

ЗАДАЧА 238

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЁМКОСТИ ЖИДКОСТИ

Цель работы

Знакомство с теоретическим описанием процессов нагрева и охлаждения тел. Знакомство с диатермическим методом измерения теплоемкостей жидкостей путем регистрации зависимости их температуры от времени при нагревании и остывании. Измерение теплоёмкости воды данным методом

Ориентировочное время выполнения измерений 1 час.

Идея эксперимента

На начальном этапе нагревания жидкости в калориметрическом сосуде температура растет линейно, и скорость нагрева обратно пропорциональна суммарной теплоемкости. Для исключения теплоемкости сосуда измерения нужно провести с двумя известными массами жидкости.

Введение

Применяемый в настоящей работе метод определения теплоёмкости жидкости при её нагревании является абсолютным: для того, чтобы определить теплоемкость вещества, не требуется сравнения с теплоемкостью другого вещества.

Теоретические основы эксперимента

Калориметр является важным прибором в физико-химических исследованиях. С его помощью определяют количество тепла Q , выделившееся в капсуле с исследуемым веществом, и сопутствующее изменение его температуры ΔT .

Калориметрическая система состоит из собственно калориметра – капсулы (используются также термины «ячейка» и «гильза») и внешней оболочки (см. рис.1). В капсуле размещаются: исследуемое вещество, термометр (термопарный или термометр сопротивления) и нагреватель.

Капсулы обычно изготавливают из вещества с большой теплопроводностью и малой теплоёмкостью (из меди, серебра или алюминия). Это необходимо для уменьшения внутренних градиентов температуры (разницы температур в разных точках) и уменьшения теплоёмкости капсулы по сравнению с теплоёмкостью образца.

По специфике температурного процесса калориметры можно разделить на *диатермические, адиабатические и изотермические*.

В изотермическом методе измерения в течение опыта температура исследуемого вещества в капсуле не меняется. Это достигается тем, что капсула окружается оболочкой с легко испаряющимся или плавящимся веществом, например льдом или жидким азотом (это вещество должно быть

при температуре фазового перехода). Всё тепло Q , которое выделяется в ходе процесса с исследуемым веществом, идёт на изменение агрегатного состояния вещества, заполняющего оболочку. Оно может быть рассчитано по формуле: $Q = L \cdot \Delta m$, где Δm – масса вещества оболочки, изменившего агрегатное состояние, а L – его удельная теплота фазового перехода. Этим методом можно измерять теплоту химических реакций, но не теплоемкость.

В адиабатическом калориметре теплообмен между капсулой и оболочкой сведен до минимума. Это осуществляется различными способами: либо термоизоляцией с помощью вакуумной рубашки (и зеркальными поверхностями капсулы, как в термосе, чтобы потерю энергии излучения свести к минимуму), либо путем поддержания температуры оболочки, равной температуре капсулы.

Диатермический метод отличается тем, что в нём существенную роль играет теплообмен между капсулой и оболочкой. В ходе этого теплообмена температура капсулы меняется. Теплообмен может происходить путём теплоизлучения, конвекции и теплопроводности. При небольших изменениях температур и достаточно медленных процессах (как в настоящей задаче), потерями тепла за счёт теплоизлучения и конвекции можно пренебречь. Потери тепла за счёт теплообмена определяются размерами и конструкцией капсулы. В общем случае закон теплообмена между капсулой и оболочкой может быть приближенно описан эмпирическим соотношением

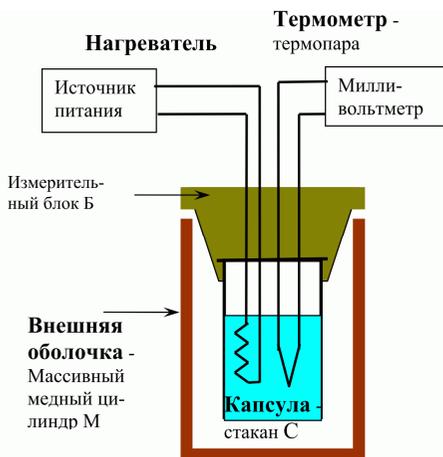


Рис. 1. Блок-схема калориметра

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha(T - T_0),$$

где: T – температура калориметра, T_0 – температура оболочки, dQ/dt – поток тепла, теряемый капсулой, α – коэффициент теплообмена. Если теплоизлучение мало, то α можно считать постоянной величиной.

