

Министерство образования и науки Российской Федерации
Сибирский федеральный университет

Магистратура

Спецпрактикум по теплофизическим свойствам веществ

Учебно-методическое пособие
для лабораторных и самостоятельных работ

Электронное издание

Красноярск
СФУ
2013

УДК 536(07)
ББК 22.361.5я73
С718

Составители: Флеров Игорь Николаевич, Горев Михаил Васильевич,
Фокина Валентина Дмитриевна, Погорельцев Евгений Ильич

С718 Спецпрактикум по теплофизическим свойствам веществ: учебно-методическое пособие для лабораторных и самостоятельных работ [Электронный ресурс] / сост. И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, Е.И. Погорельцев. – Электрон. дан. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013. – Систем. требования: РС не ниже класса Pentium I; 128 Mb RAM; Windows 98/XP/7; Adobe Reader V8.0 и выше. – Загл. с экрана.

Учебно-методическое пособие содержит теоретический материал и руководства к выполнению цикла лабораторных работ по исследованию различных равновесных калорических и термических свойств твердых тел и особенностей их изменения при структурных фазовых превращениях. В рамках выполнения лабораторных работ осваиваются методы измерения теплоёмкости и скорости звука, а также исследования характеристик фазовых переходов (температура, энтальпия, энтропия, гистерезисные явления). Приведены требования к самостоятельной работе студентов, вопросы для подготовки к выполнению и защите лабораторных работ.

Настоящее учебно-методическое пособие содержит цикл лабораторных работ, включенных в специальный практикум для студентов, обучающихся по направлению 140700.68 «Ядерная энергетика и теплофизика», магистерская программа 140700.68.01 «Теплофизика и молекулярная физика. Тематика лабораторных работ соответствует специальному курсу «Спецпрактикум по теплофизическим свойствам веществ».

УДК 536(07)
ББК 22.361.5я73
© Сибирский
федеральный
университет, 2013

Учебное издание

Подготовлено к публикации ИЦ БИК СФУ

Подписано в свет 20.03.2013 г. Заказ 386.
Тиражируется на машиночитаемых носителях.

Издательский центр
Библиотечно-издательского комплекса
Сибирского федерального университета
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
Тел/факс (391)206-21-49. E-mail rio@sfu-kras.ru
<http://rio.sfu-kras.ru>

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Главная цель, преследуемая настоящим циклом лабораторных работ, заключается в предоставлении студентам возможности ознакомления с устройством и принципом действия экспериментальных установок и освоения методик определения некоторых термодинамических свойств, сведения о которых крайне необходимы в инженерной практике. Руководство к каждой лабораторной работе содержит как описание самого свойства и его связь с другими термодинамическими свойствами и параметрами, так и исследовательской установки.

Указания содержат описание 4 лабораторных работ, направленных на изучение и практическое освоение методов определения таких термодинамических свойств как изобарная теплоемкость, энтальпия, энтропия и температурный гистерезис фазовых переходов, скорость звука. Все работы выполняются на установках, используемых в ИФ СО РАН для научных исследований.

Выполнение цикла лабораторных работ предполагает самостоятельный характер участия студентов в небольшом научном исследовании.

ТЕПЛОЁМКОСТЬ

Внутренняя энергия является одной из важнейших характеристик вещества, выражающая его запас энергии. Внутреннюю энергию U можно представить состоящей из отдельных вкладов, отражающих различные формы движения частиц:

- поступательного и колебательного движения атомов и ионов;
- энергию движения электронов;
- энергию ядер атомов;
- энергию магнитных и электрических взаимодействий и т.д.

Измерить абсолютное значение внутренней энергии пока еще невозможно. В физических или химических процессах измеряется изменение внутренней энергии ΔU . Величина ΔU считается положительной, если внутренняя энергия в процессе возрастает. Во внутреннюю энергию не входят кинетическая энергия системы и потенциальная энергия ее положения. Внутренняя энергия определяется состоянием и массой вещества и является термодинамической функцией, параметром состояния.

Согласно первому закону термодинамики, в любом процессе величина ΔU равна количеству теплоты Q , сообщенной телу, минус количество работы A , совершаемой системой

$$\Delta U = Q - A \text{ или } dU = dQ - pdV. \quad (1)$$

Другой термодинамической функцией является **энтальпия** или теплосодержание H . Связь между энтальпией, внутренней энергией и работой выглядит следующим образом

$$H = U + pV, \quad (2)$$

$$dH = dU + Vdp + pdV, \quad (3)$$

$$dQ = dH - Vdp. \quad (4)$$

Для изохорно-изотермических процессов тепловой эффект равен изменению внутренней энергии

$$\Delta H = U_2 - U_1. \quad (5)$$

Для изобарно-изотермических процессов тепловой эффект равен изменению энтальпии

$$\Delta H = H_2 - H_1. \quad (6)$$

Изменение отдельных вкладов в энтальпию или внутреннюю энергию отражается в температурной зависимости теплоемкости.

Теплоемкость – количество теплоты, поглощаемой телом при нагревании на 1 градус (1°С или 1 К); точнее – отношение количества теплоты, поглощаемой телом при бесконечно малом изменении его температуры, к этому изменению. Теплоемкость единицы массы вещества (г, кг) называется удельной теплоемкостью; одного моля вещества – молярной (мольной) теплоемкостью; единицы объема вещества – объемной теплоемкостью. Единицей теплоемкости служат соответственно Дж/(кг·К), Дж/(моль·К), Дж/(м³·К) и внесистемная единица – кал/(моль·К), используемая, в частности, в термохимии.

Количество теплоты, поглощенной телом, зависит не только от начального и конечного состояний (в частности, от их температуры), но и от способа, которым был осуществлен процесс перехода между ними. Соответственно от способа нагревания тела зависит и его теплоемкость.

Из первого и второго начал термодинамики, поскольку $dQ = TdS$, следует, что

$$C_x = \frac{dQ_x}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x. \quad (7)$$

Для изобарных процессов $TdS = dH$ и

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (8)$$

Аналогично для изохорных процессов

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (9)$$

Средние теплоемкости в интервале температур $T_2 - T_1$ вычисляются по уравнению

$$\bar{C}_x = \frac{Q_x}{T_2 - T_1} \quad (10)$$

где Q_x – теплота, поглощаемая при нагревании при постоянстве соответствующего параметра. При анализе опытных данных большее значение имеет истинная теплоемкость.

Соотношение между средней и истинной теплоемкостями имеет следующий вид

$$C = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{Q_x}{T_2 - T_1}. \quad (11)$$

При малых величинах $(T_2 - T_1) \approx 1 - 2 \text{ К}$ можно считать, что в опыте измеряется истинная теплоемкость. Это допущение справедливо в случаях, когда отсутствует сильная температурная зависимость теплоемкости, т. е. для не слишком низких температур и для областей температур, где отсутствуют фазовые переходы.

Для твердых тел (простых веществ), как показал эксперимент, при средних и высоких температурах (выше комнатных) мольная теплоемкость равна примерно

$$C_v^\mu = 3R, \quad (12)$$

где $R = 8.314 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$ – универсальная газовая постоянная. Соотношение (12), установленное сначала экспериментально, а затем полученное методами молекулярно-кинетической теории вещества, носит название закона Дюлонга – Пти, по имени французских ученых П. Дюлонга и А. Пти, установивших эту закономерность в 1819 году.

Этот закон имеет приближенный характер и, кроме того, не учитывает сильную температурную зависимость теплоемкости твердых тел при низких температурах. Температурная зависимость теплоемкости в принципе не может быть получена термодинамическими методами. Точное уравнение для температурной зависимости теплоемкости твердых тел при низких температурах было получено с помощью методов квантовой статистики голландским ученым П. Дебаем в 1912 году.

Уравнение Дебая имеет вид:

$$C_v^\mu = 3R \cdot F\left(\frac{T}{\Theta}\right), \quad (13)$$

где $F\left(\frac{T}{\Theta}\right)$ – сложная функция приведенной температуры T/Θ , не зависящая от индивидуальных свойств того или иного вещества и одинаковая для всех веществ. Индивидуальные свойства проявляются в значении величины Θ , которая носит название температуры Дебая.

Функция Дебая $F\left(\frac{T}{\Theta}\right)$ имеет следующий вид:

$$F\left(\frac{T}{\Theta}\right) = 12\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x)-1} - \frac{3\Theta/T}{\exp(\Theta/T)-1}. \quad (14)$$

Здесь $x = h\nu/kT$, где h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, а ν – частота колебаний атома в кристаллической решетке. Константа Θ представляет собой комплекс

$$\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}, \quad (15)$$

где $\nu_{\max}$ – максимально возможная частота колебаний атомов данного вещества.

Для низких температур ($T < \Theta$) уравнение (13) может быть преобразовано к виду

$$C_v^\mu = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 = 234R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \quad (16)$$

В соответствии с этим уравнением теплоемкость твердого тела при низких температурах пропорциональна третьей степени температуры (это соотношение называют законом Дебая).

При высоких температурах ($T > \Theta$)

$$\lim_{T \rightarrow \infty} F\left(\frac{T}{\Theta}\right) = 1, \quad \frac{T}{\Theta} \rightarrow \infty$$

и уравнение (13) преобразуется к виду $C_v^\mu = 3R$, что совпадает с уравнением закона Дюлонга и Пти (12). Таким образом, уравнение (12) можно рассматривать как предельный случай уравнения Дебая (13). Уравнение (13) хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Зависимость атомарной теплоемкости твердых тел от температуры, описываемая уравнением (13) представлена на рис. 1, где по оси абсцисс отложена приведенная температура T/Θ , а по оси ординат – теплоемкость C_v^μ .

Как видно из графика, при больших T/Θ кривая асимптотически приближается к значению $C_v^\mu = 3R$.

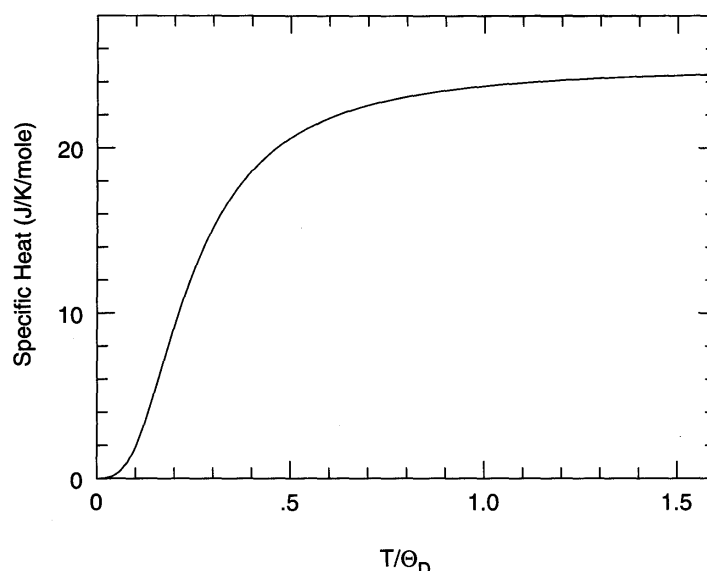


Рис. 1. Вид температурной зависимости теплоемкости согласно Дебаю.

Из уравнения (13) следует, что зависимость $C_v^\mu = f(T/\Theta)$, представленная на рис. 1, справедлива для любых твердых тел. Зная константу Θ для данного вещества и его атомный вес, с помощью уравнения (14) можно определить теплоемкость при любой температуре.

Следует заметить, что уравнение Дебая не имеет всеобщего характера. Оно применимо лишь для твердых тел со сравнительно простой кристаллической структурой. Например, для кристаллов с резко выраженной анизотропией это уравнение не пригодно. Оно также не передает характера зависимости теплоемкости твердых тел, в которых имеют место фазовые переходы.

Теплоемкость многокомпонентных твердых тел может быть оценена с использованием правила Коппа-Неймана, в соответствии с которым мольная теплоемкость твердого химического соединения равна сумме атомарных теплоемкостей элементов, атомы которых входят в состав молекулы данного соединения.

Связь изобарной и изохорной теплоемкостей может быть выражена уравнениями, содержащими производные от термодинамических параметров p , v , T . Одно из них имеет следующий вид

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2. \quad (17)$$

Величины $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$ и $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ могут быть определены соответственно из измерений скорости звука в исследуемом веществе и коэффициента его объемного расширения. Для твердых тел разность $(C_p - C_v)$ обычно весьма мала и составляет примерно 3 – 5 % значения C_v .

Сведения о теплоемкости твердого тела необходимы при изучении динамики кристаллической решетки, энергетических состояний магнитных и сегнетоэлектрических, сверхпроводящих материалов, процессов упорядочения и критических явлений. Теплоемкость является структурно чувствительным свойством, весьма отзывчивым к превращениям твердого тела, связанным с изменением его внутренней энергии. Экспериментальные данные по теплоемкости широко используются для изучения строения вещества.

Калориметрия

Калориметрия является одним из разделов теплофизики, в котором изучаются методы и средства измерения физических величин, характеризующих тепловые эффекты химических, физических и биологических процессов, а также тепловые свойства веществ. Калориметрия включает измерения теплоемкостей тел, теплоты фазовых переходов, тепловых эффектов намагничивания, электризации, растворения, химических реакций, реакций обмена веществ в живых организмах и т. д. Результаты калориметрических измерений находят широкое применение в научных исследованиях, теплотехнике, металлургии, химической технологии. Этими данными пользуются при расчетах количеств теплоты, требуемых для нагрева, расплавления или испарения веществ в различных технологических процессах; для вычисления границ протекания химических реакций и условий их проведения. Так, например, область давлений и температур, в которой получают синтетические алмазы из графита, была определена расчетом, в значительной мере основанном на калориметрических измерениях теплоемкости и теплоты сгорания этих веществ. Данные низкотемпературной калориметрии широко используются при изучении механических, магнитных и электрических эффектов в твердых телах и жидкостях, а также для расчета термодинамических функций.

Приборы, применяемые для калориметрических измерений, называются **калориметрами**. Современные калориметры работают в диапазоне температур от 0.1 до 3500 К и позволяют измерять количества теплоты с точностью до 10^{-2} %. Конструкции калориметров весьма разнообразны и определяются характером и продолжительностью изучаемого процесса, областью температур, при которых производятся измерения, количеством измеряемой теплоты и требуемой точностью. Калориметрические измерения при температурах выше 400 К называются высокотемпературной калориметрией, а в области температур жидких азота, водорода и гелия ($T < 77$ К) – низкотемпературной калориметрией.

Существующие экспериментальные методы определения истинной теплоемкости можно разделить на две группы. В первую группу входят методы, связанные с периодическим вводом тепла в калориметр в изотермических или адиабатических условиях. При калориметрических измерениях этими методами удастся подойти очень близко к состоянию равновесия исследуемого вещества и тем самым получить точные значения C_p в равновесном состоянии.

Вторая группа методов использует принцип непрерывного нагревания калориметра, преимущественно в адиабатических условиях. Точность измерения теплоемкости при этом снижается. Как правило, этими методами удастся исследовать вещества с достаточно высокой теплопроводностью. Главный недостаток этих методов – наличие температурных градиентов в калориметре. Для уменьшения влияния этого искажения следует ограничиваться невысокими скоростями нагревания: до (3-4) К/мин.

Лабораторная работа № 1

ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОГО КАЛОРИМЕТРА

Цель работ: Ознакомление с основами экспериментального определения теплоемкости твердых тел стационарным (адиабатическая калориметрия) методом.

В температурном интервале 4÷400 К традиционным и наиболее разработанным методом, позволяющим получать абсолютные значения теплоемкости с высокой точностью, является метод адиабатической калориметрии, в котором теплообмен образца с окружением сводится к пренебрежимо малой величине. Точность любого калориметрического метода ограничена тепловыми потерями, от которых полностью избавиться невозможно. Приходится выбирать между экспериментом, в котором эти потери очень малы и с трудом поддаются учету, и экспериментом, в котором значительные потери могут быть вычислены. Адиабатическая калориметрия соответствует первому случаю. В отличие от других методов она позволяет получать надежные и точные результаты измерения, как в широких интервалах температур, так и в окрестностях особых точек.

