

Лабораторная работа №33

Изучение процессов плавления и кристаллизации

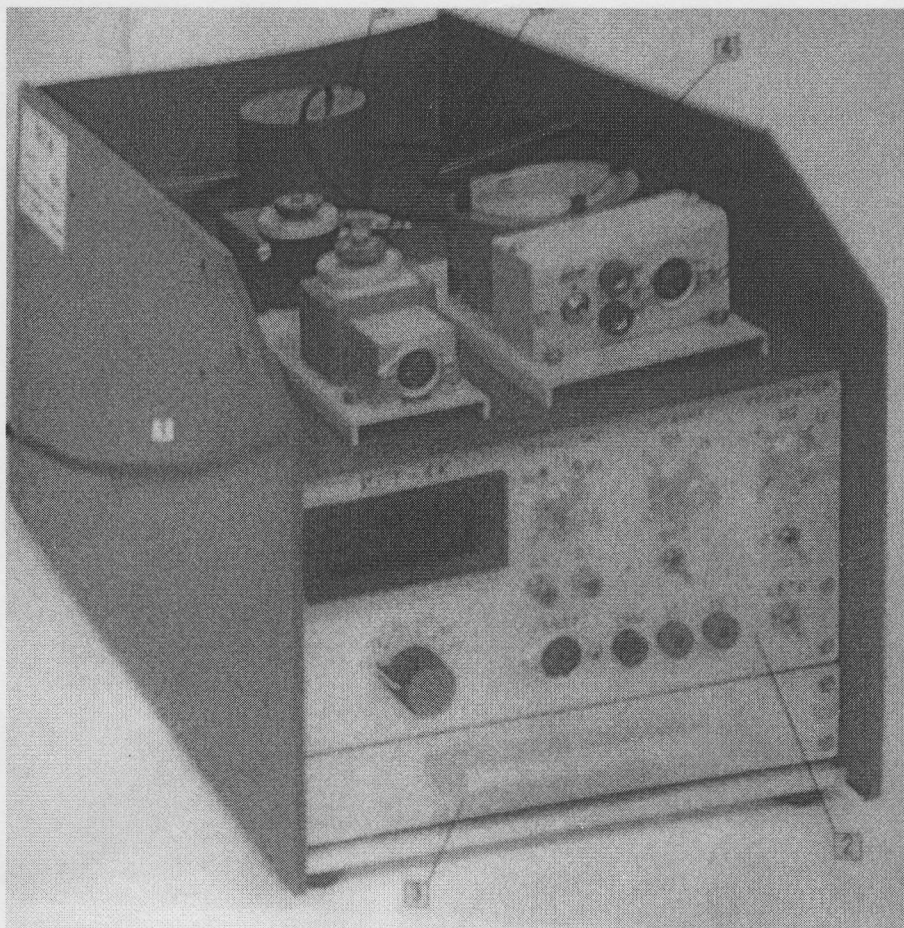


Рис 1.

Принадлежности: установка ЛКТ, образцы сплава Розе и парафина в тиглях, пустой тигель, электронный секундомер.

Цель работы:

1. Изучение процессов плавления, кристаллизации и затвердевания кристаллических и аморфных тел.
2. Определение температуры плавления и кристаллизации.
3. Определение приращения энтропии при нагревании и плавлении

Введение. В природе вещества существуют в разных состояниях: твердом, жидком, газообразном, а также в виде ионизированных атомов и молекул, или, в более общем случае, в виде среды заряженных частиц (например, электронов), называемом плазмой. В физике перечисленные выше состояния называют агрегатными состояниями вещества. При определенных внешних воздействиях, например при нагревании, или при некоторых внутренних процессах (протекании химических или биологических реакций) вещество может переходить из одного агрегатного состояния в другое. Процесс перехода из одного агрегатного состояния в другое сопровождается изменением структуры расположения атомов и молекул вещества, взаимодействием между ними, определяющими прочность вещества и другие физико-химические параметры. В результате перехода может выделяться или поглощаться теплота, как это имеет место, например, при таянии льда, испарения воды при ее переходе из твердого состояния в жидкое и соответственно из жидкого в газообразное. Вот почему во время перехода из одного агрегатного состояния в другое вещество может находиться одновременно в двух состояниях. Впрочем, не исключаются ситуации, когда при переходах возможно существование вещества одновременно не в двух агрегатных состояниях, а в трех. Поэтому обычно говорят о фазе состояния вещества, понимая под этим макроскопически однородную часть вещества, находящуюся в определенном агрегатном состоянии и определенную от других частей границей раздела.