Рассмотрим процесс нагрева жидкости в диатермическом калориметре. Будем считать, что калориметр теряет энергию только за счёт теплообмена с окружающей средой, имеющей постоянную температуру T_0 . Массу и удельную теплоёмкость жидкости обозначим соответственно через m и c . Суммарную теплоёмкость всех элементов калориметра, контактирующих с жидкостью, то есть стакана, нагревателя и термопары, обозначим как C .

Уравнение теплового баланса в процессе нагрева имеет вид:

$$Wdt = (C + cm) dT + \alpha(T - T_0) dt \quad (1)$$

(вводимая в капсулу теплота идет на нагрев капсулы, исследуемого вещества и на теплообмен с оболочкой). Здесь W – мощность нагревателя, t – время нагрева.

Далее удобно измерять температуры относительно исходной равновесной температуры окружающей среды T_0 :

$$\theta = T - T_0, \quad d\theta = dT.$$

Тогда уравнение (1) можно записать в виде:

$$(C + cm) d\theta = (W - \alpha\theta) dt \quad (2)$$

Уравнение (2) решается методом разделения переменных

$$(C + cm) \frac{d\theta}{\alpha\theta - W} = - dt,$$

$$\frac{d\theta}{\theta - W/\alpha} = - \frac{dt}{\tau},$$

где

$$\tau = (C + cm) / \alpha \quad (3)$$

– время релаксации. Проводя интегрирование с учетом начального условия $\theta(0) = 0$,

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{\theta - W/\alpha} = - \int_0^t \frac{dt}{\tau},$$

находим зависимость температуры от времени:

$$\theta(t) = \frac{W}{\alpha} (1 - e^{-t/\tau}); \quad (4)$$

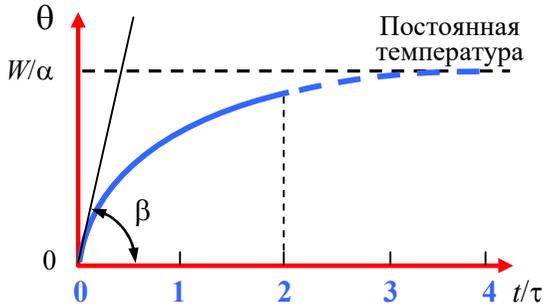


Рис. 2. Зависимость температуры жидкости в калориметре от времени при нагреве.

График зависимости $\theta(t)$ показан на рис.2. Рассмотрим начальный этап нагрева жидкости, когда выполняется условие:

$$t \ll \tau. \quad (4)$$

Разложим экспоненту в соотношении (4) в ряд по малому параметру t/τ

$$\theta(t) = \frac{W}{\alpha} \left(\frac{t}{\tau} - \frac{1}{2} \frac{t^2}{\tau^2} + \dots \right) = \frac{Wt}{C + mc} \left(1 - \frac{t}{2\tau} + \dots \right). \quad (5)$$

Здесь учтено, что $\alpha t = C + mc$. Ограничиваясь первым членом ряда, получим:

$$\theta(t) \approx \frac{W}{C + cm} t. \quad (6)$$

Таким образом, в начальной стадии нагрева зависимость $\theta(t)$ можно приближенно считать линейной. Угловым коэффициентом графика – скоростью нагрева жидкости на этом участке – обозначим $G = \operatorname{tg} \beta$:

$$G = \left. \frac{d\theta}{dt} \right|_{t=0} = \frac{W}{C + cm}. \quad (7)$$

Эта же формула сразу следует из (2) при $\alpha = 0$. Полученное соотношение содержит две неизвестных величины – C и c . Чтобы их найти, требуется два уравнения, которые можно записать для процессов нагрева двух разных масс жидкости m_1 и m_2 (мощность нагревателя в обоих случаях одинакова). Запишем это уравнения:

$$C + cm_1 = \frac{W}{G_1};$$

$$C + cm_2 = \frac{W}{G_2}.$$

Из этой системы уравнений следует выражение для теплоемкости жидкости

$$c = \frac{W}{m_2 - m_1} \left(\frac{1}{G_2} - \frac{1}{G_1} \right) \quad (8)$$