Устройство калориметрической установки

Адиабатическая калориметрическая установка схематически представлена на рис. 1. Криостат погружного типа представляет собой вакуумный контейнер (7), находящийся в сосуде с жидким хладагентом (10). Внутри криостата смонтированы элементы адиабатической системы и контейнер с образцом (1 и 2). Радиационный теплообмен минимизируется путем покрытия серебром внутренней поверхности оболочки (внутреннего адиабатического экрана) (3) и полированной алюминиевой фольгой наружной поверхности контейнера (2). Уменьшение конвективного теплообмена достигается за счет вакууммирования криостата до давления $\sim 10^{-5}$ мм. рт. ст. Перенос тепла по коммуникационным проводам максимально снижается за счет выбора их малого диаметра (0.05 – 0.08 мм), ограничиваемого только соображениями прочности. Провода, идущие извне к адиабатическому экрану (3), предварительно попадают на терморегулируемое кольцо (8) и принимают его температуру, которая поддерживается равной температуре экрана (3). Внешний термостатирующий экран (9) необходим для обеспечения постоянства условий теплообмена адиабатического экрана (3) с окружающей средой в широком диапазоне температур.

Все адиабатические элементы заключены в оболочку с равномерно распределенной температурой. Это условие обеспечивается тем, что объем вакуумного контейнера (7), погруженного в сосуд Дьюара с жидким азотом (10), замкнут массивной медной ловушкой (5), имеющей хороший тепловой контакт с

крышкой контейнера (7), предотвращающей теплообмен излучением содержимого вакуумного контейнера (7) с внешней средой через вакуумпровод.

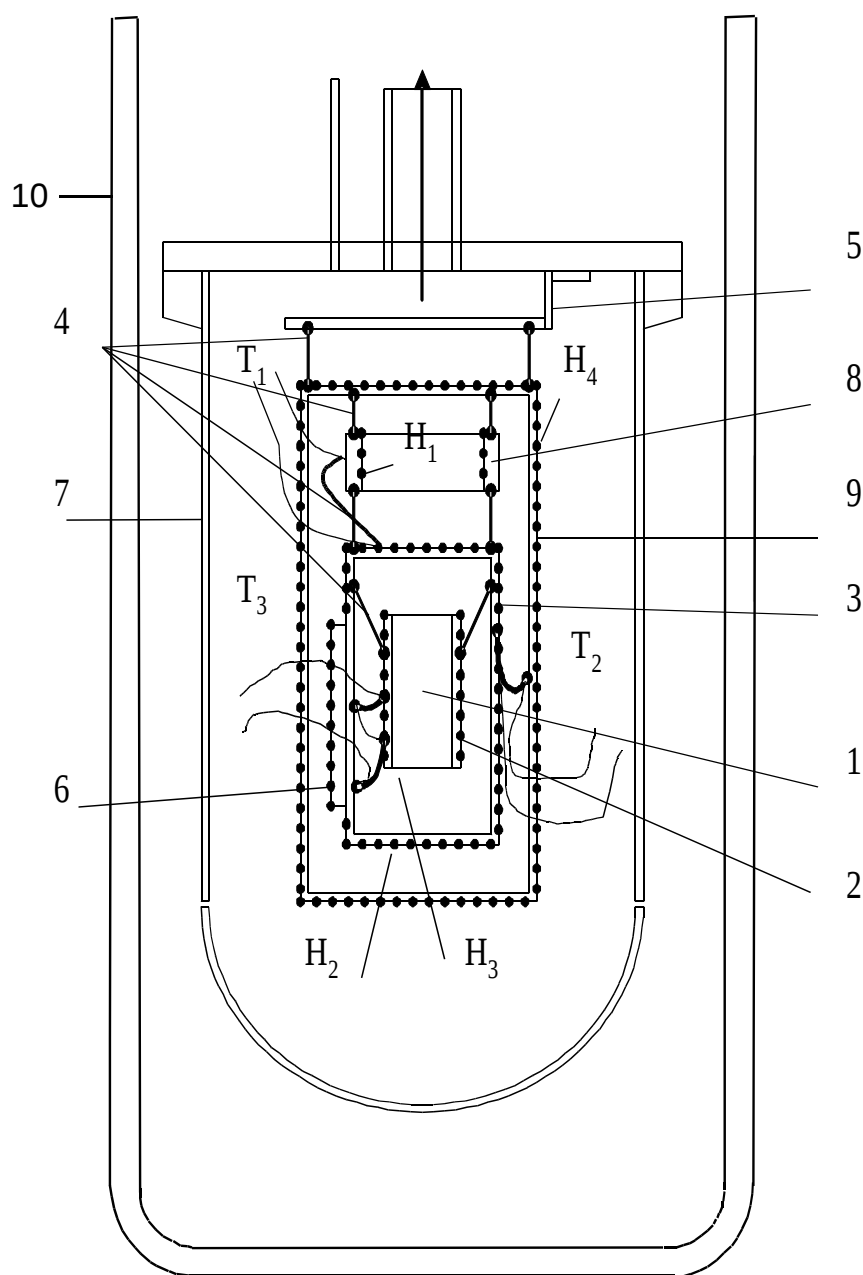


Рис. 1. Схема рабочей части адиабатического вакуумного калориметра. 1-образец, 2-контейнер, 3-внутренний адиабатический экран, 4-подвески (капроновые нити), 5-ловушка, 6-платиновый термометр сопротивления (ТС), 7-вакуумный контейнер, 8-терморегулируемое кольцо, 9-внешний термостатирующий экран, 10-сосуд Дьюара с жидким хладагентом. H_1 , H_2 , H_3 и H_4 – нагреватели кольца, адиабатического экрана, контейнера с образцом и термостатирующего экрана.

Измерение и регулирование термодинамических параметров

Контроль теплообмена между элементами адиабатической системы осуществляется с помощью медь-константановых дифференциальных термопар T_1 , T_2 и T_3 (рис. 1), обладающих высокой чувствительностью ($dE/dT = 20 - 40$ мкВ/К) и малой теплопроводностью вплоть до температур жидкого азота. В данной конструкции необходимо регулировать разность температур между следующими парами элементов: контейнер с образцом – адиабатический экран (термопара T_3 , $\Delta T=0$), адиабатический экран – кольцо (термопара T_1 , $\Delta T=0$), адиабатический экран – внешний экран (термопара T_2 , $\Delta T \neq 0$). Блок-схема каналов регулирования параметров приведена на рис. 2. Сигнал от термопар поступает на фотоэлектронный усилитель Φ -116 (Φ) и затем на вход электронного пропорционально-интегрального регулятора температуры ВРТ-2 (A). Регулятор управляет напряжением на нагревателе соответствующего элемента через усилитель мощности (Y).

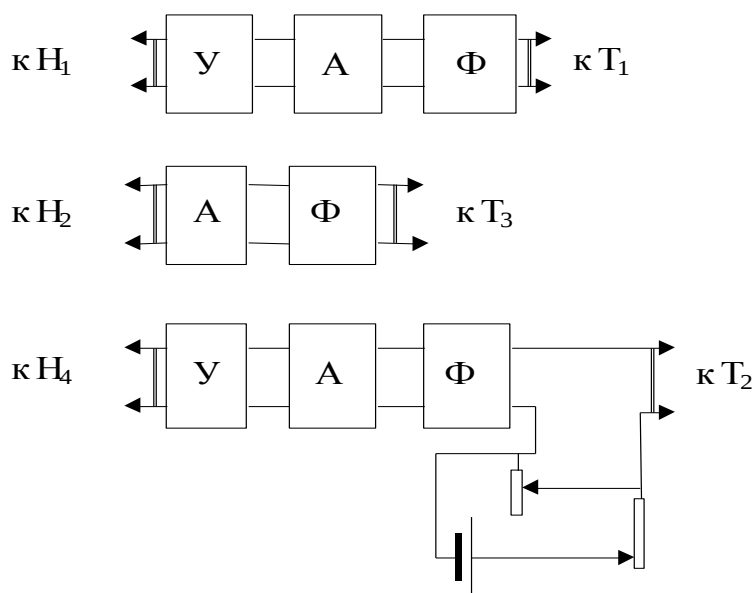


Рис. 2. Блок-схемы каналов регулирования температуры. У - усилитель мощности, А - регулятор температуры ВРТ-2, Ф - фотоусилитель; T_1 , T_2 , T_3 - термопары; H_1 , H_2 , H_4 - нагреватели соответствующих элементов адиабатической системы.

Поскольку образцы для исследований представляют собой в основном монокристаллы с объемом меньше или порядка 1 см^3 , использование традиционных контейнеров с расположенными на них термометром и нагревателем нецелесообразно. В установке используется вариант монтажа с платиновым термометром сопротивления ТСПН (6 на рис. 1), вынесенным на адиабатический экран. Такая конструкция неизбежно приводит к ошибке измерения температуры образца, которая определяется точностью регулирования

адиабатических условий. Проверка показывает, что во всем рабочем интервале температур различие температур термометра и образца не превышает 0.01 К.

Контейнер для образца изготавливается из тонкой алюминиевой фольги, на поверхность которой, обращенной к образцу, приклеивается нагреватель из константанового провода. Для обеспечения надежного теплового контакта между контейнером и образцом применяется вакуумная смазка, теплоемкость которой известна.

Схемы измерения сопротивления термометра и мощности нагрева образца показаны на рис. 3.

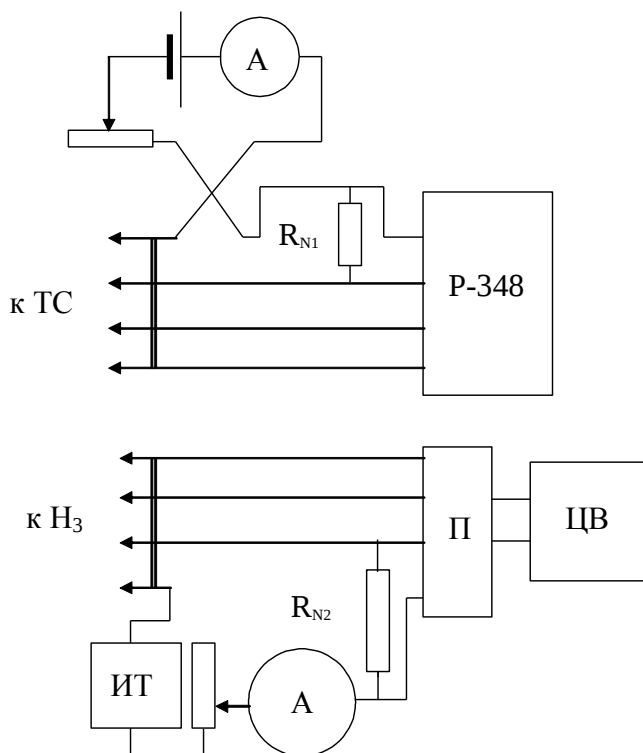


Рис. 3. Схемы измерения сопротивления термометра и мощности, выделяемой на нагревателе образца. А – миллиамперметр, Р-348 – потенциометр, ЦВ – цифровой вольтметр, П - переключатель ТС – термометр сопротивления, R_{N1} и R_{N2} – образцовые сопротивления, ИТ – стабилизатор тока, Н₃ – нагреватель образца.

Адиабатическая калориметрия позволяет проводить измерения теплоемкости двумя методами: непрерывных и дискретных нагревов. Метод дискретных нагревов является основным в адиабатической калориметрии для получения наиболее точной температурной зависимости теплоемкости в широком интервале температур.

Метод дискретных (периодических) нагревов

Процесс измерений заключается в следующем. Сначала в течение 20-40 минут контролируется линейное от времени изменение температуры образца (температурный “ход”) с очень небольшой скоростью: $|dT/dt| \leq 10^{-6}$ град/сек.

Контроль производится путем измерения через равные промежутки времени (2.5 мин) падения напряжения U_T и U_{N1} соответственно на термометре ТС и на эталонном сопротивлении R_{N1} (рис. 3). Измерения производятся с помощью потенциометра Р-348. Изменение во времени отношения $W = U_T/U_{N1}$ качественно соответствует изменению температуры образца. На рис. 4 нижняя прямая (W1) соответствует начальному “ходу” температуры. После того, как надежно установлена линейность изменения температуры, нагреватель образца включается в цепь стабильного источника напряжения на строго фиксированное время ($\Delta\tau \sim 5 \div 60$ мин.). Величина падения напряжения на нагревателе U_H и ток I_H , проходящий через него, измеряются при помощи цифрового вольтметра (ЦВ на рис. 3). Количество тепла, выделившееся на нагревателе и сообщенное образцу, вычисляется как

$$\Delta Q = U_H \times I_H \times \Delta\tau = U_H \times U_{N2} \times \Delta\tau / R_{N2}, \quad (1)$$

где U_{N2} падение напряжения на образцовом сопротивлении R_{N2} , включенном последовательно в электрическую цепь нагревателя образца (рис. 3). После окончания нагрева и выравнивания температуры по объему образца (обычно ~ 5 мин) вновь осуществляется контроль линейности температурного хода (верхняя прямая на рис. 4).

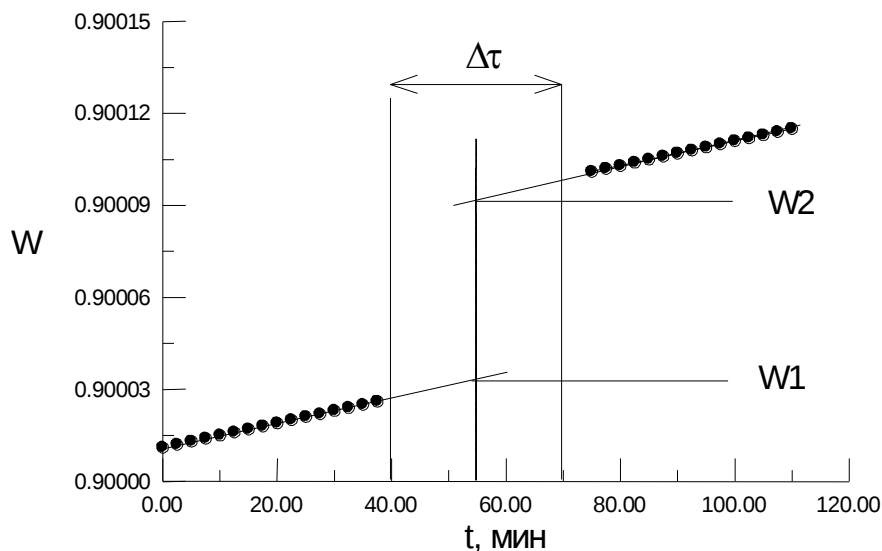


Рис. 4. Пример цикла “ход”- нагрев – “ход” и экстраполяции “ходов” к середине нагрева.
 $W = U_T/U_{N1}$, $\Delta\tau$ -время нагрева.

Экстраполяция “ходов” $W(t)$ к моменту времени, соответствующему середине нагрева, позволяет определить величины $W1$ и $W2$, через которые вычисляются температуры начала T_1 и окончания T_2 нагрева.

Расчет производится путем приведения относительного сопротивления термометра

$$W_T = W \times R_{N1} / R_0 = (U_T \times R_{N1}) / (U_{N1} \times R_0) \quad (2)$$

к стандартным таблицам МПТШ-68. Здесь $R_{N1}=100$ Ом, $R_0=99.8375$ Ом – сопротивление термометра при 0°C .

Изменение температуры образца за время нагрева определяется как разность

$$\Delta T_H = T_2 - T_1. \quad (3)$$

Теплоемкость образца определяется как отношение количества сообщенного образцу тепла к приросту температуры

$$C_p = \frac{\Delta Q}{\Delta T_H}. \quad (4)$$

Полученное значение теплоемкости относится к средней температуре опыта

$$\bar{T} = \frac{T_2 + T_1}{2}. \quad (5)$$

Погрешность измерений теплоемкости

Относительная ошибка определения теплоемкости вычисляется по формуле

$$\frac{\delta C_p}{C_p} = \frac{\delta \Delta Q}{\Delta Q} + \frac{\delta(\Delta T_H)}{\Delta T_H}. \quad (6)$$

Погрешность определения ΔT_H зависит от точности поддержания адиабатических условий и линейности температурного хода системы и составляет около $\pm 1 \times 10^{-4}$ К. Таким образом, ошибка в измерении теплоемкости из-за неопределенности хода в зависимости от ΔT_H составляет:

при $\Delta T_H = 1$ градус $\delta(\Delta T_H)/\Delta T_H = 1 \times 10^{-2} \%$;

при $\Delta T_H = 10^{-2}$ градуса $\delta(\Delta T_H)/\Delta T_H = 1\%$.