Примером двухфазной системы является содержащаяся в закрытом сосуде вода, над поверхностью которой находится некоторое количество воздуха и водяных паров. Если же в сосуде одновременно в воде плавают кусочки льда, рассматриваемая система является трехфазной.

Когда вещество существует одновременно в нескольких фазах, имеет место динамическое равновесие между этими фазами в том смысле, что скорости превращения одной фазы в другую обратно равны друг другу. Для рассматриваемого выше примера воды, находящейся в закрытом сосуде, это означает, что число молекул воды, пересекающих границу раздела между водой и воздухом, равно числу молекул водяного пара, пересекающих границу в обратном направлении.

При нарушении условий равновесия, например при подводе теплоты от внешнего источника, преобладающим становится процесс испарения молекул воды, в результате которого количество воды в закрытом сосуде будет уменьшаться.

Переходы из одного агрегатного состояния в другое называют фазовыми переходами первого рода. Однако существуют фазовые переходы, при которых не происходит изменения агрегатного состояния вещества. В результате такого рода фазовых переходов одновременно могут сосуществовать две фазы, отличающиеся, например, модификациями кристаллической решетки. Явление возможного существования твердого вещества в различных модификациях называют полиморфизмом. Состояния вещества с различными кристаллическими модификациями могут переходить друг в друга в результате полиморфных превращений. Примерами полиморфных превращений являются переход жидкого гелия I в гелий II и обратно при низких температурах. Переход веществ в сверхпроводящее состояние, переход ферромагнетиков в парамагнетики при температуре выше точки Кюри и др. Такие фазовые переходы называют переходами второго рода. Изучение их более сложно, чем изучение фазовых переходов первого рода.

В связи с изучением в данной лабораторной работе изменение энтропии олова будет интересным указать, что олову также присущ полиморфизм. Олово существует в двух модификациях: обычное, или белое, олово и порошкообразное серое олово. При температуре выше 18°C устойчивой модификацией является белое олово, а при температуре меньше 18°C – серое олово. После сильного мороза при потеплении предметы, изготовленные из белого олова, могут в результате полиморфного превращения перейти в серое, при наличии зародышей альтернативной кристаллической модификации. В обычных условиях зародышей серого олова в белом олове нет. Однако в условиях достаточно низких температур зародыши серого олова начинают самопроизвольно появляться в белом. С ростом температуры, например

в результате потепления, скорость перехода серого олова в белое начинает возрастать и достигает своего максимального значения при значениях 0°C , из-за чего оловянный слиток может рассыпаться в порошок. Это явление получило название «оловянной чумы».

В истории человечества известны случаи, когда «оловянная чума» приводила к трагическим, а иногда и к трагическим последствиям.

Так, после одной из суровых зим в конце XIX в. в Петербурге на складе военной амуниции, где хранился запас оловянных солдатских пуговиц, после потепления несколько пуговиц потемнело. В этих пуговицах в результате полиморфного превращения начали появляться зародыши серого олова. «Зараженные» пуговицы передали «заболевание» соседним, и через несколько дней весь запас пуговиц превратился в кучу серого порошка!

История с трагическим концом произошла с антарктической экспедицией Р. Скотта (1868 – 1912), когда из-за «оловянной чумы» произошло разрушение оловянной тары с горючим. Достигнув Южного полюса, полярники не могли вернуться на базу и погибли.