и для теплоемкости самого калориметра

$$C = W \frac{m_2 / G_1 - m_1 / G_2}{m_2 - m_1}. \quad (9)$$

Рассчитав теплоемкость жидкости c , теплоемкость калориметра можно найти еще проще, используя (7)

$$C = \frac{W}{G_i} - cm_i$$

где i равно 1 или 2.

Используя условия (4) и (6) для упрощения вида температурной зависимости (3), мы пренебрегли теплообменом. Такой вариант измерения является упрощенным *диатермическим методом*. Изменение температуры нагреваемого образца θ предполагается небольшим: 3-4 градуса, потери тепла в таких условиях незначительны, и их можно учесть в виде поправки к результату следующим образом.

Рассмотрим этап нагрева с учетом теплопотерь, для чего учтем следующий член в разложении экспоненты в выражении (5). Уравнение теплового баланса в данном приближении приобретает вид

$$C^{(1)} + mc^{(1)} = \frac{W}{G} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{t}{\tau} + \dots \right) \approx \frac{W}{G} \left(1 - \frac{\theta}{2G\tau} \right) \quad (10)$$

Здесь использовано соотношение

$$G = \left. \frac{d\theta}{dt} \right|_{t=0} \approx \frac{\theta}{t}.$$

а индексы ⁽¹⁾ указывают на первое приближение после рассмотренного выше нулевого. Нужно подчеркнуть, что все входящие в (10) параметры является напрямую измеряемыми по экспериментальным термограммам, в том числе и параметр τ .

Запишем теперь уравнение теплового баланса (10) для двух масс жидкости

$$C^{(1)} + c^{(1)}m_1 = W \frac{1}{G_1} \left(1 - \frac{\theta_1}{2G_1\tau_1} \right),$$

$$C^{(1)} + c^{(1)}m_2 = W \frac{1}{G_2} \left(1 - \frac{\theta_2}{2G_2\tau_2} \right).$$

Вычитая из первого уравнения второе, получаем

$$c^{(1)} = \frac{W}{m_1 - m_2} \left[\left(\frac{1}{G_1} - \frac{1}{G_2} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\theta_1}{G_1\tau_1} - \frac{\theta_2}{G_2\tau_2} \right) \right].$$

Таким образом, поправка к теплоемкости за счет теплопотерь, проявляющаяся в отклонении термограммы от линейности на начальном этапе нагрева, равна

$$\Delta c = -\frac{1}{2} \frac{W}{m_1 - m_2} \left(\frac{\theta_1}{G_1\tau_1} - \frac{\theta_2}{G_2\tau_2} \right). \quad (11)$$

Чтобы воспользоваться этой формулой, надо знать время тепловой релаксации системы τ . Его можно легко найти по термограмме охлаждения, поскольку при охлаждении теплообмен является единственной причиной изменения температуры калориметра.

Запишем уравнение теплового баланса для процесса охлаждения жидкости, положив $W = 0$ в формуле (2)

$$(C + cm) d\theta' = -\alpha\theta' dt. \quad (12)$$

Здесь и далее штрихом отмечаются переменные, относящиеся к этапу охлаждения ($\theta' = T' - T_0$).