Эта ошибка может существенно возрасти при большом времени установления термодинамического равновесия образца, что довольно часто наблюдается при исследовании фазовых переходов первого рода.

Ошибка в определении количества тепла ΔQ , подведенного к образцу, складывается из ошибок измерений напряжений U_{N2} и U_H потенциометром, ошибки измерения времени нагрева секундомером и класса точности используемого

эталонного сопротивления. Все это приводит к небольшой величине $\delta\Delta Q/\Delta Q \approx \pm 0.1\%$.

Таким образом, при $\Delta T_H = 1$ К максимально возможная расчетная погрешность определения теплоемкости составляет $\delta C/C \approx 0.1\%$.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с устройством и принципом работы адиабатической калориметрической установки.
2. Ознакомиться с техническим описанием потенциометра Р-348 или цифрового вольтметра (см. Приложение 2 к Лабораторной работе N 1). Выполнить настройку измерительных токов потенциометра или вольтметра.
3. Произвести в течение 25 - 30 минут через определенные промежутки времени (2-3 минуты) измерения падений напряжения U_T и U_{N1} на термометре сопротивления ТС и образцовом сопротивлении R_{N1} . Фиксировать данные в таблице, вычислять величину $W = U_T/U_{N1}$ и строить график зависимости $W(t)$.
4. Включить нагреватель образца на строго контролируемое время (20-30 минут). В середине нагрева настроить цифровой вольтметр и произвести измерения падений напряжения U_H и U_{N2} на нагревателе образца и эталонном сопротивлении $R_{N2}=10$ Ом. Вычислить количество тепла, введенного в образец.
5. Выключить нагреватель образца. Повторить операции п. 3.
6. По методике, описанной в разделе «**Метод дискретных периодических нагревов**», экстраполировать температурные “ходы” до и после нагрева к моменту времени, соответствующему середине нагрева. Определить температуры образца до и после нагрева по таблице МПТШ-68 (Приложение 1 к Лабораторной работе N 1), вычислить ΔT_H , среднюю температуру образца $\bar{T}$ и теплоемкость образца C_p .

Требования к отчету

Отчет должен содержать:

- 1) таблицу, включающую данные об измеряемых в процессе эксперимента величинах;
- 2) расчет величин ΔT_H , $\bar{T}$ и C_p ;
- 3) расчет погрешности выполненных измерений.

Контрольные вопросы

1. Что такое теплоемкость? Связь теплоемкости с процессами и термодинамическими функциями.
2. Принцип измерения теплоемкости адиабатическим калориметром по методу дискретных нагревов.
3. Основные факторы, влияющие на точность измерения теплоемкости методом адиабатического калориметра.

Литература

1. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977.
2. Низкотемпературная калориметрия / под редакцией С.А.Улыбина. М.: Мир. 1971.
3. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. М.: Издательство Московского университета.1981.
4. Температурные измерения. Справочник. Киев: Наукова Думка. 1989.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Фазовые переходы

В термодинамике фазой называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний (фаз) того же вещества.

Переход из одной фазы в другую при изменении внешних условий (температура, давление, магнитное и электрическое поле и т.д.) называется **фазовым переходом** (ФП) и связан с качественными изменениями свойств вещества. В более узком смысле ФП – это скачкообразное изменение физических свойств при непрерывном изменении внешних параметров. Различие двух трактовок термина «фазовый переход» видно из следующего примера. Переход вещества из газовой фазы в плазменную в узком смысле не является ФП, т. к. ионизация газа происходит постепенно.

Значение температуры, давления или какого-либо другой физической величины, при котором происходит ФП, называется точкой фазового перехода. Различают ФП двух родов.

ФП первого рода характеризуются тем, что в точке перехода, помимо равенства температур и давлений, равны между собой химические потенциалы сосуществующих фаз. При ФП первого рода скачком меняются первые производные от химического (или удельного изобарно-изотермического) потенциала, т. е. такие величины, как энтропия $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = -s$ и удельный объем $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = v$. Очевидно, что такой фазовый переход сопровождается работой фазового перехода

$$l_{1-2} = p(v_2 - v_1). \quad (1)$$

В единице массы вещества при ФП первого рода поглощается (при нагревании) или выделяется (при охлаждении) вполне определенное количество теплоты, называемое теплотой фазового перехода. ФП первого рода широко распространены в природе. К ним относятся: испарение и конденсация, плавление и затвердевание, сублимация и конденсация в твердую фазу, а также некоторые структурные ФП в твердых телах.

Линия раздела фаз на фазовых диаграммах (p - T , p - v и т.д.) называется кривой фазового равновесия. Для получения уравнения кривой фазового равновесия необходимо рассмотреть в дифференциальной форме химические потенциалы находящихся в равновесии фаз. Если изменить давление p и температуру T на малые величины dp и dT , так чтобы при новых параметрах

$(p+dp)$ и $(T+dT)$ двухфазная система опять находилась в состоянии равновесия, то справедливыми будут следующие уравнения

$$\varphi_1 + d\varphi_1 = \varphi_2 + d\varphi_2 \quad d\varphi_1 = d\varphi_2. \quad (2)$$

Учитывая, что $d\varphi = \nu dp - s dT$, уравнение (2) будет выглядеть следующим образом

$$\nu_1 dp - s_1 dT = \nu_2 dp - s_2 dT, \quad (3)$$

и отсюда

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\nu_2 - \nu_1}{s_2 - s_1}. \quad (4)$$

Уравнение (4) называется уравнением Клапейрона-Клаузиуса. Оно устанавливает связь между производной вдоль кривой фазового равновесия и удельными свойствами фаз.

Так как процесс равновесного ФП является изобарно-изотермическим, удельная теплота ФП представляет собой разность энтальпий фаз

$$q_{1-2} = T(s_2 - s_1) = h_2 - h_1, \quad (5)$$

и тогда уравнение (4) можно представить в виде

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\nu_2 - \nu_1)}{q_{1-2}}. \quad (6)$$

ФП второго рода это такие переходы, при которых в точке перехода равны потенциалы фаз и их первые производные, и только вторые производные различаются на конечные величины: теплоемкость $\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$, сжимаемость

$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \nu}{\partial p}\right)_T$, тепловое расширение $\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial p}\right) = \left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_p$. Очевидно, что для ФП второго рода работа и теплота равны нулю. Следовательно, правая часть уравнения Клапейрона-Клаузиуса для этих переходов представляет неопределенность вида 0/0.

Эту неопределенность можно раскрыть, если взять от числителя и знаменателя производные по температуре

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial(s_2 - s_1)_p}{\partial T}}{\frac{\partial(v_2 - v_1)_p}{\partial T}} = \frac{\frac{C_{p2} - C_{p1}}{T}}{\left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p} = \frac{\Delta C_p / T}{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \quad (7)$$

и по давлению

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial(s_2 - s_1)_T}{\partial p}}{\frac{\partial(v_2 - v_1)_T}{\partial p}} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}. \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) называются уравнениями Эренфеста и связывают производную вдоль кривой равновесия второго рода со скачками вторых производных от потенциалов фаз. Совместное решение этих уравнений позволяет связать между собой изменения теплоемкости, теплового расширения и сжимаемости при фазовом переходе второго рода

$$\frac{\Delta C_p}{T} = - \frac{\left[\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right]^2}{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}. \quad (9)$$

Помимо скачкообразных изменений при температурах ФП первых и вторых производных от термодинамического потенциала соответствующим им термодинамическим свойствам (энтропии, удельному объему, теплоемкости, коэффициенту теплового расширения, сжимаемости и т.д.) присуще аномальное поведение и в некоторой области температур выше и ниже температуры перехода. В связи с этим надо иметь ввиду, что при переходах первого рода довольно часто скрытая теплота перехода, определяемая по формуле (5) является только частью **полного изменения энтальпии**, представляющего собой сумму скрытой теплоты и изменения энтальпии, обусловленного аномальным поведением изобарной теплоемкости $\Delta C_p(T)$

$$\Delta h = q_{1-2} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (10)$$

При ФП второго рода скрытая теплота перехода равна нулю и изменение энтальпии определяется лишь вторым слагаемым в (10). Пределы интегрирования зависят от интервала температур, в котором в реальных экспериментах наблюдается аномальная теплоемкость. Для различных веществ этот интервал, как правило, колеблется в пределах от нескольких градусов до десятков градусов.

Вышесказанное легко переносится на определение *изменения энтропии*, которое, учитывая связь между энтропией и теплоемкостью $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$, для ФП первого рода выглядит следующим образом

$$\Delta s = \delta s_{1-2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (11)$$

Здесь δs_{1-2} – скачок энтропии. Естественно, что энтропия ФП второго рода описывается только интегральной функцией в (11).

Гистерезис температуры перехода

Помимо рассмотренных особенностей поведения термодинамических свойств при фазовых переходах первого рода существует еще одно явление, связанное с ними и называемое *тепловым (температурным) гистерезисом*. Суть его состоит в том, что температура ФП первого рода в процессе нагревания исследуемого вещества ($T_{\text{ФП}}^{\text{НАГР}}$) оказывается выше, чем в процессе охлаждения ($T_{\text{ФП}}^{\text{ОХЛ}}$).

Физическая природа теплового гистерезиса обусловлена существованием *спинодальных состояний*, которые представляют собой предельные состояния однородной термодинамической системы (жидкости, пара, кристалла), достигаемые при изменении внешних параметров. В спинодальном состоянии однородная система находится на границе термодинамической устойчивости и достаточно сколь угодно малого внешнего воздействия, чтобы она потеряла устойчивость. В результате система переходит из однородного и однофазного состояния в двухфазное, в котором сосуществуют либо фазы с разным агрегатным состоянием, либо (в твердых телах) фазы с разной кристаллической симметрией. Границы устойчивых состояний однородного тела, представляющие собой поверхности в термодинамическом p, V, T – пространстве, называют *спинодалями*. На фазовых диаграммах спинодали изображаются линиями.

На рис. 1а представлена диаграмма p – T для фазового перехода жидкость–пар, на которой линия равновесных фазовых переходов АК (*бинодаль*) заканчивается в критической точке К. Эта же точка является общей как для бинодали, так и для двух спинодалей, соответствующих предельным

состояниям жидкости ВК и пара В'К. Если жидкость с параметрами, соответствующими точке С, нагревать при постоянном давлении, то она не изменит агрегатного состояния до точки Е, лежащей на спинодали ВК, что соответствует предельному перегретому состоянию жидкости. При дальнейшем малейшем изменении температуры неизбежно произойдет переход в газообразное состояние. Если совершить обратный изобарный процесс из точки F, то в переохлажденном состоянии газ (пар) будет существовать до точки D на спинодали В'К. Разность температур в точках Е и D определяет величину температурного гистерезиса $\delta T_{\text{ФП}}$ при данном давлении.

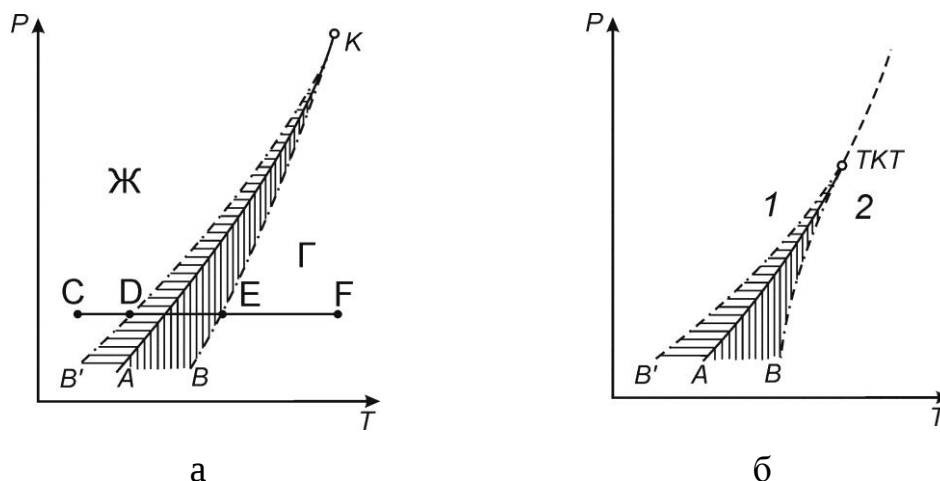


Рис. 1. Фазовые р-Т диаграммы для фазовых переходов жидкость-пар (а) и в твердых телах (б). КА – линия равновесия фаз, ВК, В'К – спинодали.

Линия равновесных фазовых переходов в твердых телах на диаграмме р–Т имеет в качестве особой точки трикритическую (ТКТ), в которой сходятся две спинодали и бинадаль, а продолжение линии АК при параметрах, превышающих параметры точки ТКТ, соответствует превращениям второго рода (рис. 1б).

Из р-Т диаграмм видно, что величина $\delta T_{\text{ФП}}$ определяется степенью близости параметров равновесного фазового перехода к параметрам критической (для переходов жидкость $\leftrightarrow$ пар) или трикритической (для переходов в твердых телах) точек (рис. 1). Как в критической, так и трикритической точке величина $\delta T_{\text{ФП}}$ и скрытая теплота перехода равны нулю.

На диаграмме Т–v (рис. 2) бинадали и спинодали представляют собой куполообразные кривые, имеющие в максимуме в качестве общей точки критическую, в которой выполняется условие $\partial T / \partial v = 0$. В заштрихованных областях фазы существуют в метастабильных состояниях.

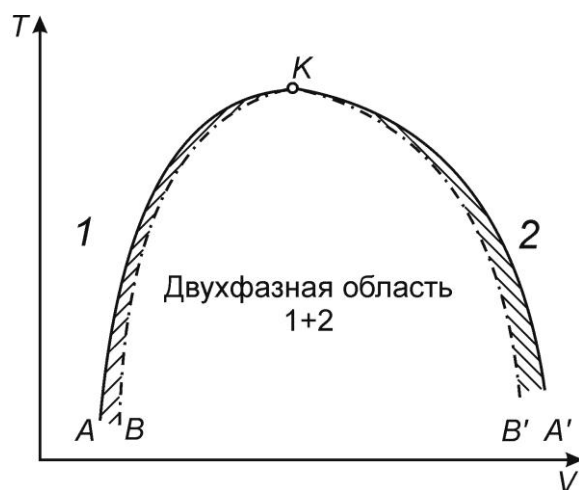


Рис. 2. Фазовая T - v диаграмма для переходов жидкость-пар. АК, А'К – линия равновесия фаз, ВК, В'К – спинодали.

Дифференциальная калориметрия

Дифференциальная калориметрия относится к методам непрерывного нагрева и находит широкое применение в области низких и особенно высоких температур. Точность измерений теплоемкости с использованием такого калориметра составляет 0.5 – 5 %. С другой стороны, дифференциальная калориметрия относится к экспресс-методам, очень удобным для исследования различных процессов в твердых телах (кристаллах, керамиках, стеклах, сплавах, композитах и т.д.), сопровождающихся поглощением или выделением тепла, и позволяет сравнительно быстро получить информации о соответствующих параметрах: температуре теплового эффекта, энтальпии, энтропии и т.д.

Дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-2М

Дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-2М предназначен для измерения термодинамических характеристик (энтальпии, теплоемкости) образцов в диапазоне температур от 123 К до 773 К при проведении исследований в области химии, физики, металлургии, биологии и т.д. В отличие от адиабатической калориметрии, в которой теплообмен образца автоматически сводится к пренебрежимо малой величине и не учитывается в расчетах, принцип работы дифференциального сканирующего микрокалориметра (ДСМ) основан на непосредственном измерении и регистрации поглощаемого или выделяемого теплового потока исследуемым образцом в процессе его нагрева или охлаждения, а также в изотермическом режиме.