Фазовый переход первого рода представляет собой изменение состояния вещества, сопровождающееся поглощением или выделением некоторого количества скрытой теплоты и изменение удельного объема вещества. С точки зрения молекулярно-кинетической теории выделение или поглощение тепловой энергии связано с изменением состояния движения атомов и молекул вещества в результате фазового перехода первого рода. Так, для плавления вещества, в результате которого оно перейдет из кристаллической в жидкую фазу, требуется некоторое количество теплоты, расходуемой на разрушение кристалла, т.е. ослабление межатомных связей и, в конечном счете, увеличение кинетической энергии атомов вещества, переходящего в жидкую фазу. При обратном процессе отвердевания или кристаллизации вещества и его переходе из жидкой фазы в твердую, кинетическая энергия теплового движения атомов в жидкости уменьшается и, в результате, выделяется теплота, называемая скрытой теплотой плавления вещества.

При фазовом переходе первого рода температура самого вещества остается постоянной в процессе перехода и зависит от давления.

Для того чтобы расплавить некоторую массу m вещества, находящегося уже при температуре плавления $T_{пл}$, необходимо затратить количество теплоты

$$Q_{пл} = \lambda m \quad (1)$$

где λ – удельная теплота плавления данного вещества.

При плавлении аморфного тела ситуация обстоит иначе.

К телам этого типа относятся вещества со сложным молекулярным строением, например, стекла, смолы, полимеры. Их называют переохлажденными жидкостями. При непрерывном подводе тепла температура аморфного тела непрерывно растет. Для аморфных тел нет определенной температуры перехода в жидкое состояние. Этот переход совершается непрерывно, а не скачком. Можно лишь указать интервал температур, в пределах которого происходит размягчение тела.

Одним из параметров, определяющих состояние вещества в различных фазах: твердой, жидкой или газообразной, – является энтропия. С помощью энтропии можно оценить степень упорядоченности структуры вещества. Чем больше упорядоченность структуры вещества, т.е. чем меньше хаотичность движения составляющих его частей, тем меньше энтропия. Упорядоченность твердого кристаллического вещества, имеющего строгую периодическую структуру расположения атомов и ионов в узлах кристаллической решетки, больше, чем упорядоченность этого же вещества в жидком состоянии; соответственно, энтропия вещества в жидком состоянии будет больше, чем энтропия этого вещества в твердом состоянии.

Энтропия S впервые была использована в физике в качестве функции состояния термодинамической системы (ТС); дифференциал ее dS при обратимом процессе

определяется отношением количества теплоты δQ , сообщенного системе, к абсолютной температуре T системы, при которой эта теплота была получена:

$$dS = \delta Q / T \quad (2)$$

Выражение (2) определяет энтропию как приведенную теплоту. В самом деле, изменение энтропии численно равно количеству теплоты, приходящемуся на единицу изменения температуры ТС.

Рассмотрим конечное изменение энтропии ΔS_{12} ТС при ее переходе из некоторого начального состояния 1 в конечное состояние 2, осуществляемое с помощью некоторого процесса, в течение которого может изменяться давление в ТС, ее температура, объем, а также подводиться или отводиться теплота. Предположим, что изменения перечисленных параметров системы протекают достаточно медленно, так что ее переход из начального состояния в конечное можно представить в виде последовательной смены равновесных состояний, в течение каждого из которых температура системы не меняется. Конечно, температура следующего состояния может отличаться от температуры предыдущего, а может и не отличаться – это зависит от характера процесса. Так, температура не меняется, при изотермическом процессе, а при адиабатическом процессе изменяется. В таком случае, интегрируя выражение (2), можно рассчитать конечное изменение энтропии ΔS_{12} при переходе ТС из состояния 1 в состояние 2 по формуле

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (3)$$

Процесс плавления вещества как фазовый процесс первого рода протекает при постоянной температуре $T = T_{пл}$. По этой причине процесс плавления вещества относится к классу изотермических. Из формулы (3) найдем изменение энтропии $\Delta S_{пл}$ при плавлении вещества:

$$\Delta S_{пл} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{пл}} = \frac{Q}{T_{пл}}. \quad (4)$$

Для того чтобы расплавить вещество, находящееся в начальном состоянии при температуре T_0 , отличающееся от температуры плавления $T_{пл}$, его нужно нагреть, сообщая при этом веществу некоторое количество теплоты Q_0 . Как известно, для измерения температуры вещества на dT ему нужно сообщить некоторое количество теплоты δQ , определяемое из выражения

$$\delta Q = cm dT \quad (5)$$

где c – удельная теплоемкость вещества.