Решение (12) имеет вид

$$\theta'(t) = \theta'(0)e^{-t/\tau},$$

где $\theta'(0)$ – любая точка на термограмме охлаждения, принятая для начала отсчета времени. Логарифм $\theta'(t)$ будет линейной функцией времени

$$\ln \theta'(t) = \ln \theta'(0) - \frac{t}{\tau}.$$

Таким образом, чтобы найти параметр релаксации τ из термограммы охлаждения, нужно прологарифмировать экспериментальную термограмму охлаждения и аппроксимировать ее линейной зависимостью

$$\ln(\theta'(t)) - \frac{t}{\tau} = A + B \cdot t, \quad (13)$$

откуда следует

$$\tau = -\frac{1}{B}. \quad (14)$$

Можно найти τ еще проще, воспользовавшись соотношением

$$\frac{d\theta'(t)}{dt} = G'(t) = -\frac{1}{\tau}\theta'(t),$$

Откуда следует

$$\tau = -\frac{\theta'(t)}{G'(t)}, \quad (15)$$

Таким образом, время релаксации равно отношению температуры, взятой в любой точке термограммы охлаждения, к коэффициенту наклона термограммы в данной точке.

Экспериментальная установка

Общий вид установки приведен на рис.3. Измеряемая жидкость заливается в термометрическую капсулу 1 (далее стакан, медный или алюминиевый). Стакан с исследуемой жидкостью с помощью байонетного крепления подвешивается к измерительному блоку 2, который вместе с подвешенным стаканом вставляется в цилиндрическую подставку 3. В измерительном блоке имеется нагреватель (ТЭН) и термопара, которые при подвеске стакана погружаются в жидкость (измерительный блок отдельно показан на рис. 4).

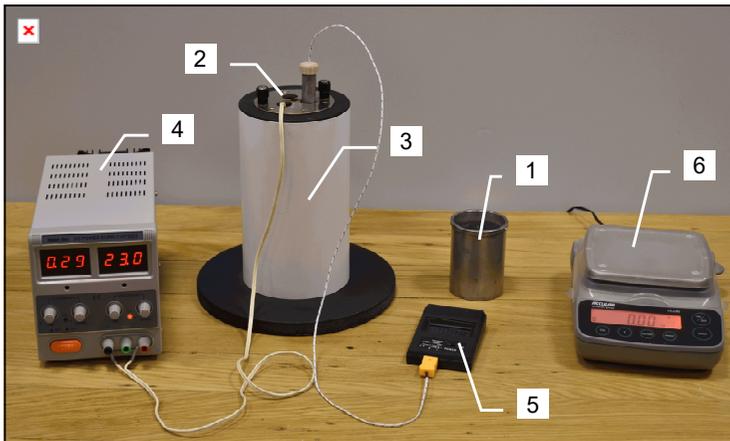


Рис. 3 Общий вид экспериментальной установки.

Нагреватель питается от регулируемого источника постоянного напряжения 4. Температура жидкости, измеряемая термопарой, индицируется цифровым термометром 5 в °С. Взвешивание стакана с измеряемой жидкостью выполняется на весах 6.

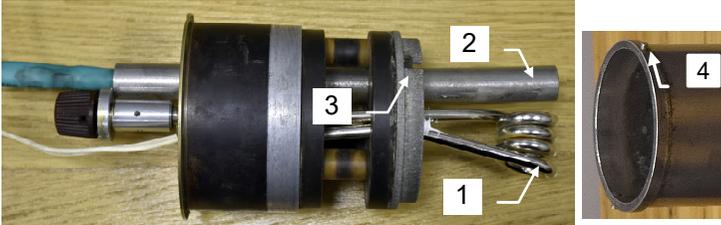


Рис. 4 Измерительный блок (слева) и стакан (справа, верхняя часть).

- 1: Нагревательный элемент; 2: защитный кожух с термопарой внутри;
- 3: паз для крепления стакана; 4: шпилька на стакане для его крепления.

Термопара

Для измерения температуры в задаче используется термопара. Простейшей термопарой является цепь, состоящая из двух разных проводников, например, пара металлов, чистых или сплавов, например, медь – константан. Работа выхода электронов в каждом из металлов различна, поэтому в месте соединения (спае) возникает контактная разность потенциалов, величина которой зависит от температуры спаев. При одинаковой температуре обоих спаев ток по такой цепи течь не будет: контактные разности потенциалов одинаковы по абсолютной величине и противоположны по знаку – они компенсируют друг друга. Но если нагреть один из спаев, то контактные разности потенциалов перестанут компенсировать друг друга, и по цепи потечет ток: в цепи появилась термо-ЭДС (рис. 5).

