переходе из жидкого в твердое состояние практически не меняется, то слагаемым

$p(V_m - V_{эс})$  в уравнении (1) можно пренебречь. Тогда для удельной теплоты кристаллизации получим выражение:

$$\lambda_{кр} = U_m - U_{эс}. \quad (2)$$

*Энтропия* – функция состояния термодинамической системы. Для равновесного процесса изменение энтропии  $dS$  равно отношению элементарного количества теплоты  $dQ$ , полученного или отданного при бесконечно малом изменении параметров термодинамической системы, к термодинамической температуре  $T$ :

$$dS = dQ / T. \quad (3)$$

Единица энтропии: [Дж/К]. Энтропия определяется с точностью до постоянной величины. При обратимом термодинамическом процессе разность энтропий в двух состояниях равна:

$$S_1 - S_2 = \int \frac{dQ}{T} \quad (4)$$

Поскольку процесс кристаллизации протекает при постоянной температуре  $T$ , то количество теплоты, отдаваемое веществом окружающей среде, равно:

$$Q = \lambda_{кр} m_0, \quad (5)$$

где  $m_0$  – масса тела. Так как система отдает тепло  $Q$  окружающей среде, то принято считать, что  $Q < 0$ .

В процессе кристаллизации внутренняя энергия вещества уменьшается, что приводит к убыванию энтропии. Из выражений (4) и (5) следует, что

$$S_2 - S_1 = \lambda_{кр} m_0 / T_{кр} = (U_m - U_{эс}) m_0 / T_{кр}. \quad (6)$$

Здесь  $T_{кр}$  – температура олова в процессе кристаллизации.

Простейшей моделью охлаждения тела является его охлаждение в среде с постоянной температурой  $T_{ср}$  (в термостате). Если процесс охлаждения происходит достаточно медленно, то температуру про-

извольной 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*.

## 2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА

При выполнении лабораторной работы применяется установка, схема которой показана на рис.2. В качестве исследуемого тела используется олово.

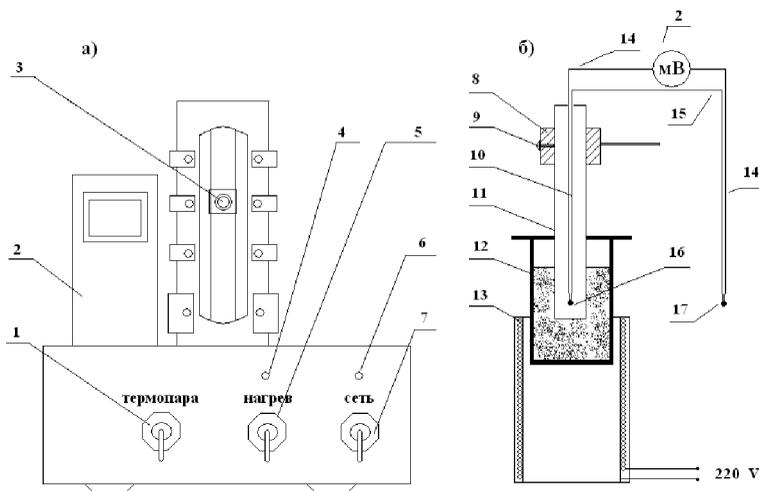


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

Ампула 12 с оловом нагревается в электрической печи 13, питающейся от сети переменного тока напряжением 220 вольт. В ампулу *опускается* металлическая трубка 11, внутри которой расположена термопара 10. Термопара соединена с милливольтметром 2, по показаниям которого измеряется термо-ЭДС. По графику, приложенному к установке, по показаниям термопары определяется температура олова. В процессе работы измеряется температура рас-

плавленного олова  $t$  °С от времени его охлаждения  $\tau$  (мин), т.е. определяется кривая охлаждения.

На передней панели установки расположен тумблер включения милливольтметра 1, устройство 3, служащее для подъема ампулы 12 с оловом из электрической печи 13, сигнальная лампа 4 включения электропитания печи «НАГРЕВ», тумблер 7 включения питания установки «СЕТЬ» и ее сигнальная лампа 6. Сзади справа находится клемма заземления установки.

### 3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ, УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОЛОВА

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

$$(c_0 m_0 + c_a m_a) dT + \alpha \sigma (T - T_{cp}) d\tau = 0, \quad (7)$$

где  $(c_0 m_0 + c_a m_a) dT < 0$  – количество теплоты, отданное оловом окружающей 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  $d\tau$ ;  $c_0$  и  $c_a$  – удельные теплоемкости олова и материала ампулы;  $m_0$  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. Будем считать, что значение  $\alpha$  в течение всего опыта постоянно.