Калориметрический блок

Основой прибора является калориметрический блок с расположенными в нем камерой для образца (рабочей камерой) (1) и камерой сравнения (эталонной камерой) (2), нагревателями (3) образца и эталона и платиновыми термометрами сопротивления (4), контролирующими тепловые режимы камер (рис. 3).

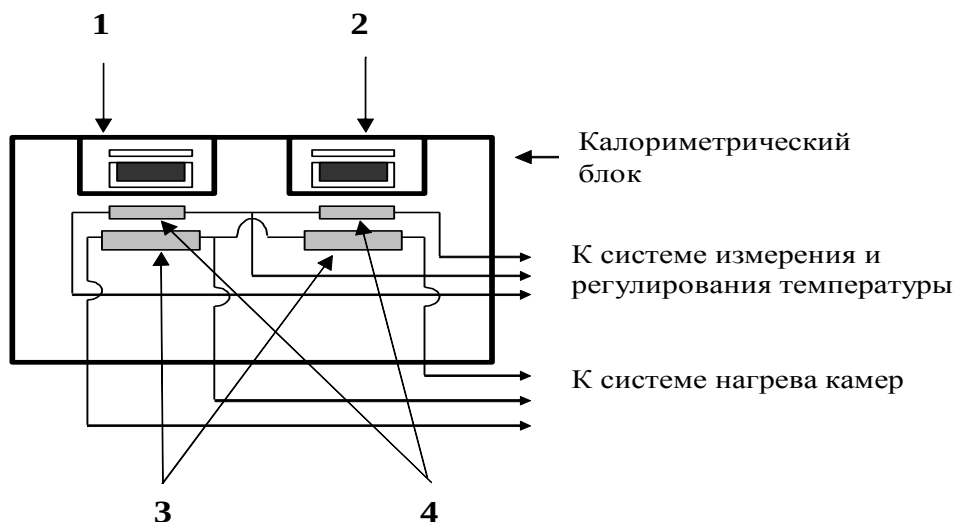


Рис. 3. Схема измерительного блока микрокалориметра ДСМ-2М. 1 - рабочая камера, 2 - камера сравнения, 3 – нагреватели образца и эталона, 4 – платиновые термометры сопротивления.

Термометры сопротивления, вмонтированные в днища камер, включены в плечи электрического измерительного моста. При наличии тепловыделения (телопоглощения) в исследуемом образце, например в случае фазового перехода, температурный баланс камер нарушается. При этом возникает электрический разбаланс в плечах измерительного моста, величина которого прямо пропорциональна разности мощностей тепловых потоков через испытуемый образец и эталон. Этот сигнал усиливается усилителем регулятора компенсации, и ток компенсации подается на нагреватель рабочей камеры (1) для восстановления равенства тепловых потоков через образец и эталон. Ток компенсации прямо пропорционален мощности измеряемого теплового процесса. Это позволяет осуществить запись мощности измеряемого процесса путем регистрации на самописце или компьютере электрического сигнала, пропорционального току компенсации. В конструкции прибора предусмотрено автоматическое поддержание постоянной скорости нагрева (охлаждения), поэтому на первом этапе регистрация сигнала производится в зависимости от времени. Затем производится пересчет мощности теплового потока в величину теплоемкости исследуемого образца, а времени в температуру.

Температура блока и камер с помощью нагревателей и автоматической системы терморегулирования может поддерживаться постоянной (изотермический режим) или изменяться с постоянной скоростью. Набор скоростей нагревания (охлаждения) в калориметре ДСМ-2М дискретный и варьируется в пределах от 0.5 до 64 К/мин. Температура камер отсчитывается по индикатору температуры, расположенному на лицевой панели прибора.

Блок-схема измерительной части калориметра

На рис. 4 показана блок-схема измерительной части калориметра.

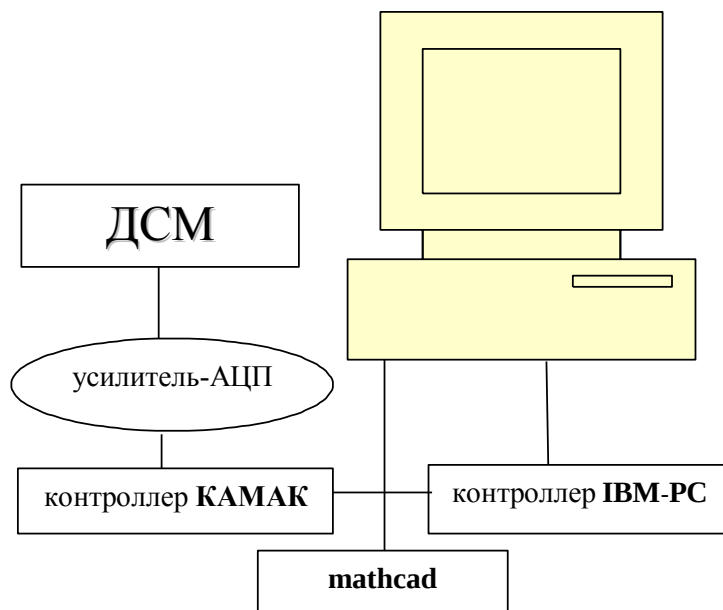


Рис. 4. Блок-схема измерительной части ДСМ-2М.

Сигнал, пропорциональный разности тепловых потоков к измерительной и эталонной ячейкам (разности теплоемкостей образца и эталона ввиду постоянства dT/dt), усиливается и поступает на АЦП (аналого-цифровой преобразователь). Данные с АЦП через контроллер КАМАК считываются управляющей программой в компьютер. Программа служит для снятия экспериментальных данных, отображения их на экране и последующей записи на носитель информации – магнитный диск. Полученные данные записываются в обычный текстовый файл в два столбца и используются для дальнейшей обработки.

Для обработки данных используется математический пакет MATHCAD. В этом пакете можно задать последовательности операций, которые нужно выполнить, а затем ввести входные данные (химическая формула и масса образца, файл экспериментальных данных) и получать готовый результат. Принципы обработки данных и получения информации о термодинамических параметрах фазовых переходов изложены ниже, а программа обработки данных в MATHCAD приведена в Приложении 1.

Подготовка калориметра и образца

Исследуемое вещество измельчается до состояния мелкодисперсного порошка и упаковывается в специальный предварительно взвешенный алюминиевый контейнер $V \approx 0.12 \text{ см}^3$, который накрывается крышкой и запечатывается на ручном прессе. В случае если образец необходимо исследовать без его разрушения, например кристалл, то для обеспечения надежного теплового контакта между образцом и контейнером используется теплопроводящая паста КТП-8. Затем производится определение массы контейнера с образцом.

На основание прибора устанавливается высоко- или низкотемпературный калориметрический блок. Контейнер с испытуемым веществом помещается в рабочую камеру (Р), а в эталонную камеру (Э) – пустой контейнер или контейнер с эталонным веществом, например, корундом. Обе камеры аккуратно накрываются специальными крышками. Рабочий блок изолируется от окружающей среды специальным колпаком, уплотнение которого создается одновременным нажатием и поворотом нижнего накладного кольца.

В случае работы с низкотемпературным блоком необходимо подсоединить шланг подушки с гелием (теплообменным газом) к входной трубке, расположенной на задней стенке основания прибора, и открыть выпускной патрубок. Открыть зажим на шланге подушки с гелием и, надавливая на подушку, продуть камеру гелием, контролируя его выход. Процедуру продувки следует проводить приблизительно в течение 30-40 секунд. После продувки следует закрыть выпускное отверстие. Зажим на трубке подушки закрывать не следует!

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО СКАНИРУЮЩЕГО КАЛОРИМЕТРА

Цель работы: Ознакомление с основами экспериментального определения теплоемкости, энтальпии, энтропии твердых тел, в частности, испытывающих структурные фазовые переходы при изменении температуры, нестационарными (дифференциальная сканирующая калориметрия) методами.

Измерение энтальпии и энтропии перехода

Метод ДСМ является относительным методом. Для получения абсолютных значений тепловых характеристик исследуемого образца необходимо сопоставление экспериментальных результатов с данными, полученными для образцовых (реперных) веществ – корунда, свинца, цинка, олова, висмута. Т.е. прибор требует предварительной калибровки.

Измерение энтальпии фазового перехода в исследуемом образце производится в два этапа. На первом этапе в рабочую камеру калориметра помещается контейнер с исследуемым веществом, а в камеру сравнения – пустой контейнер. Записывается кривая теплопоглощения в процессе нагрева с фиксированной скоростью (рис. 1). На втором этапе в рабочую камеру помещается образцовая мера теплоемкости – корунд, а пустой контейнер в камеру сравнения. Записывается отклонение от базовой линии при нагреве корунда с той же скоростью в диапазоне температур $T_2 - T_1$, в котором наблюдается аномалия в исследуемом образце (рис. 2).

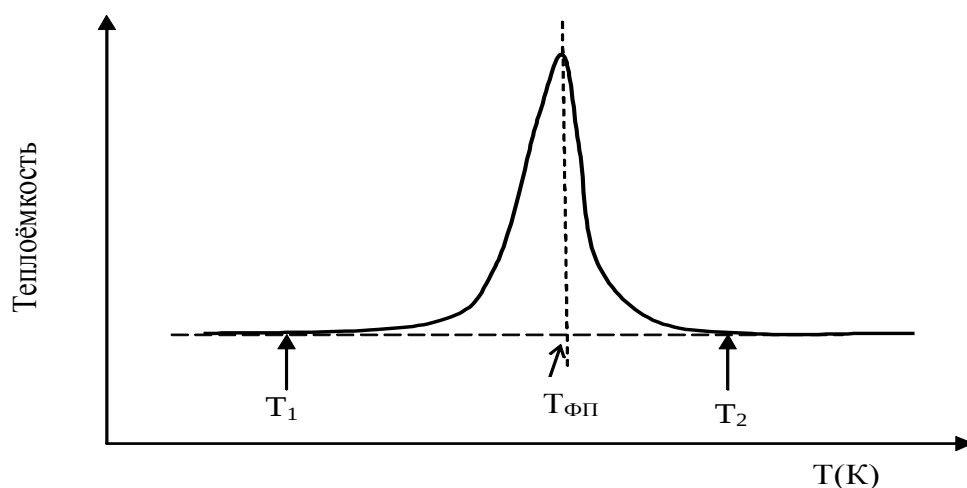


Рис. 1. Пример регистрации фазового перехода, связанного с процессом плавления образца. T_1 , T_2 – температуры начала и конца процесса теплопоглощения, $T_{ФП}$ – температура фазового превращения.

На рис. 1 показан пример регистрации процесса плавления исследуемого образца. В дифференциальной сканирующей калориметрии за температуру перехода $T_{\text{ФП}}$ принимается температура, соответствующая максимуму пика теплоемкости.

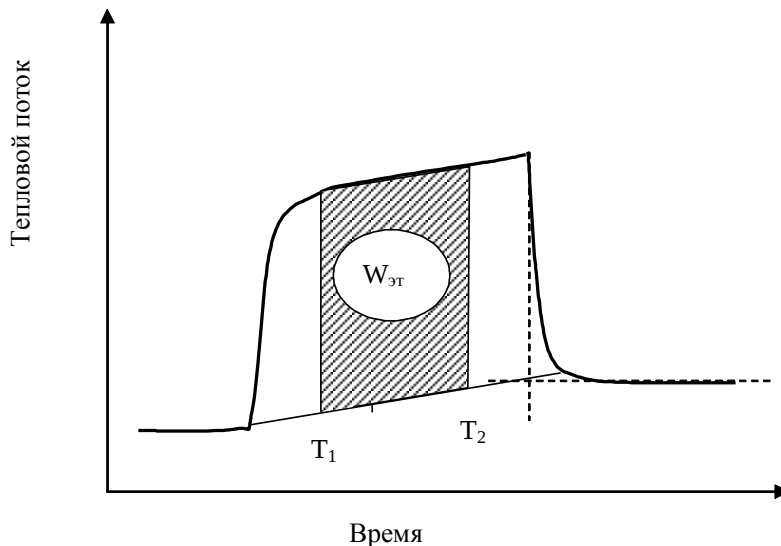


Рис. 2. Запись образцовой меры теплоемкости в некоторой области температур.

Удельная энтальпия фазового перехода определяется по формуле:

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\text{уд}} = \frac{\Delta H_{\text{эм}}^{\text{уд}} \times m_{\text{эм}} \times W_{\text{обр}}}{W_{\text{эм}} \times m_{\text{обр}}},$$

где $\Delta H_{\text{обр}}^{\text{уд}}$ - удельная энтальпия перехода, $\Delta H_{\text{эм}}^{\text{уд}} = H(T_2) - H(T_1)$ - изменение удельной энтальпии корунда при изменении температуры от T_1 до T_2 , $m_{\text{эм}}$ - масса корунда, $m_{\text{обр}}$ - масса образца, $W_{\text{обр}}$ - площадь аномалии в образце, $W_{\text{эм}}$ - площадь заштрихованного участка на рис. 2 при измерении на корунде.

Связь между изменениями энтальпии и энтропии устанавливается на основе уравнения первого закона термодинамики $dh = Tds + vdp$. Так как тепловые измерения на ДСМ выполняются при атмосферном давлении, то процессы нагрева и охлаждения образца можно считать изобарными, и тогда $dh = Tds$. В первом приближении можно считать, что $T = T_{\text{ФП}}$, и тогда энтропия фазового перехода определяется как

$$\Delta s = \frac{\Delta h}{T_{\text{ФП}}}.$$

Порядок выполнения работы

1. Ознакомьтесь с характеристиками исследуемого образца (химический состав, масса, предполагаемая температура фазового перехода).
2. В ячейку (Р) поместите контейнер с исследуемым веществом, а в ячейку (Э) пустой контейнер. Аккуратно закройте крышками обе ячейки. Закройте блок верхней крышкой с камерой для азота и зафиксируйте ее вращением по часовой стрелке.
3. а) В случае, если фазовый переход в исследуемом образце ожидается ниже 350 К, то измерения проводятся с низкотемпературным блоком ДСМ-2М. В этом случае подсоедините подушку с гелием к входной трубке. Откройте выпускное отверстие, на задней стенке прибора. Продуйте камеру гелием, контролируя выход гелия рукой из выпускного отверстия. Эту процедуру следует проводить приблизительно в течение 30-50 секунд, при небольшой скорости продувки. После продувки следует плотно закрыть выпускное отверстие, перекрывать трубку подушки не надо!
4. Включите прибор ДСМ (красная кнопка на передней панели прибора).
5. В случае п. 3а аккуратно налейте в камеру прибора жидкий азот из термоса. По мере его испарения периодически производите долив.
6. Включите компьютер. После загрузки Windows, запустите программу DSM, обслуживающую прибор. Ознакомьтесь с меню и назначением клавиш в программе.
7. Переключением ручки «режим» на передней панели ДСМ-2М в положение «охлаждение» установите температуру на 30-50 градусов ниже температуры предполагаемого фазового перехода. Прибор показывает температуру в шкале Цельсия, отрицательные значения температур получаются вычитанием показаний прибора из 1000, то есть $T = 1000 - T_{\text{прибора}}$. После того как необходимая температура будет достигнута, ручкой «режим» установите прибор в положение «изотерм».
8. Свечение индикатора «работа» означает, что прибор находится в нормальном режиме и температура рабочей ячейки соответствует заданной температуре.
9. Запустите программу на считывание данных и убедитесь, что сигнал ДСМ постоянен и существенные колебания отсутствуют.
10. Ручкой "скорость нагрева" установите скорость 8 К/мин. Переключением ручки «режим» включите нагрев.
11. Через каждые 10 градусов на кривой зависимости ДСМ-сигнала от времени прибор автоматически ставит метку, поэтому обычно начинают нагрев с температуры примерно -129° , -149° , -109° , и т.д. После того как пройдет резкий первоначальный подъем кривой, связанный с установлением динамического равновесия и обычно продолжающийся на

- протяжении 5-6 градусов, программу следует перезапустить и произвести запись. Температуру первой метки следует **обязательно записать**.
12. Произведите регистрацию сигнала в выбранном диапазоне температур. После того как будет достигнут верхний предел диапазона, следует остановить программу и перевести прибор в изотермический режим, с помощью рукоятки «режим».
 13. Сохранить полученные данные в файл. Название файла должно состоять только из цифр и букв английского алфавита, удовлетворять условию 8.3 (ограничение MS-DOS) и содержать название образца и значение первой метки температуры, т.е. иметь вид например *****120.txt (8+3 знаков).
 14. Проведите обработку полученных данных в программе MATHCAD (см. Приложение 1). Определите температуру, энтальпию и энтропию фазового перехода.
 15. Из уравнения Клапейрона-Клазиуса определите скачок объема при фазовом переходе (используйте величину $dT / dp = 5K / \text{кбар}$).