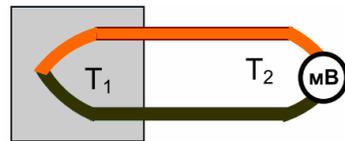


Рис. 5. Схема термопары.

Зависимость напряжения термо-ЭДС от температуры (в большом диапазоне температур) можно считать пропорциональной разности температур спаев T_1 и T_2 :

$$U = S(T_1 - T_2),$$

где S – коэффициент Зеебека. Термопара измеряет разность температур между спаями, поэтому важно один из спаев поддерживать при постоянной известной температуре.

Стандартизированные термомпары имеют общепринятые буквенные обозначения (см. Приложение 1). В установке использована одна из самых распространенных термомпар, применяемых в промышленности и научных исследованиях благодаря низкой цене и достаточно высоким универсальным параметрам – термомпара типа К (хромель-алюмель, чувствительность 40...41 мкВ/К, рабочий диапазон 200...1300 °С).

Подготовка к измерениям

Как следует из описания метода, надо получить термограммы нагрева и охлаждения для двух масс жидкости m_1 и m_2 . Чем больше разность этих масс, тем точнее будет результат. Максимальная масса ограничена размером стакана, а минимальную массу нельзя брать слишком малой, чтобы ее теплоемкость mc не потерялась на фоне теплоемкости C самого калориметра. Должно ориентировочно выполняться условие $mc \geq C$.

- 1) Выньте измерительный блок из подставки и положите на стол (рис.4) на 3-5 минут, чтобы термомпара приняла комнатную температуру.
- 2) На весах взвесьте стакан-капсулу.
Измерения целесообразно начать с меньшей массы воды порядка 100-120 г или приблизительно 1/3 стакана.
- 3) Залейте дистиллированную воду комнатной температуры из имеющегося на установке кувшина.
- 4) Взвесьте капсулу с водой, рассчитайте и запишите массу воды.
- 5) Опустите вертикально измерительный блок сверху на стоящий стакан и закрепите с его помощью шпилек 4, входящих в пазы 3 измерительного блока (рис.4). Надо следить за тем, чтобы метки на крепёжных шпильках стакана и на корпусе измерительного блока совпадали. Это необходимо для сохранения процесса теплообмена внутри стакана.
- 6) Измерительный блок с подвешенным стаканом вставьте в подставку-цилиндр 3 (рис. 3). После того, как вся система собрана и через 2–4 минуты пришла в равновесное состояние (показания термометра перестанут меняться), запишите эту температуру.

Измерения

Начните измерения с нагрева капсулы с шагом по времени 0.5 минуты. Рабочее напряжение нагревателя указано на установке, обычно это 20-24 В.

- 7) Включите блок питания (рис.6) кнопкой 1 (сеть) и одновременно включите секундомер. Ручками 2 (fine и coarse) сразу установите нужное напряжение. Для последующего расчета мощности нагрева нужно записать напряжение U и силу тока I .
- 8) Каждые 30 секунд записывайте значения температуры в таблицу табл.1.
- 9) Когда система нагреется на 3–4 градуса, выключите блок питания.
- 10) Продолжите запись, пока температура не упадет на 1,5-2 °С.
- 11) Выньте измерительный блок, отсоедините стакан, вылейте воду и подождите 2-3 минуты для их охлаждения до комнатной температуры.
- 12) Залейте новую порцию воды при комнатной температуре, ориентировочно с массой 180 г или около 3/4 стакана.
- 13) Повторите все измерения (п.п.7-10), не меняя мощность нагрева.

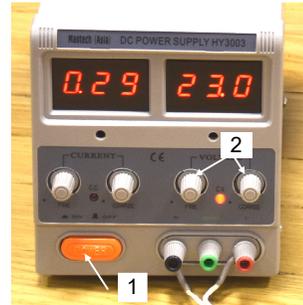


Рис.6 Органы управления блоком питания

Табл.1 Результаты измерения термограмм

	$m_1 = \dots$	$m_2 = \dots$
t , мин.	T , °С	T , °С
0		
0,5		
1		
и т.д.		