Применим закон сохранения энергии к процессу кристаллизации. Количество теплоты, отданное оловом при кристаллизации, должно быть равно количеству теплоты, полученному окружающей средой за время кристаллизации:

$$\lambda_{кр} m_0 + \alpha \sigma (T_{кр} - T_{cp}) \delta\tau_{кр} = 0, \quad (8)$$

где  $T_{кр}$  – температура кристаллизации;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи с поверхности ампулы,  $[Вт/м^2К]$ ,  $\delta\tau_{кр}$  – время кристаллизации, равное

$$\delta\tau_{кр} = \tau_{кр2} - \tau_{кр1}, \quad (9)$$

где  $\tau_{кр1}$ ,  $\tau_{кр2}$  – время начала и окончания процесса кристаллизации.

В уравнении (8)  $\lambda_{кр} m_0 = Q$  – количество теплоты, отданное оловом при его кристаллизации за время кристаллизации  $\delta\tau_{кр}$ . Так как тепло отдано окружающей среде, то  $Q < 0$ . Второе слагаемое в выражении (8) положительное, т.е.  $\alpha\sigma(T_{кр} - T_{cp})\delta\tau_{кр} > 0$ . Оно равно количеству теплоты, отданной окружающей среде через поверхность ампулы.

Из соотношения (7) выразим  $\sigma$  и подставим в (8), тогда для удельной теплоты кристаллизации получим уравнение:

$$\lambda_{кр} = (c_0 m_0 + c_a m_a)(T_{кр} - T_{cp}) \delta\tau_{кр} dT / [m_0 d\tau (T - T_{cp})]. \quad (10)$$

Согласно уравнения (6) изменение энтропии  $S_2 - S_1 = \lambda_{кр} m_0 / T_{кр}$ .

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

В уравнении (8) произведение  $\alpha\sigma$  неизвестно. Перепишем (7) в виде:

$$d(T - T_{cp}) / (T - T_{cp}) = -\alpha\sigma d\tau / (c_0 m_0 + c_a m_a) \quad (11)$$

Обозначим множитель  $\alpha\sigma / (c_0 m_0 + c_a m_a) = k$ . Интегрируя соотношение (11), получим:

$$\ln(T - T_{cp}) = -k\tau + C. \quad (12)$$

Постоянную интегрирования  $C$  в выражении (12) можно определить из условия: в конце процесса кристаллизации в момент времени  $\tau = \tau_{кр2}$  температура все еще равна температуре кристаллизации, т.е.  $T = T_{кр}$ . Учитывая это, получим

$$\ln(T - T_{cp}) = \ln(T_{кр} - T_{cp}) - \kappa(\tau - \tau_{кр2}). \quad (13)$$

Полученная в уравнении (13) зависимость  $\ln(T - T_{кр})$  от  $(\tau - \tau_{кр2})$  на графике представляет собой прямую линию (см. прямую 1 на рис.3).

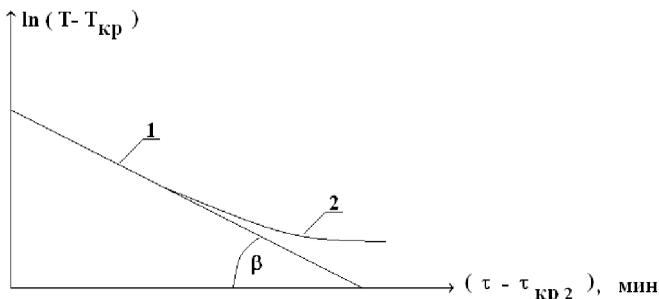


Рис. 3. График для определения множителя  $\kappa$ :  
1 – теоретическая прямая; 2 – экспериментальный участок

Значение множителя  $\kappa$  можно определить как тангенс угла наклона  $\beta$  прямой к оси абсцисс, т.е.  $\kappa = \text{tg}\beta$ . Однако экспериментальная зависимость отличается от линейной (см. кривую 2 на рис. 3), что объясняется изменением коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  в процессе опыта. После нахождения множителя  $\kappa$  можно определить неизвестное произведение  $\alpha\sigma$ , удельную теплоту кристаллизации  $\lambda_{кр}$  и изменение энтропии  $S_2 - S_1$ :

$$\alpha\sigma = (c_0 m_0 + c_a m_a) \text{tg}\beta, \quad (14)$$

$$\lambda_{кр} = \alpha\sigma (T_{кр} - T_{cp})(\tau_{кр2} - \tau_{кр1}) / m_0, \quad (15)$$

$$S_2 - S_1 = \lambda_{кр} m_0 / T_{кр}, \text{ где } T_{кр} = (t_{кр} + 273)^\circ\text{C}. \quad (16)$$

Следовательно, для определения температуры плавления, удельной теплоты кристаллизации олова и изменения энтропии необходимо в процессе опыта измерить температуру кристаллизации  $T_{кр}$  и время кристаллизации  $\tau_{кр}$ . Значения этих величин можно найти, построив график кривой охлаждения.