С помощью выражения (9) найдем изменение энтропии ΔS_0 вещества в процессе измерения температуры вещества на величину $\Delta T = T_{пл} - T_0$ из формулы (3):

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = cm \int_{T_0}^{T_{пл}} \frac{dT}{T} = cm \ln \left(\frac{T_{пл}}{T_0} \right). \quad (6)$$

Из определения энтропии следует, что в процессе нагрева вещества и его плавления измерения энтропии ΔS вещества равно сумме измерений энтропии при нагреве и плавлении:

$$\Delta S = \Delta S_0 + \Delta S_{пл} = cm \ln \left(\frac{T_{пл}}{T_0} \right) + \frac{Q}{T_{пл}} \quad (7)$$

Выражение (11) может быть использовано для экспериментального определения измерения энтропии олова при его нагревании и плавлении после измерения температур T_0 и $T_{пл}$.

Рис.2

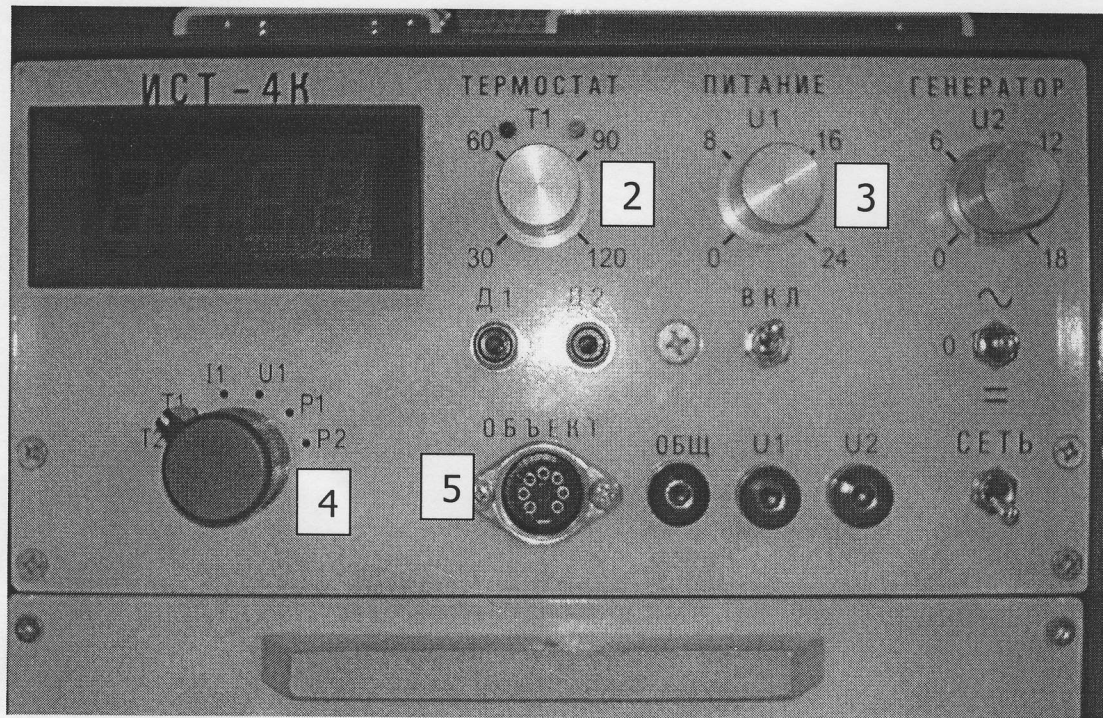


Рис.2

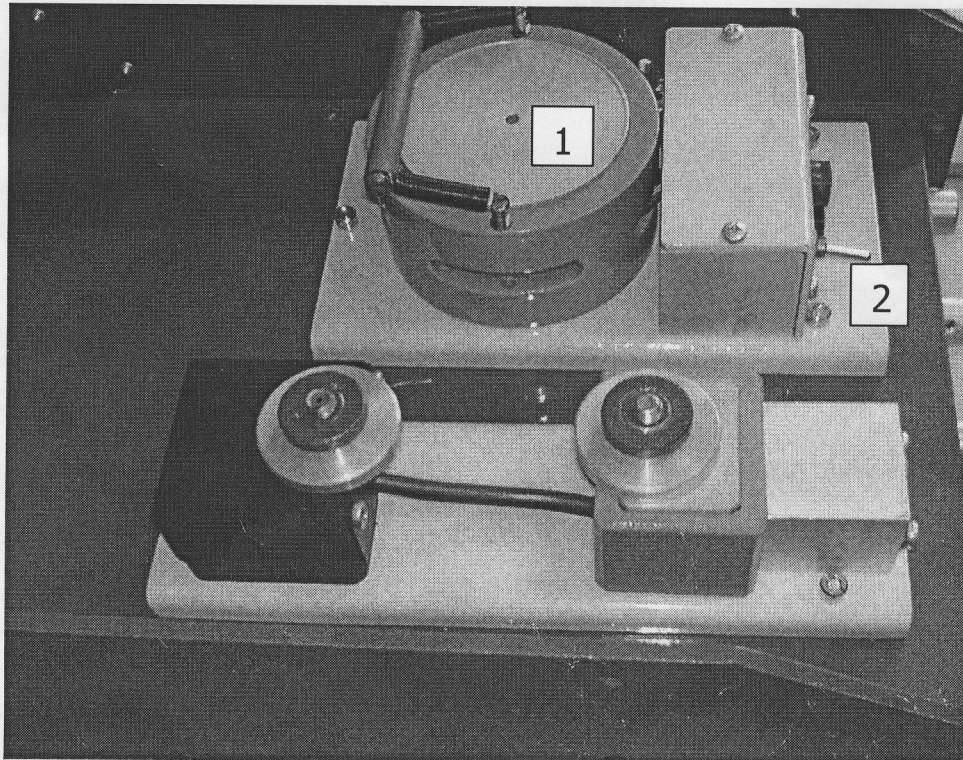


Рис.3

Состав сплава Розе: 50% Bi, 28% Pb, 22% Sn по массе.

Измерения.