Требования к отчету

Отчет должен содержать:

- 1) графические данные о регистрации сигнала ДСМ в исследованной области температур;
- 2) определение температуры фазового перехода в образце;
- 3) определение энтальпии и энтропии фазового перехода в образце;
- 4) расчет из уравнения Клапейрона-Клазиуса скачка объема.

Контрольные вопросы

1. Фазовые переходы первого и второго рода. Связь между термодинамическими свойствами и функциями в области фазовых переходов.
2. Принцип работы дифференциального сканирующего калориметра.
3. Методика определения термодинамических параметров на калориметре ДСМ-2М.

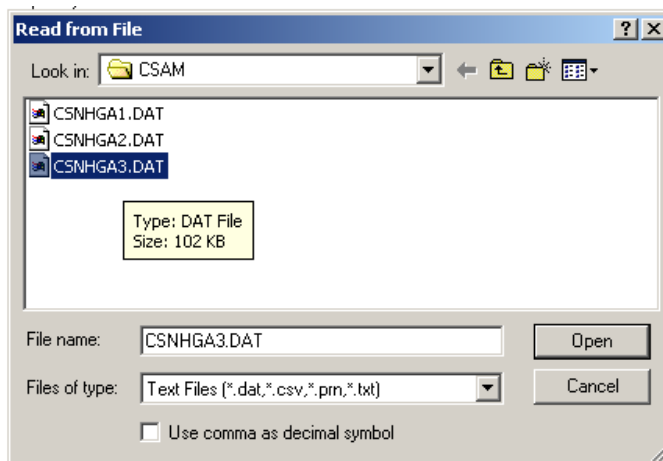
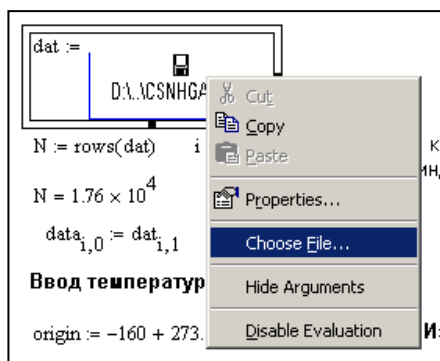
Литература

1. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977.
2. Бойко Б.Н. Прикладная микрокалориметрия. Отечественные приборы и методы. М.: Наука. 2006.
3. Очков В.Ф. Mathcad PLUS 6.0 для студентов и инженеров. М.: КомпьютерПресс. 1996.

Приложение 1. Программа обработка результатов ДСМ эксперимента. MATHCAD файл

Ввод экспериментальных данных.

Подведите курсор к значку дискеты и нажмите правую кнопку мышки. В открывшемся окне выберите пункт меню «Choose File...», а затем файл данных. Если нужно, перейдите в папку, в которой находится нужный вам файл.



at:=
dD:\..\CSNHGA2.DAT

$N := \text{rows}(\text{dat})$
 $i := 0.. \text{rows}(\text{dat}) - 600$ - количество экспериментальных точек и индексирование массива.

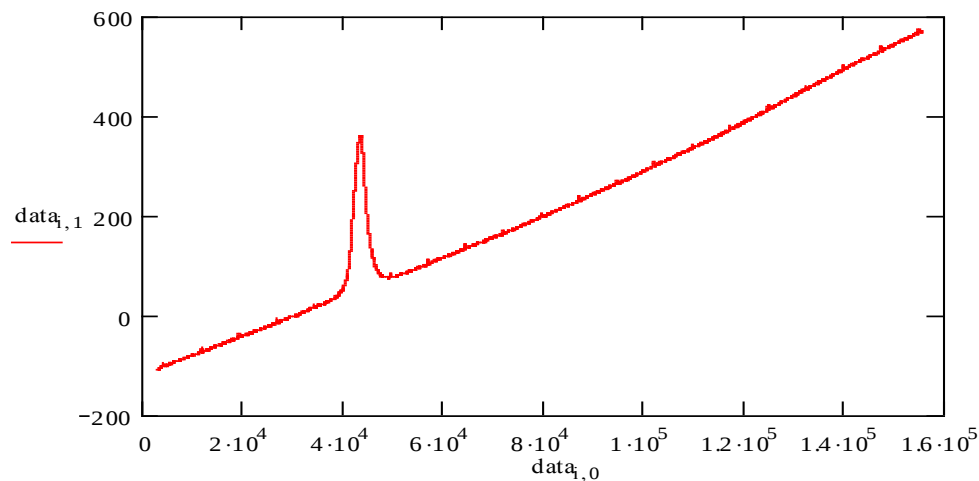
$N = 1.76 \times 10^4$
 $\text{data}_{i,0} := \text{dat}_{i,1}$
 $\text{data}_{i,1} := \text{dat}_{i,0}$

Ввод температуры первой метки

$\text{origin} := -160 + 273.15$ -Измените если нужно температуру первой метки.

Построение графика первичных экспериментальных данных.

$d_{i,1}$ - сигнал ДСМ, пропорциональный разности теплоемкостей рабочей и эталонной ячеек прибора. $d_{i,0}$ - время.



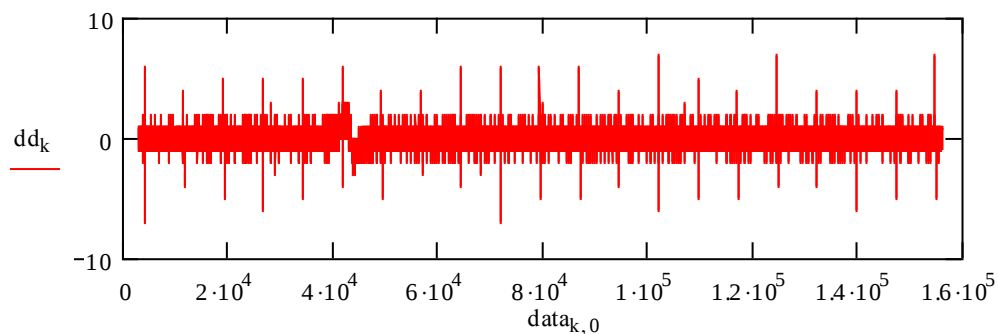
Теперь нужно перейти от шкалы времени к температурной шкале.

Для этого определим положения температурных меток на кривой ДСМ-сигнала.

Локализация температурных меток.

Для локализации меток вычисляем разность значений между соседними точками. Передний фронт метки дает выброс порядка 4-5 единиц. Положения (номера точек) этих выбросов мы и будем определять.

```
k := 1..rows(data) - 2
dd_k := data_{k,1} - data_{k-1,1}
```



Функция Locate дает номера точек M , при которых наблюдается выброс более 3 единиц.

```
c(x) := x > 3
Locate(dd, c) :=
  i ← 0
  M ← 0
  for m ∈ 0..rows(dd) - 1
    if c(dd_m) = 1
      M_i ← m
      i ← i + 1
  M
```

```
M := Locate(dd, c)
mm := 0..rows(M) - 1
tt_mm := data(M_mm), 0
```

$l := 1..rows(M) - 1$

$dt_l := tt_l - tt_{l-1}$ -временной интервал между соседними метками

$dt =$

	0
0	0
1	-10 3
2	-10 3
3	-10 3
4	-10 3
5	-10 3
6	-10 3
7	-10 3
8	-10 3
9	-10 3
10	-10 3
11	-10 3
12	-10 3
13	-10 3
14	-10 3
15	-10 3

Определяем среднее значение интервала по нескольким значениям.

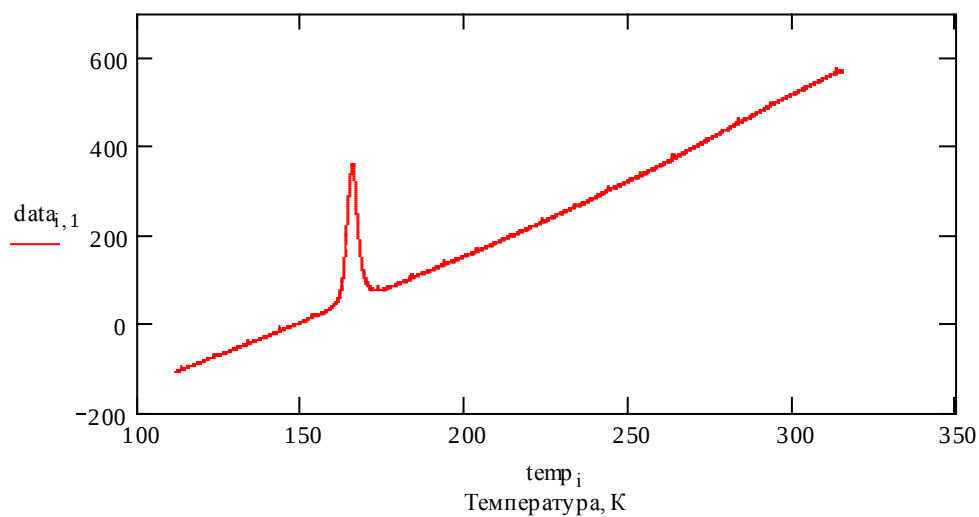
$$\sum_{l=10}^{14} dt_l$$

$$unit := \frac{1}{10.5}$$

$unit = 754.02$ - усредненный интервал между метками

Переходим к температурной шкале

$$temp_i := origin + \frac{data_{i,0} - data_{(M_0),0}}{unit}$$



$$data_{i,0} := temp_i$$

Для определения "базовой линии" удаляем данные, относящиеся к области аномалии.

Программный модуль MATHCAD, формирующий массив данных вне аномальной области.

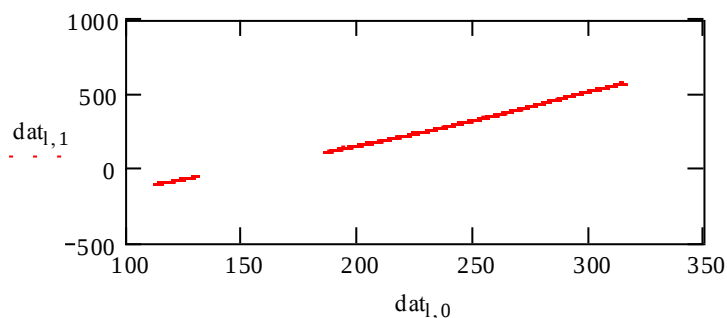
Пределы вырезания можно варьировать.

```

dat := | i ← 0
      | for j ∈ 0..rows(data) - 1
      |   if (dataj,0 < 130) + (dataj,0 > 185)
      |     T<i>j</i> ← (dataT)<j>
      |     i ← i + 1
      | dat ← TT

```

$l := 0..rows(dat) - 1$



Аппроксимация базовой линии полиномом 3 степени.

Для определения коэффициентов полинома используем встроенную функцию MathCAD linfit.

Задаем полином как функцию-вектор

$$F(x) := \begin{pmatrix} 1 \\ x \\ x^2 \\ x^3 \end{pmatrix}$$

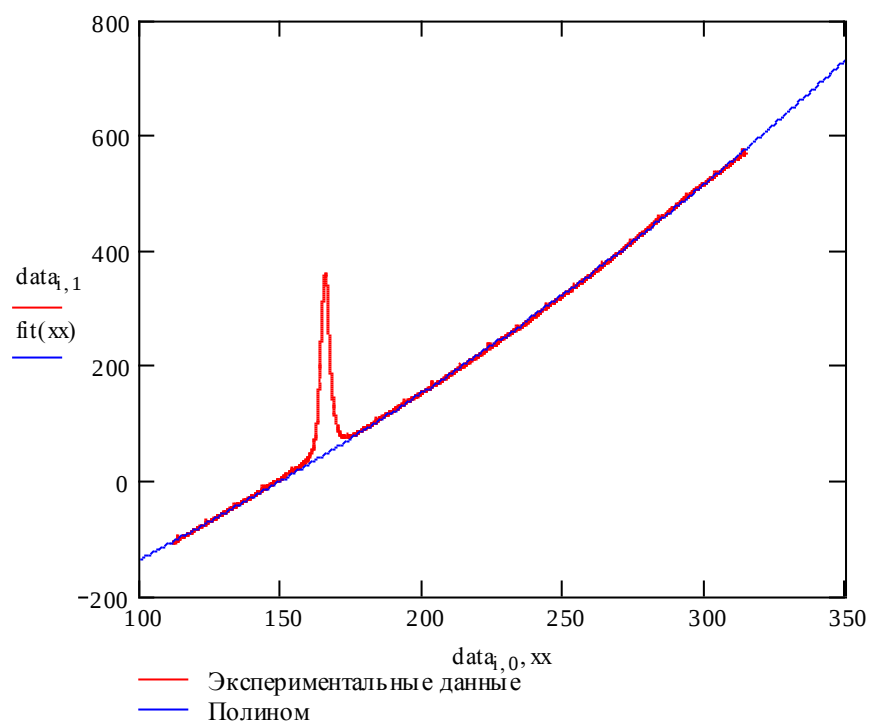
$$S := \text{linfit}(dat^{<0>}, dat^{<1>}, F)$$

Получившиеся коэффициенты полинома.

$$S = \begin{pmatrix} -373.767 \\ 2.203 \\ 1.449 \times 10^{-3} \\ 3.725 \times 10^{-6} \end{pmatrix}$$

$$\text{fit}(xx) := S \cdot F(xx)$$

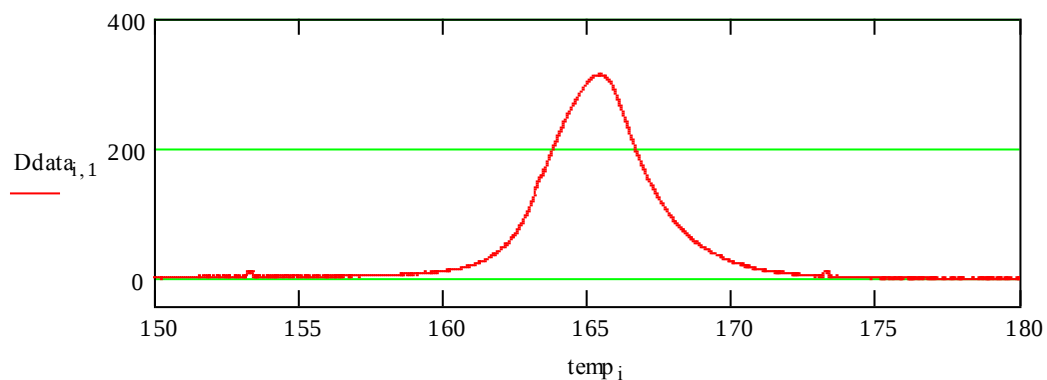
$$xx := 100..350$$



Вычитание базовой линии - определение аномальной составляющей сигнала ДСМ

$$Ddata_{i,1} := data_{i,1} - fit(temp_i)$$

$$Ddata_{i,0} := temp_i$$

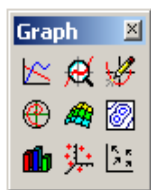


Определение температуры фазового перехода.

Как показывают многочисленные измерения, наиболее надежные значения температуры фазового перехода получаются при определении ее как температуры максимума аномалии.