Представление результатов

После завершения измерений предоставьте на подпись преподавателю таблицу с экспериментальными данными.

Обработка результатов

- 1) Переведите снятые показания термометра в температуру θ (°С), отсчитываемую от комнатной температуры T_0 :

$$\theta = T - T_0.$$

Постройте графики зависимости температуры $\theta(t)$ от времени для двух масс воды (пример графика для одной из масс приведен на рис. 7).

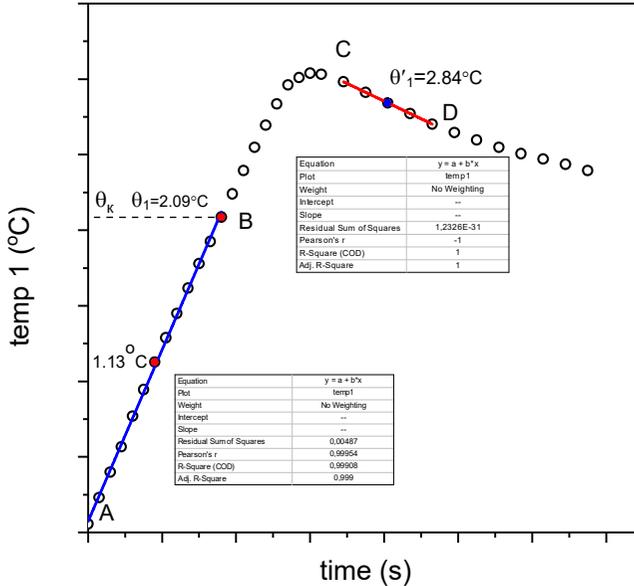


Рис.7. Температурный ход нагрева жидкости (участок АВ) и охлаждения (участок CD).

- 1) Выделите прямолинейные начальные участки на термограммах нагрева (АВ на рис.7) от нуля до некоторой конечной температуры $\theta_{1,2}$, которую удобно взять одинаковой для обеих масс (θ_k). С помощью МНК аппроксимируйте их в этом интервале температур линейными зависимостями и запишите значения $\theta_{1,2}$ и полученные угловые коэффициенты $G_{1,2} = (d\theta / dt)_{1,2}$.
- 2) Рассчитайте мощность нагрева $W = UI$ и теплоёмкость жидкости c по формуле (8), теплоёмкость калориметра C по формуле (9) и погрешности этих результатов. Сравните значение полученной теплоёмкости жидкости со справочными данными (см. Приложение 2) и запишите выводы.

Время тепловой релаксации $\tau_{1,2}$ можно найти двумя указанными выше способами (по указанию преподавателя).

Для расчета $\tau_{1,2}$ по формуле (15) для каждой из масс жидкости выполните следующее:

- 3) Выделите относительно небольшие прямолинейные участки в области охлаждения термограмм (CD на рис.7). С помощью МНК аппроксимируйте их в этом интервале линейными зависимостями и запишите полученные угловые коэффициенты $G'_{1,2} = d\theta' / dt$ и значения температуры $\theta'_{1,2}$ на середине этих участков.
- 4) Рассчитайте времена тепловой релаксации τ_1 и τ_2 по формуле (15) и величины параметра теплообмена

$$\alpha = (C + m_i c) / \tau_i = W / (G_i \tau_i).$$
- 5) Рассчитайте поправку к теплоёмкости жидкости Δc по формуле (11), сравните ее с погрешностями предыдущих измерений и запишите выводы.