## 4. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Данные экспериментальной установки:

$$m_0 = 55 \text{ г}, m_a = 55 \text{ г}, c_0 = 230 \text{ Дж/(кг К)}, c_a = 500 \text{ Дж/(кг К)}.$$

1. Соединить стенд с сетью с помощью электрического шнура.
2. Включить тумблер сети 7.
3. Включить нагреватель и термопару с помощью тумблеров 5 и 1.
4. Проследить в течение 10-15 минут за тем, чтобы олово, находящееся в ампуле, расплавилось. Процесс плавления происходит практически при постоянной температуре, при этом показания милливольтметра термопары изменяются незначительно. Окончанием процесса плавления считать показания измерительного прибора 16 мВ.
5. После плавления олова отключить электрический нагреватель.
6. Отвернуть винт 9 ползунка 8, поднять ампулу 12 из печи 13, закрепить ампулу в верхнем положении винтом 3.
7. Включить часы и через каждые 30 секунд фиксировать показания милливольтметра. Измерения продолжать до тех пор, пока не будут пройдены:
  - 1 – область охлаждения жидкого олова;
  - 2 – область кристаллизации олова; рекомендуется измерения в этой области проводить через каждые 10 секунд;
  - 3 – область охлаждения твердого олова (рис. 1). Измерения закончить при показании милливольтметра, равном 5 мВ.
8. После получения 50-60 экспериментальных точек выключить тумблеры 1, 5, 7.
9. Экспериментальные данные занести в табл. 1.
10. По графику зависимости ЭДС термопары от температуры определить для каждого опыта температуру олова и их значения занести в таблицу 1.
11. По комнатному термометру определить температуру окружающей среды  $t_{cp}$  °С и разность температур  $(t - t_{cp})$  °С занести в табл. 1.

Таблица 1

№ опыта	Время охлаждения $\tau$ , мин	ЭДС термопары, мВ	Температура олова при охлаждении, $t$ $^{\circ}\text{C}$	Разность температур, $(t - t_{cp})$ $^{\circ}\text{C}$
1				
2				
3				
...				
60				

## 5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

1. Построить кривую охлаждения олова, отложив на оси ординат температуру олова  $t$ ,  $^{\circ}\text{C}$ , а на оси абсцисс время охлаждения  $\tau$ , мин. Определить по графику кривой охлаждения температуру плавления (кристаллизации  $t_{кр}$ ) и время кристаллизации  $\tau_{кр} = \tau_{кр2} - \tau_{кр1}$  (см. рис.1).

2. По полученным в пункте 1 опытными данными построить график зависимости  $\ln(T - T_{cp})/\ln(T_{кр} - T_{cp})$  от  $\tau - \tau_{кр2}$  (см. рис.3), по начальному участку графика определить множитель  $\kappa = tg\beta$  как отношение приращений катетов.

3. Вычислить по формулам (15) и (16) значения  $\lambda_{кр}$  и  $S_2 - S_1$ .

## 6.ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Результаты выполнения лабораторной работы должны быть оформлены в виде письменного отчета, который включает следующие разделы:

1.Название работы, номер группы, фамилию и инициалы студента, дату выполнения работы.

2.Цель работы.

3.Систематизированные результаты экспериментов: таблица, графики.

4.Оценка погрешности измерений температуры плавления и удельной теплоты кристаллизации олова методом сравнения полученных данных с табличными значениями:

$$t_{пл} = 232^{\circ}\text{C}, \lambda_{кр} = 59,6 \text{ кДж/кг.}$$

5.Выводы по работе.

## 7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое кривая охлаждения?
2. Почему при плавлении кристаллического тела температура остается неизменной?
3. Что называется кристаллизацией тела?
4. Дайте определение удельной теплоты кристаллизации.
5. Каким образом в лабораторной работе определяется удельная теплота кристаллизации?
6. Что называется энтропией термодинамической системы?
7. Каким образом определяется изменение энтропии в процессе плавления олова?
8. Что такое термопара? Какие причины обуславливают появление ЭДС термопары?
9. Чем обусловлены погрешности измерений?

## 8. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Савельев, И.В. Курс общей физики. Т.1 / И.В. Савельев. – М.: «Наука», 1989.
2. Практикум по общей физике: учеб. пособие / З.И. Авдусь [и др.]; под ред. В.Ф. Ноздрева. – М.: «Просвещение», 1971.
3. Сивухин, Д.В. Общий курс физики: т.2. Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин. – М., 1976.
4. Матвеев, А.Н. Молекулярная физика / А.Н. Матвеев. – М., 1987.
5. Полякова, Л.А. Определение удельной теплоты кристаллизации и изменения энтропии при охлаждении олова. Методические указания к лабораторной работе / Л.А. Полякова, Л.П. Муркин. – Самара, СГАУ, 2002.

*Учебное издание*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ,  
УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ  
ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ОЛОВА**

*Методические указания  
к лабораторной работе № 1-41*

Составители: ***Николай Михайлович Рогачев,  
Игорь Петрович Завершинский.***

Редактор И.И. Спиридонова  
Вёрстка И.И. Спиридонова

Подписано в печать 02.011.2012. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Печ. л. 1,0.  
Тираж 100 экз. Заказ . Арт. Д1(19)/2012.

Самарский государственный аэрокосмический университет.  
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

---

Изд-во Самарского государственного аэрокосмического университета.  
443086, Самара, Московское шоссе, 34.