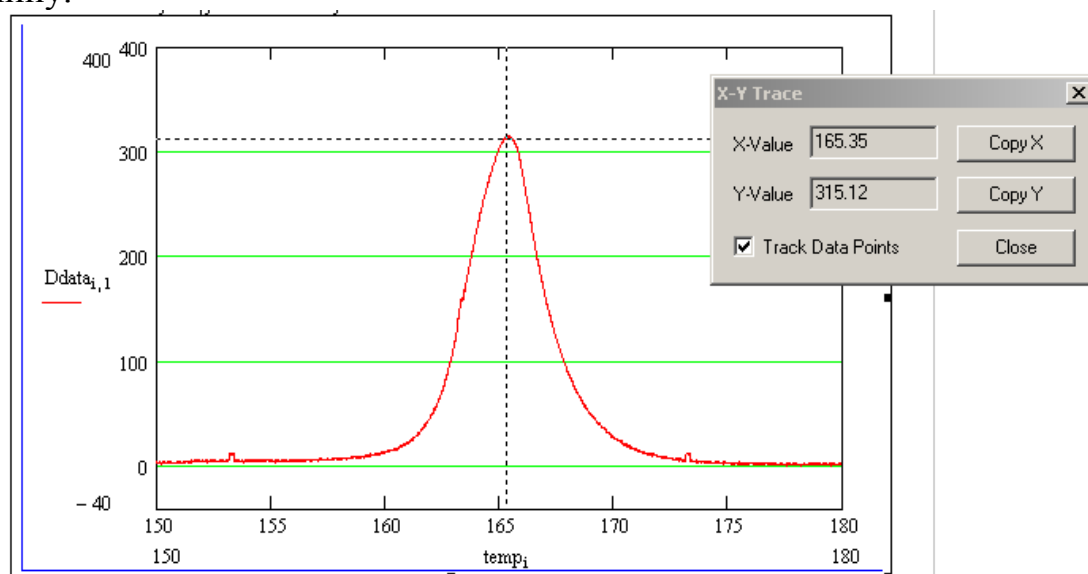
Максимум аномалии определяем следующим образом:

1. Мышкой выделяем график.
2. На панели графических элементов



Выберите значок Trace (в виде карандаша)  и мышкой укажите вершину аномалии. Пересечение пунктирных линий можно двигать по кривой стрелками "влево" и "вправо".

3. Уточните значение максимума и скопируйте соответствующую X-величину.



$T_{ph} := 165.35K$ Температура фазового перехода (температура максимума аномалии).

Для определения изменения энтальпии при фазовом переходе интегрируем аномальную, связанную с фазовым переходом, часть теплоемкости образца по температуре. Т.е. определяем площадь под пиком.

Перевод относительных единиц сигнала ДСМ в единицы теплоемкости J/mol K

Молярный вес исследуемого соединения:

$$\mu := (2 \cdot 132.9054 + 14.00674 + 4 \cdot 1.00794 + 69.723 + 6 \cdot 18.99840) \frac{g}{mole}$$

$M_{sample} := 0.250g$ Масса исследуемого образца в граммах

:= 

D:\..\korund\0.prn

считывание данных

$u1 := \text{cspline}(\text{kor}^{\langle 0 \rangle}, \text{kor}^{\langle 1 \rangle})$
 $\text{kor}(x) := \text{interp}(u1, \text{kor}^{\langle 0 \rangle}, \text{kor}^{\langle 1 \rangle}, x) \cdot \text{joule}$ Переводной коэффициент, полученный
 при записях корунда

$$C_{i,1} := \frac{Ddata_{i,1} \cdot \text{kor}(Ddata_{i,0})}{Msampl} \cdot \mu$$

Вычисление энтальпии (площади под пиком) методом трапеций.

$$\Delta H := \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{data})-2} \frac{C_{i,1} + C_{i+1,1}}{2} \cdot (\text{temp}_{i+1,0} - \text{temp}_{i,0})$$

$$\Delta H = 2.583 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ joule} \quad \text{Энтальпия фазового перехода.}$$

Вычисление изменения энтропии при фазовом переходе.

$$\Delta S := \frac{\Delta H}{T_{ph}}$$

$$\Delta S = 15.62 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ joule} \quad \text{Изменение энтропии при фазовом переходе.}$$

Лабораторная работа № 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГИСТЕРЕЗИСА ПРИ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО СКАНИРУЮЩЕГО КАЛОРИМЕТРА

Цель работы: Определение действительного гистерезиса температуры структурного фазового перехода первого рода.

Влияние скорости нагрева и охлаждения образца на температуру фазового перехода

Фазовые диаграммы состояния строятся на основе теплофизических исследований чистых однофазных веществ, содержание примесей и несовершенство структуры (для твердых тел) которых тщательно контролируется. Таким образом, подобные данные можно использовать в качестве контрольных параметров для определения совершенства тех же веществ, используемых практически. В частности, из фазовых диаграмм, как было сказано выше, можно получить информацию о предельных температурах стабильности исходной и производной фаз, и, таким образом, измерив, например, гистерезис температуры фазового перехода в испытуемом веществе, определить степень отклонения его качества от эталона.

В экспериментах с твердыми телами, проводимых калориметрическими методами, нагрев образца производится с наружной поверхности независимо от метода нагрева. Поэтому в процессе нагрева (охлаждения) по объему образца существует градиент температуры, направленный от его наружной поверхности к центру. Таким образом, в случае если образец испытывает фазовый переход первого рода, то, несмотря на то, что это изобарно-изотермический процесс, градиент на образце сохраняется. Очевидно, что чем больше скорость нагрева (охлаждения) образца, тем дольше будет затягиваться процесс перехода образца в целом в объеме и тем выше (ниже) будет температура фазового перехода, регистрируемая калориметрическим прибором. Выбор оптимальной скорости нагрева весьма затруднителен и связан, в частности, с индивидуальными особенностями исследуемых образцов: скрытая теплота перехода, теплопроводность, совершенство структуры, габариты образца и т.д. Казалось бы, чем меньше скорость изменения температуры образца, тем больше вероятность получить сведения о реальной температуре перехода. Однако, при небольших скоростях тепловые аномалии размываются и ошибка в определении температуры перехода возрастает.

При исследовании фазовых переходов, связанных с плавлением в некоторых кристаллических полимерах, было обнаружено, что скорость нагрева оказывает значительное влияние на температуру плавления. Было показано, что экспериментальные результаты по изучению зависимости

температуры перехода от скорости нагрева совпадают с теоретическими данными по исследованию калориметров с динамическим нагревом: *температура перехода пропорциональна корню квадратному из скорости нагрева.*

Безусловно, такая же зависимость существует и между $T_{\text{ФП}}$, регистрируемой в процессе охлаждения и скоростью изменения температуры образца.

Таким образом, выполняя калориметрические измерения по регистрации температуры фазового перехода в режимах нагрева и охлаждения образца с разными скоростями и экстраполируя полученные данные к $dT/dt = 0$, можно определить действительный гистерезис этой температуры. На рис. 1 приведен пример подобных исследований на кристалле дисеринсульфата моногидрата.

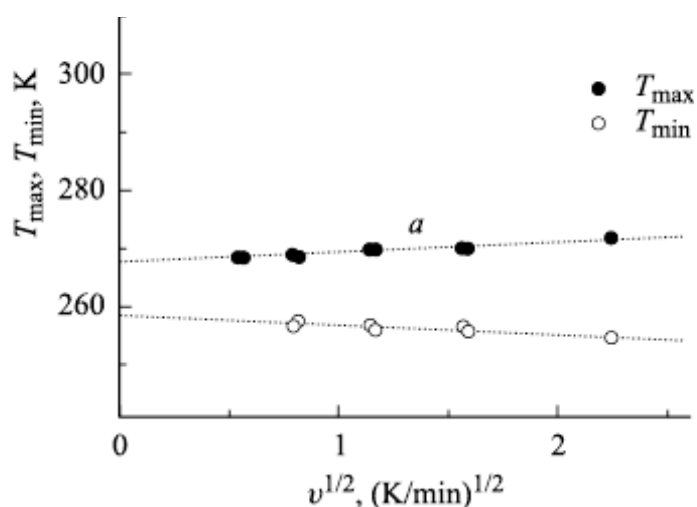


Рис. 1. Зависимость температур фазового перехода T_{max} (нагрев) и T_{min} (охлаждение) от скорости нагрева (охлаждения) для кристалла дисеринсульфата моногидрата.

Описание метода ДСМ и подготовка прибора и образца к исследованию даны выше в описании прибора.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомьтесь с характеристиками исследуемого образца (химический состав, предполагаемая температура фазового перехода).
2. В ячейку (Р) поместите контейнер с исследуемым веществом, а в ячейку (Э) пустой контейнер. Аккуратно закройте крышками обе ячейки. Закройте блок верхней крышкой с камерой для азота и зафиксируйте ее вращением по часовой стрелке.
3. а) В случае, если фазовый переход в исследуемом образце ожидается ниже 350 К, то измерения проводятся с низкотемпературным блоком ДСМ-2М. В этом случае подсоедините подушку с гелием к входной трубке. Откройте выпускное отверстие, на задней стенке прибора.

Продуйте камеру гелием, контролируя выход гелия рукой из выпускного отверстия. Эту процедуру следует проводить приблизительно в течение 30-50 секунд, при небольшой скорости продувки. После продувки следует плотно закрыть выпускное отверстие, перекрывать трубку подушки не надо!

- б) При фазовом переходе выше 350 К используется высокотемпературный блок, не требующий продувки.
4. Включите прибор ДСМ (красная кнопка на передней панели прибора).
 5. В случае п. 3а аккуратно налейте в камеру прибора жидкий азот из термоса. По мере его испарения периодически производите долив.
 6. Включите компьютер. После загрузки Windows, запустите программу DSM, обслуживающую прибор. Ознакомьтесь с меню и назначением клавиш в программе.
 7. Переключением ручки «режим» на передней панели ДСМ-2М в положение «охлаждение» установите температуру на 30-50 градусов ниже температуры предполагаемого фазового перехода. Прибор показывает температуру в шкале Цельсия, отрицательные значения температур получаются вычитанием показаний прибора из 1000, то есть $T = 1000 - T_{\text{прибора}}$. После того как необходимая температура будет достигнута, ручкой «режим» установите прибор в положение «изотерм».
 8. Свечение индикатора «работа» означает, что прибор находится в нормальном режиме и температура рабочей ячейки соответствует заданной температуре.
 9. Запустите программу на считывание данных и убедитесь, что сигнал ДСМ постоянен и существенные колебания отсутствуют.
 10. Ручкой "скорость нагрева" установите скорость **16 К/мин.** Переключением ручки «режим» включите **нагрев**.
 11. Через каждые 10 градусов на кривой зависимости ДСМ-сигнала от времени прибор автоматически ставит метку, поэтому обычно начинают нагрев с температуры примерно -129° , -149° , -109° , и т.д. После того как пройдет резкий первоначальный подъем кривой, связанный с установлением динамического равновесия и обычно продолжающийся на протяжении 5-6 градусов, программу следует перезапустить и произвести запись. Температуру первой метки следует **обязательно записать**.
 12. Произведите регистрацию сигнала в выбранном диапазоне температур. После того как будет достигнут верхний предел диапазона (при температуре выше $T_{\text{ФП}}$ на 20-30 К), следует остановить программу и перевести прибор в **изотермический режим**, с помощью рукоятки «режим».
 13. Сохранить полученные данные в файл. Название файла должно состоять только из цифр и букв английского алфавита, удовлетворять условию 8.3 (ограничение MS-DOS) и содержать название образца и значение первой метки температуры, т.е иметь вид например *****120.txt (8+3 знаков).

14. Убедитесь, что сигнал ДСМ постоянен и существенные колебания отсутствуют. Переключением ручки «режим» включите **охлаждение**. Далее произведите действия, описанные в п. 11. После достижения температуры, выбранной в качестве начальной при работе в режиме нагрева, следует остановить программу и перевести прибор в **изотермический режим**, с помощью рукоятки «режим».
15. Повторить операцию, описанную в п. 13.
16. Последовательно выполнить измерения для скоростей изменения температуры образца **8 К/мин** и **4 К/мин**. Для этого необходимо повторить операции, описанные в пп. 10 – 15.
17. Проведите обработку полученных данных в программе MATHCAD (см. Приложение 1 к Лабораторной работе № 6). Определите температуры фазового перехода в режимах нагрева и охлаждения для разных скоростей изменения температуры и занесите полученные данные в таблицу.

№ опыта	dT/dt, К/мин	(dT/dt) ^{1/2} , (К/мин) ^{1/2}	T _{ФП} , К
1	+16		
2	-16		
3	+8		
4	-8		
5	+4		
6	-4		

18. Постройте график зависимостей T_{ФП}^{НАГР} и T_{ФП}^{ОХЛ} от (dT/dt)^{1/2} и, аппроксимируя массивы данных для режимов нагрева и охлаждения уравнениями прямых, определите значения T_{ФП}^{НАГР} и T_{ФП}^{ОХЛ} при (dT/dt)^{1/2} = 0 и затем величину δT_{ФП}.

Требования к отчету

Отчет должен содержать:

- 1) таблицу экспериментально полученных температур перехода при разных скоростях нагрева и охлаждения;
- 2) график зависимости полученных температур от (dT/dt)^{1/2};
- 3) определение истинного гистерезиса температуры фазового перехода в исследованном образце.

Контрольные вопросы

1. Принцип работы дифференциального сканирующего калориметра.
2. Фазовые переходы первого и второго рода.
3. Фазовые диаграммы p-T и T-v для перехода жидкость-пар. Гистерезис температуры перехода.

Литература

1. Бойко Б.Н. Прикладная микрокалориметрия. Отечественные приборы и методы. М.: Наука. 2006.
2. Новиков И.И. Термодинамика спинодалей и фазовых переходов. М.: Наука. 2000.
3. Очков В.Ф. Mathcad PLUS 6.0 для студентов и инженеров. М.: КомпьютерПресс. 1996.
4. Егоров В.М., Леманов В.В. Фазовый переход в кристаллах дисеринсульфата моногидрата по данным дифференциальной сканирующей калориметрии. Физика Твердого Тела (2006), том 48, вып. 10, с. 1838-1842.

СЖИМАЕМОСТЬ И СКОРОСТЬ ЗВУКА

Сжимаемость

Сжимаемость термодинамических систем (газообразных, жидких и твердых тел) характеризует их способность изменять объем под действием всестороннего (гидростатического) давления. Если они в процессе сжатия не испытывают химических, необратимых структурных и других изменений, то после прекращения действия внешнего давления восстанавливается их первоначальный объем. Именно обратимое изменение занимаемого веществом объема V под равномерным гидростатическим давлением p и называется **сжимаемостью** (или **объемной упругостью**). Количественно сжимаемость характеризуется **коэффициентом объемной сжимаемости**, который выражает уменьшение удельного объема тела при увеличении давления на единицу:

$$\chi = -\frac{1}{v} \left(\frac{\Delta v}{\Delta p} \right), \quad (1)$$

где Δv – изменение удельного объема при изменении давления на величину Δp . Очевидно, что единица измерения величины χ – Па^{-1} .

Если к телу прикладывается одноосное давление, то в этом случае можно получить информацию о **коэффициенте линейной сжимаемости**, который для изотропных тел определяется следующим образом:

$$\frac{1}{L} \left(\frac{\Delta L}{\Delta p} \right) \approx \frac{1}{3} \chi, \quad (2)$$

где L – линейный размер тела. Линейная сжимаемость анизотропных тел зависит от кристаллографических направлений и вдоль направлений со слабым межатомным взаимодействием может быть больше в 8 – 10 раз сжимаемости по направлениям с сильной связью.

В общем случае коэффициент сжимаемости зависит от температуры и давления и, как правило, χ убывает при увеличении давления и растет с ростом температуры.

Сжатие можно осуществить в изотермических и адиабатических условиях.

Из совместного анализа путем дифференцирования уравнений адиабаты (уравнение Пуассона) и изотермы можно определить соотношение между объемной адиабатической и изотермической сжимаемостями, которое определяется отношением изобарной к изохорной теплоемкости:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{(\partial v / \partial p)_T}{(\partial v / \partial p)_S} = \frac{\chi_T}{\chi_S}. \quad (3)$$

Так как всегда справедливо соотношение $C_p > C_v$, то изотермическая сжимаемость характеризуется большей величиной. Наиболее значительное отличие сжимаемостей свойственно газам, а для твердых тел в области низких и умеренных температур составляет единицы процентов.