Для расчета времен тепловой релаксации $\tau_{1,2}$ по формулам (13), (14) для каждой из масс жидкости выполните следующее:

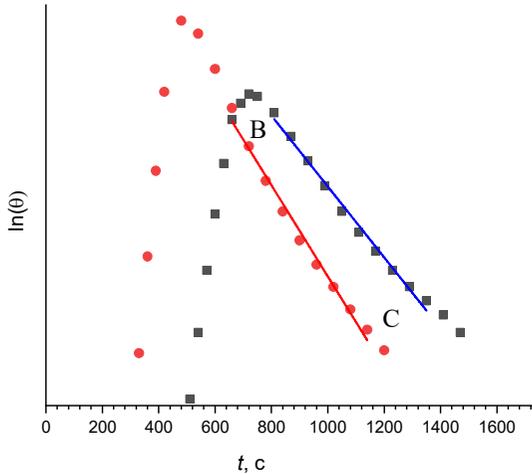


Рис.8 К расчету времен тепловой релаксации на этапе охлаждения

- 6) Постройте графики натурального логарифма температуры $y = \ln(\theta(t))$, как показано на рис.8. С помощью МНК аппроксимируйте их прямолинейные участки на этапе охлаждения линейными зависимостями $y = A + B \cdot t$ и рассчитайте времена тепловой релаксации для обеих масс жидкости по формуле (14)

$$\tau = -1/B$$

Сравните рассчитанные значения τ_1 и τ_2 с полученными выше другим способом.

Основные итоги работы

В результате выполнения задачи должны быть измерены с указанием погрешностей: теплоемкость воды c , теплоемкость калориметра C , параметр теплообмена α и поправка Δc к измеренной теплоемкости за счет учета потерь теплоты.

Контрольные вопросы

1. Что такое теплоёмкость вещества?
2. Какова размерность удельной и молярной теплоёмкостей?
3. Какая теплоёмкость измеряется в данной работе: c_p или c_V ?
4. Почему стакан калориметра выполнен из латуни или алюминия, а не из стекла или фарфора?
5. Записать уравнение теплового баланса при нагреве жидкости и вывести формулу для расчета удельной теплоемкости.
6. Записать уравнения теплового баланса для процесса остывания жидкости.
7. Как можно оценить коэффициент теплообмена капсулы?
8. Вывести формулу для расчета удельной теплоемкости с учетом теплопотерь.

Литература

1. Булкин П.С. Попова И.И. Общий физический практикум. Молекулярная физика. Учебное Пособие. М. Изд-во Московского ун-та, 1988, с. 27-42.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

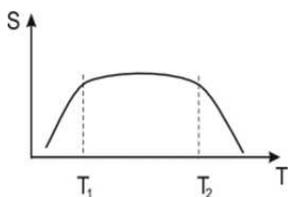
Характеристики термопар

Стандартизированные термопары имеют обозначения К, J, N, T, S, R, В и другие.

Для изготовления термопар чаще всего применяют медь, железо, платину, и некоторые сплавы: алюмель (95% Ni, остальное Al, Si, Mg), хромель (90% Ni, 10% Cr), платино-родий (90-70%Pt, 10-30% Rh), константан (примерно 60% Cu, 40% Ni, могут быть добавки Mg 1-2%), копель (56%Cu, 44%Ni).

Тип	Материал электрода (+)	Материал электрода (-)	Рабочий диапазон температур, °С	Чувствит., мкВ/град
J	Железо	Константан	-200, +760	51-65
K	Хромель	Алюмель	-200,+1300	40-41
T	Медь	Константан	-200, +400	40-60
E	Хромель	Константан	-200, +900	60-80
L	Хромель	Копель	-273, +1300	81
R	Платино-родий Pt-Rh	Платина Pt	0,+1800	5-14

В общем случае коэффициент Зеебека S зависит и от температур спаев. Вид зависимости этого коэффициента от температуры одного из спаев $S(T)$ (второй спай имеет постоянную температуру) приведен на рисунке. Видно, что использование термопары целесообразно только в ограниченном диапазоне температур от T_1 до T_2 . При температурах вне этого диапазона погрешность измерений увеличивается.



Приложение 2

Теплоёмкость c_p и плотность ρ некоторых жидкостей.

Вещество	c_p , кДж/(кг·С)	ρ , 10^3 кг/м ³
Вода чистая 0 °С	4,218	0,99987
20 °С	4,182	0,99823
40 °С	4,178	0,99224
60 °С	4,184	0,98824
80 °С	4,196	0,97183
Глицерин	2,43	1,26
Ртуть	0,138	13,55
Спирт метиловый	2,47	0,792
Спирт этиловый	2,4	0,79