Для оценки величины сжимаемости в широком диапазоне давлений используют уравнения состояния, определяющие связь между давлением, удельным объемом и температурой.

Экспериментальным путем величину γ можно определить несколькими способами.

Во-первых, с помощью пьезометров – приборов позволяющих определить изменение объема вещества под гидростатическим давлением при практически постоянной температуре. Для определения сжимаемости жидкостей и твердых тел при давлениях $p \sim 10^8 - 10^{10}$ Па применяются пьезометры плунжерного или поршневого типа. В процессе сжатия определяются объем V (по смещению поршней) и давление p . Средой, передающей давление, часто служит само исследуемое вещество.

Во-вторых, при $p \sim 10^9 - 10^{10}$ Па для измерения сжимаемости твердых тел в условиях, близких к изотермическим, используют рентгенографический метод, позволяющий определить изменение параметров элементарной кристаллической ячейки.

В-третьих, изменение макроскопических линейных размеров под одноосной нагрузкой можно определить с помощью дилатометров.

И, наконец, в-четвертых, сведения об адиабатной сжимаемости можно получить из акустических измерений скорости распространения упругих волн в веществе.

Сжимаемость газов очень велика при давлениях $p < 0.1$ ГПа и с ростом плотности (уменьшением удельного объема) приближается к сжимаемости жидкости. Последняя уменьшается наиболее существенно при увеличении давления до 0.6 ГПа. В интервале $p \sim 0.6 - 1$ ГПа величина χ уменьшается примерно в 2 раза, то есть также как в интервале давлений от 10^{-4} до 0.1 ГПа, а при $p \sim 1 - 1.2$ ГПа она составляет всего лишь 5-10 % от величины при атмосферном давлении. При 3 – 5 ГПа сжимаемость жидкости близка к сжимаемости твердого тела при небольших давлениях. Изменение удельного

объема твердых тел при $p \sim 10$ ГПа по отношению к первоначальному составляет $\Delta v/v_0 \approx (15 - 25) \%$

Сведения о сжимаемости термодинамических систем в различном агрегатном состоянии крайне необходимы при расчете работы тепловых машин, химико-технологических процессов, действия взрыва и т.д.

Скорость звука

Скоростью звука называется скорость распространения в среде малых возмущений (малыми называются такие возмущения среды, в которых местное изменение давления среды в точке возмущения, т.е. амплитуда давления, пренебрежимо мало по сравнению с общим давлением). Самым простым видом звуковых волн являются плоские волны. Среди них различают продольные и поперечные волны. В первом случае смещение частиц среды происходит в том же направлении, в котором движется волна; во втором – оно перпендикулярно направлению движения волны. Продольные звуковые волны могут распространяться в любых веществах. Поперечные волны – только в твердых телах, в которых могут возникать напряжения сдвига.

Для выяснения взаимосвязи величины скорости звука с термодинамическими параметрами среды рассмотрим процесс распространения слабого возмущения в сжимаемой среде. Пусть в трубу, в которой находится неподвижная сжимаемая среда (газ или жидкость, имеющие давление p и плотность ρ), вводится поршень (рис. 1).

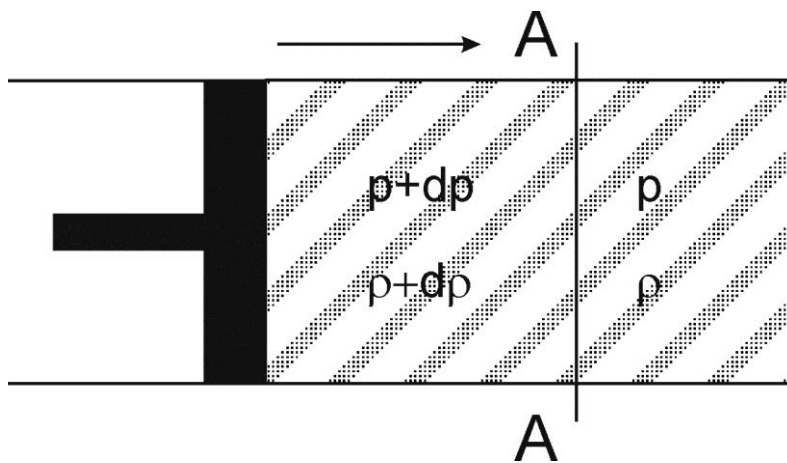


Рис. 1. Иллюстрация процесса распространения слабого возмущения в сжимаемой среде, заполняющей, трубу с поршнем.

В некоторый момент времени этот поршень начинает двигаться со скоростью $d\omega$. Поскольку рассматриваемый газ сжимается, то он не будет сразу же перемещаться по трубе со скоростью поршня. В данном случае слой газа, непосредственно прилегающий к поршню, сжимается, и давление газа в этом слое повышается до величины $p + dp$ (вследствие роста давления плотность газа также увеличивается до величины $\rho + d\rho$); затем сжимается слой газа,

прилегающий к первому слою, и т.д. Иными словами, в газе распространяется так называемая слабая волна сжатия, которую можно представить себе в виде перемещающегося вдоль трубы сечения АА (рис. 1), перед которым газ неподвижен и имеет давление p и плотность ρ (невозмущенная область). Позади этого сечения газ, движущийся со скоростью $d\omega$, имеет давление $p+dp$ и плотность $\rho+d\rho$ (возмущенная область). Скорость перемещения сечения АА вдоль трубы, т.е. скорость распространения слабого возмущения, обозначим через a . За время $d\tau$ сечение АА, отделяющее невозмущенную область от возмущенной, переместится на расстояние $ad\tau$. Масса невозмущенного газа dM_H , которая будет захвачена этим сечением за время $d\tau$, будет, очевидно, равна:

$$dM_H = \rho \Sigma a d\tau, \quad (4)$$

т.е. произведению пути, пройденного сечением АА, на площадь сечения трубы Σ и на плотность невозмущенного газа ρ . Масса возмущенного газа dM_B , которую сечение АА оставит за собой за это время, будет, очевидно, равна:

$$dM_B = (\rho + d\rho) \Sigma (a - d\omega) d\tau. \quad (5)$$

Важно подчеркнуть, что вместо скорости a здесь необходимо использовать величину $(a - d\omega)$. Поскольку возмущенный газ перемещается со скоростью $d\omega$, то он стремится «догнать» сечение АА, которое перемещается относительно этого возмущенного газа со скоростью, равной $(a - d\omega)$, а не a . Из соображений неразрывности заключенной в трубе массы газа следует, что

$$dM_H = dM_B, \quad (6)$$

откуда получаем:

$$\rho a = (\rho + d\rho)(a - d\omega). \quad (7)$$

В соответствии с уравнением импульсов, изменение количества движения тела с массой M равно импульсу, полученному этим телом под действием силы F . В рассматриваемом случае за время $d\tau$ захваченная сечением АА масса невозмущенного газа dM_H изменила свою скорость от нуля до $d\omega$. Таким образом, изменение количества движения этой массы за время $d\tau$ равно $d\omega \cdot dM_H$. Сила, действующая на эту массу газа, равна произведению площади поперечного сечения трубы Σ на разность давлений слева и справа от рассматриваемой массы газа, т.е. на величину dp .

Следовательно, импульс силы равен $\Sigma dp d\tau$. Уравнение импульсов будет выглядеть следующим образом:

$$\Sigma dp d\tau = \rho \Sigma a d\tau d\omega, \quad (8)$$

откуда

$$dp = \rho a d\omega. \quad (9)$$

Решая совместно уравнения (7) и (9) и пренебрегая при этом бесконечно малыми величинами второго порядка, получаем:

$$dp = a^2 d\rho. \quad (10)$$

Отсюда следует, что скорость распространения малых возмущений (*скорость звука в среде*) определяется соотношением

$$a = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}. \quad (11)$$

Поскольку звуковые колебания в среде распространяются очень быстро, то сколько-нибудь заметного теплообмена между зонами разрежения и сжатия звуковой волны и окружающей средой не успевает произойти, и поэтому колебания среды при рассмотрении звуковой волны можно считать адиабатными или изоэнтальпическими. Следовательно производную, стоящую в уравнении (11) следует брать при условии $s = \text{const}$, т.е.

$$a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s}. \quad (12)$$

Уравнение (12) носит название уравнения Лапласа. С учетом того, что

$$\rho = \frac{1}{v}, \quad (13)$$

уравнение Лапласа можно записать в следующем виде:

$$a = \sqrt{-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s}, \quad (14)$$

где $(\partial p / \partial v)_s$ – величина, обратная адиабатной сжимаемости вещества.

Поскольку величины v и $(\partial p / \partial v)_s$ являются функциями состояния, величина скорости звука a , определяемая уравнением Лапласа, также является **термодинамической функцией состояния**.

Уравнение Лапласа справедливо для любых сжимаемых сред, в том числе и для твердых тел, имеющих малую по сравнению с газами и жидкостями, но, тем не менее, вполне конечную сжимаемость. У абсолютно несжимаемой среды $(\partial v / \partial p)_s = (\partial v / \partial p)_T = 0$, и скорость распространения звука в такой среде равна бесконечности.

Обычно скорость звука является постоянной величиной для данного вещества при заданных внешних условиях и не зависит от частоты волны и ее амплитуды. Явление зависимости фазовой скорости от частоты называют дисперсией звука. Скорости звука в разных физических средах приведены ниже.

Газы при 0°С и давлении 1 атм:

воздух – 331 м/с; гелий – 965 м/с; водород – 1284 м/с.

Жидкости при 20°С и давлении 1 атм:

вода – 1490 м/с; спирт этиловый – 1180 м/с; ртуть – 1453 м/с; глицерин – 1923 м/с.

Твердые вещества при 20°С и давлении 1 атм:

	Скорость продольной волны, м/с	Скорость сдвиговой волны, м/с
Кварц плавленый	5970	3762
Бетон	4200 – 5300	-
Тефлон	1340	-
Железо	5900	-
Серебро	3700	1650

Во многих веществах скорость звука зависит от наличия посторонних примесей, а в металлах и сплавах также от механической и термической обработок (прокат, ковка, отжиг, закалка и т.д.). На скорость звука в сегнетоэлектрических и ферромагнитных материалах влияет напряженность соответственно электрического и магнитного полей.

Скорость распространения продольных волн существенно зависит от соотношения между длиной звуковой волны и поперечными размерами тела. Если длина волны существенно больше поперечных размеров образца, то поперечное распределение деформаций и напряжений происходит так же, как и при статической нагрузке: удлинение образца в продольном направлении сопровождается его сжатием в поперечном направлении. В этом случае в качестве $(\partial p / \partial v)_s$ в формуле (14) следует поставить модуль Юнга. В настоящей же работе рассматривается случай, когда поперечные размеры образца существенно превышают длину волны, и сжатие в продольном направлении происходит при неизменных поперечных размерах.

Измерения скорости звука используется для определения многих свойств вещества, таких как сжимаемость газов и жидкостей, модули упругости твердых тел, температура Дебая и др. Измерение малых изменений скорости звука является чувствительным методом для регистрации наличия примесей в газах и жидкостях. На измерениях скорости звука основан целый ряд приборов, например ультразвуковые дефектоскопы в металлургической, строительной и пищевой промышленности (контроль однородности среды), медицине (исследования внутренних органов) и т.д.

Одним из распространенных методов определения скорости звука является импульсный метод. В исследуемую среду посылается короткий звуковой импульс и измеряется время пробега τ , которое тратит звук на прохождение расстояния S . Скорость звука определяется по очевидной формуле

$$a = S/\tau. \quad (15)$$

Звуковой импульс генерируется пьезоэлектрическим излучателем. Импульс регистрируется приемником, расположенным на некотором расстоянии от излучателя. Вместо приемника можно установить рефлектор. В этом случае отраженный от рефлектора импульс возвращается к излучателю, который не только генерирует, но и регистрирует звук. При использовании рефлектора установленное расстояние проходится дважды, поэтому в формулу (15) следует подставить удвоенное расстояние между излучателем и рефлектором.

Для измерения времени прохождения импульса удобно использовать электронно-лучевой осциллограф, на трубке которого визуализируются два импульса, возникающие в момент генерации и в момент регистрации сигнала. Время τ измеряется по расстоянию между импульсами (скорость развертки осциллографа калибруется). Измеренная таким образом скорость звука является групповой скоростью волн, которая, вообще говоря, отлична от их фазовой скорости, о которой мы говорили до сих пор. При отсутствии дисперсии (дисперсией называется зависимость фазовой скорости распространения волн от их частоты) эти две скорости равны друг другу.

Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ЗВУКА В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Цель работы: Ознакомиться на практике с методами измерения скорости звука в твердых телах. Выполнить измерения скорости звука и рассчитать коэффициент сжимаемости.

Ультразвуковая установка для определения скорости звука

В состав установки для измерения скорости ультразвуковых колебаний входят следующие блоки и измерительные приборы (рис. 1): электронный блок (ЭБ), акустическая система (АС) с встроенным широкополосным услителем (ШУ), электронно-счетный частотомер (Ч) типа ЧЗ-54, двухлучевой электронный осциллограф (ЭО) типа С1-74, источник питания (ИП) для электронного блока, источник питания Б5-47 для ШУ.

В качестве блока питания ЭБ используется стандартный сетевой адаптер напряжением 9V. Питание электронной схемы осуществляется напряжением 5V, для чего внутри ЭБ расположен стабилизатор.

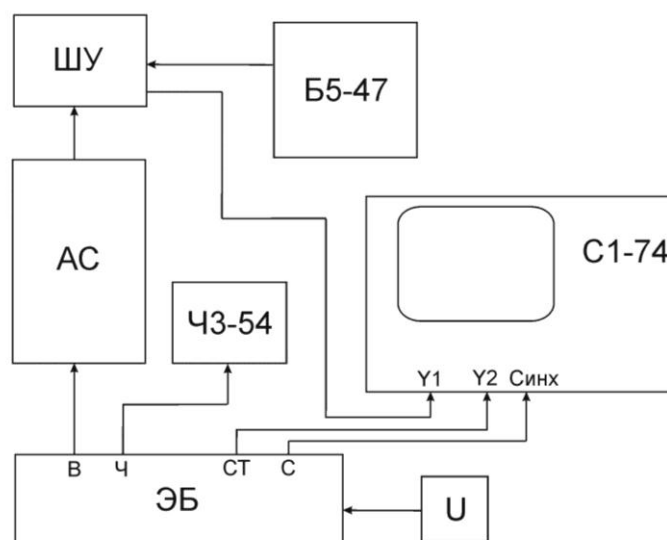


Рис 1. Структурная схема измерительного стенда. Ч – выход на частотомер ЧЗ-54; В – выход зондирующего импульса на АС; СТ – выход импульса строба на вход Y_2 осциллографа; С – выход синхронизации на осциллограф; $Y_1, Y_2, Синх$ – выходы каналов вертикального отклонения и синхронизации осциллографа.

Режим работы развёртки осциллографа – ждущий; синхронизация – внешняя, отрицательная; скорость развёртки – 1....5 мкс/дел. Уровнем синхронизации необходимо добиться устойчивого изображения на экране осциллографа. Ручки чувствительности входов Y_1 и Y_2 осциллографа устанавливаются таким образом, чтобы изображение импульсов от АС и строба

на экране были в пределах 2...3 см по экрану осциллографа. Ручками вертикального смещения лучей устанавливают их в центре экрана. Полярность импульса строба отрицательная. Время отсчета частотомера выбирается равным 1 сек (в рабочем состоянии прибора на табло частотомера должно высветиться показание ~20 МГц).

Методика ультразвуковых измерений

Переключателем 4 (рис. 2) выбирается тип возбуждаемой акустической волны: L - продольная (4 МГц), Т – поперечная (2 МГц). При изменении Т волн обязательно совпадение плоскости поляризации излучающего и приемного преобразователя АС, что достигается вращением одного из них до тех пор, пока на экране осциллографа не будет зафиксировано максимальное значение амплитуды, прошедшего через образец сигнала. На заранее очищенные торцы буферных стержней АС наносится акустическая смазка.

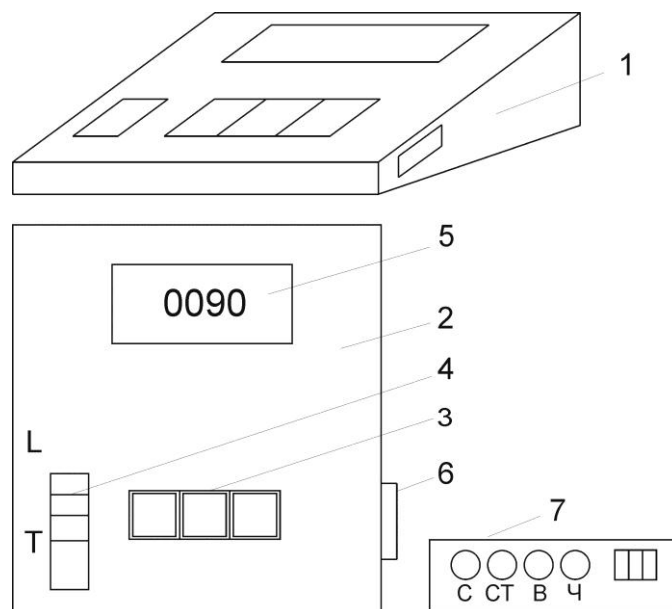


Рис. 2. Электронный блок. 1 - внешний вид, 2 - передняя панель, 3 - клавиши дискретной перестройки времени задержки строба, 4 - переключатель выбора типа возбуждаемых волн, 5 - электронное табло, 6 - ручка потенциометра (регулировка опорной частоты ЭБ), 7 - задняя панель.

Вращением ручки 5 (рис. 3) АС вводим в соприкосновение торцы буферных стержней и обеспечиваем прижим. Делаем легкую притирку буферных стержней (для минимальной величины контактного слоя). При этом на осциллографе наблюдаются изменения амплитуды сигнала. Усиливая прижим, добиваемся максимальной амплитуды и фиксируем это положение ручкой 6 (рис. 3).

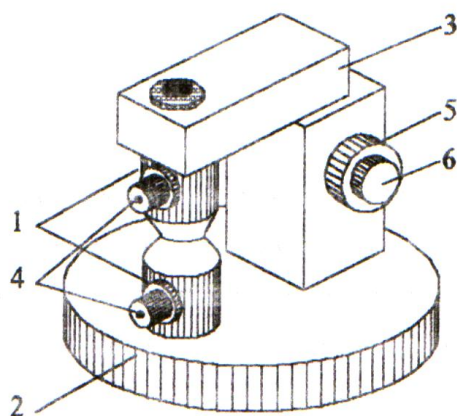


Рис. 3. Внешний вид акустической системы. 1 – приемный и передающий акустические преобразователи (АП) (LiNbO_3) с буферными стержнями, 2 – опорная плита акустической системы, 3 – держатель верхнего АП, 4 – вход (выход) АП, 5 – ручки перемещения верхнего АП относительно нижнего, 6 – фиксатор.

Клавишами 3 (рис. 2) передвигаем импульс строка до совмещения с максимальной положительной полуволной принятого сигнала (рис. 4). Более точное совмещение строка производится в режиме “растяжки” развёртки осциллографа. Ручками горизонтального смещения луча установить совмещаемый участок на середину экрана и включить “растяжку”. Ручкой 6 (рис. 2) доводим строб до полного совмещения. Для получения такой картины потребуется подстройка амплитуд сигналов, которая устанавливается входными делениями каналов Y_1 и Y_2 . После этого фиксируются значение n , индицируемое на табло ЭБ, и частота f с индикатора частотомера. Тем самым находим время распространения сигнала в системе без образца: $\tau_{\text{БЕЗ.ОБР}} = n / f$.

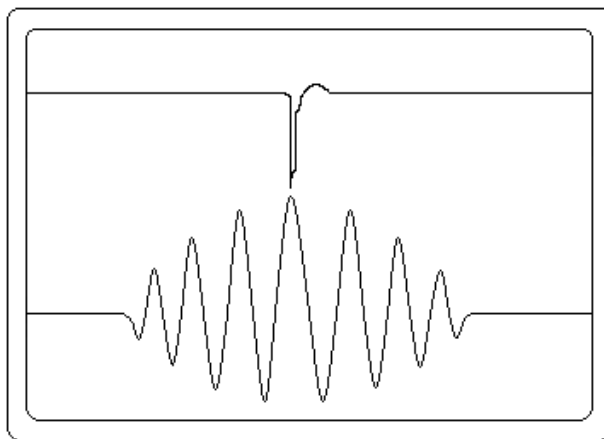


Рис. 4. Картина на экране осциллографа.

Разводим торцы буферных стержней АС и вставляем между ними исследуемый образец. Следует отметить, что к исследуемому образцу существуют определенные требования, такие как плоскопараллельность торцевых поверхностей (проверяется оптиметром), оптимальный размер для измерений – 1-10 мм (измеряется микрометром).

Повторяем описанные выше действия, и определяем время прохождения звукового сигнала в системе с образцом $\tau_{С.ОБР}$. Истинное время распространения сигнала в образце определяется разностью $\tau_{С.ОБР} - \tau_{БЕЗ.ОБР} = \tau_{ОБР}$.

Для нахождения a скорости распространения ультразвуковых волн через образец, предварительно необходимо измерить длину образца ($L_{ОБР}$), тогда $a = L_{ОБР} / \tau_{ОБР}$

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с устройством и принципом работы акустической системы.
2. Выполнить измерения линейного размера образца при помощи микрометра (повторить 2-4 раза). Результаты измерений занести в таблицу.
3. В соответствии с разделом «Методика ультразвуковых измерений» выбрать последовательно продольную (L) и поперечную (Т) акустические волны и для каждого случая выполнить:
 - а) калибровку без образца, определяя $\tau_{БЕЗ.ОБР}$ (эта операция повторяется дважды),
 - б) измерения $\tau_{С.ОБР}$ (повторить 4 раза, дважды переворачивая образец),
 - в) определить $\tau_{ОБР}$, используя средние значения $\tau_{БЕЗ.ОБР}$ и $\tau_{С.ОБР}$,
 - г) рассчитать скорость звука в исследуемом образце, используя средние значения полученных величин.
 Все полученные результаты занести в таблицу.

№	$\tau_{БЕЗ.ОБР}$, с	$\tau_{С.ОБР}$, с	$\tau_{ОБР}$, с	$L_{ОБР}$, м	$d_{ОБР}$, м	a , м/с
Продольная волна						
1			×			×
2						
3						
4						
среднее						
Поперечная волна						
1			×			×
2						
3						
4						
среднее						

4. Определить ошибку измерений продольной и поперечной скоростей звука (при $\delta\tau/\tau = 0.1\%$).

5. На весах ВЛР-1 определить массу образца и провести оценочный расчет его удельного объема v .
6. Рассчитать коэффициент адиабатной сжимаемости образца ($\chi_s = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$) из данных о продольной скорости звука.

Требования к отчету

Отчет должен содержать:

- 1) Таблицу данных для продольной и поперечной акустических волн.
- 2) Расчет коэффициента адиабатной сжимаемости.
- 3) Расчет ошибки измерения.

Контрольные вопросы

1. Сжимаемость. Методы измерения изотермической и адиабатной сжимаемости.
2. Скорость звука в среде. Связь скорости звука и сжимаемости.

Литература

1. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. М.: Энергия. 1968.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977.

Приложение 1. Пример заполнения таблицы экспериментальных данных

U_1	U_2	$R_T = \frac{U_1}{U_2} R_N$	T	ΔT	T_{cp}	N	ΔN	$\frac{\Delta N}{\Delta T} \frac{A}{l_0} = M$	$\alpha_{обp} = M + \alpha_{кв}$
мВ	мВ	Ом	К	К	К	Дел	Дел	К ⁻¹	К ⁻¹
103.1050	94.5590	109.03992	295.4202			705			
				11.7 739	301.21 32		26	6.22 10 ⁻⁶	6.67 10 ⁻⁶
107.490 0	94.5588	113.67757	307.1941			679			
				9.43 79	311.91 31		19	5.67 10 ⁻⁶	6.14 10 ⁻⁶
110.990 0	94.5584	117.3795	316.6320			660			

Приложение 2. Пример расчета экспериментальных данных и программа для обработки результатов измерений в MATHCAD

Градуировочная функция платинового термометра.

Вводятся коэффициенты аппроксимирующей функции и сама функция

$a := 34.9661782$

$b := 2.53014349$

$c := 5.8435310^{-5}$

$d := -0.9760326$

$e := -48.839779$

$f(x) := a + b \cdot x + c \cdot x^{2.5} + \frac{d \cdot x}{\ln(x)} + e \cdot x^{-2}$

Тепловое расширение кварца.

Ввод файла-таблицы данных для кварцевого стержня.

$:=$ 

D:\..\Kvarz.xls

$ik := 0.. \text{rows}(kv) - 1$

- Аппроксимация теплового расширения кварца сплайнами

$S2 := \text{cspline}(kv^{(0)}, kv^{(1)})$

$\text{fitk}(x) := \text{interp}(S2, kv^{(0)}, kv^{(1)}, x)$

Параметры прибора.

Ввод параметров установки и сопротивления эталонного сопротивления в цепи термометра.

$A := 1.21 \cdot 10^{-6}$

$RN := 100.00\%$

Ввод размера образца в направлении измерения (в см).

$I := 0.4295$

Ввод результатов измерения напряжения на платиновом термометре (U1), напряжения на эталонном сопротивлении (U2) и показаний автоколлиматора (N).

data :=

	0	1	2
0	101.155	94.5447	733
1	105.73	94.5431	709
2	109.2776	94.5431	689
3	113.061	94.5448	669
4	117.01	94.5449	645
5	121	94.544	623
6	125	94.5477	601
7	129	94.5479	576
8	133	94.5488	553

$i := 0.. \text{rows}(\text{data}) - 1$

- Вычисление сопротивления термометра

$$R_i := \frac{\text{data}_{i,0}}{\text{data}_{i,1}} \cdot R_N$$

- Вычисление температуры

$$T_i := f(R_i)$$

$$N_i := \text{data}_{i,2}$$

$k := 1.. \text{rows}(\text{data}) - 1$

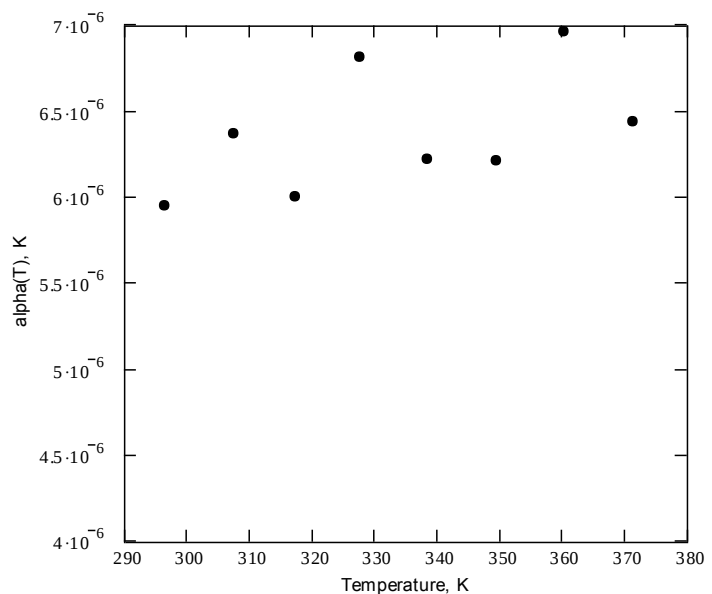
$$DN_k := \text{data}_{k-1,2} - \text{data}_{k,2}$$

$$DT_k := T_k - T_{k-1}$$

$$\text{Temp}_k := T_{k-1} + \frac{DT_k}{2}$$

- Расчет коэффициента теплового расширения.

$$\alpha_k := \frac{DN_k}{DT_k} \cdot \frac{A}{I} + \text{fitk}(\text{Temp}_k) \cdot 10^{-7}$$



$$dd_{k,0} := \text{Temp}_k$$

$$dd_{k,1} := \alpha_k$$

$m := 0.. \text{rows}(\text{data}) - 2$

$$\text{result}_{m,1} := \alpha_{m+1}$$

$$\text{result}_{m,0} := \text{Temp}_{m+1}$$

```

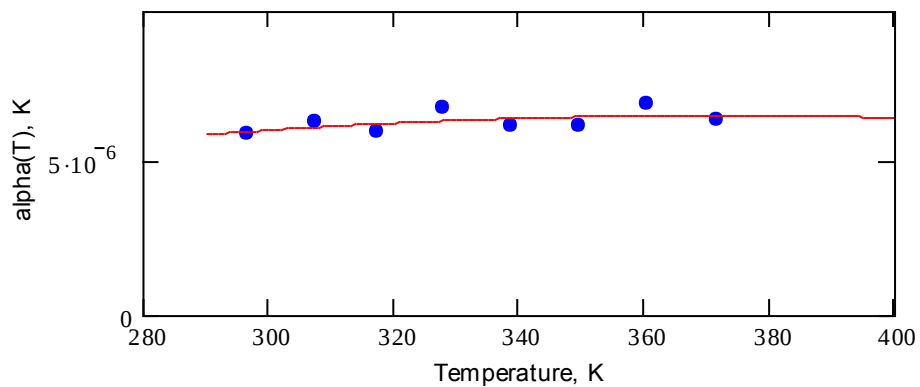
result =
  ( 296.376 5.953× 10-6
    307.283 6.367× 10-6
    317.167 6.001× 10-6
    327.633 6.815× 10-6
    338.429 6.221× 10-6
    349.334 6.207× 10-6
    360.299 6.961× 10-6
    371.318 6.441× 10-6 )

```

Аппроксимация данных полиномом 3 порядка

$$F(x) := \begin{pmatrix} 1 \\ x \\ x^2 \end{pmatrix} \quad a := \text{linfi}(\text{result}^{(0)}, \text{result}^{(1)}, F) \quad a = \begin{pmatrix} -6.536 \times 10^{-6} \\ 7.053 \times 10^{-8} \\ -9.493 \times 10^{-11} \end{pmatrix}$$

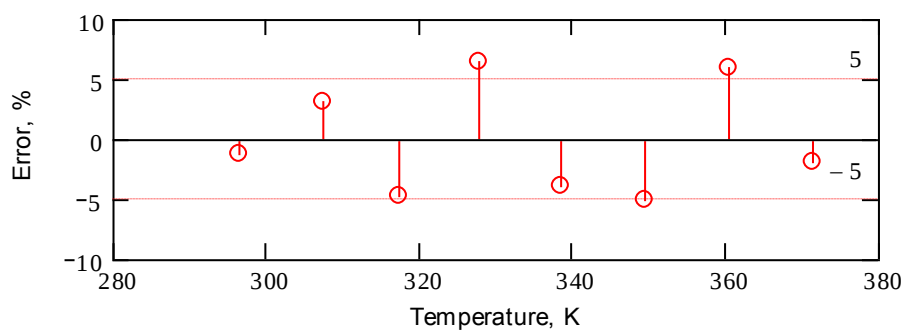
app(x) := a · F(x) x := 290.. 420



Ошибки аппроксимации

k := 0.. rows(result) - 1

$$\text{em}_k := \frac{\text{result}_{k,1} - \text{app}(\text{result}_{k,0})}{\text{result}_{k,1}} \cdot 100$$



ОГЛАВЛЕНИЕ

Общие сведения	3
Теплоемкость	4
Лабораторная работа № 1. Измерения теплоемкости методом адиабатического калориметра	11
Фазовые переходы и гистерезисные явления	19
Лабораторная работа № 2. Определение интегральных характеристик фазовых переходов методом дифференциального сканирующего калориметра	28
Лабораторная работа № 3. Исследование температурного гистерезиса при структурных фазовых переходах методом дифференциального сканирующего калориметра	39
Сжимаемость и скорость звука	44
Лабораторная работа № 4. Определение скорости звука в твердом теле	51
Приложения	56