ЗАПРЕЩЕНО НАЧИНАТЬ РАБОТУ БЕЗ РАЗРЕШЕНИЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ ИЛИ ЛАБОРАНТА. Категорически запрещается прикасаться к тигелю со сплавом во время нагревания! Горячо!!

Внимание! Необходимо заранее приготовить таблицу и научиться пользоваться секундомером (находится в выдвижном ящике 2 рис.2)

1. Определить массу обоих образцов (M_1, M_2) путем взвешивания на лабораторных весах тиглей с образцами и пустого тигля.
2. Установить тигель со сплавом Розе на печь 1 рис.3. Зафиксировать пружинным фиксатором, предварительно капнув на печь 2-3 капли глицерина, (находится в выдвижном ящике 2 рис.2)
3. Соединить кабелем контакт «Объект» 5 с контактом печи-термостата (семиштырьковый кабель).
4. Подключить установку к электросети.
5. Проверить выключен ли вентилятор 2 рис.3.
6. Установить регулятор температуры 2 «ТЕРМОСТАТ» на 120°C рис.2..
7. Установить регулятор напряжения ТВЭЛ печи («ПИТАНИЕ») 3 рис.2 на 16 В. Во время эксперимента не следует изменять напряжение.
8. Приготовить секундомер.
9. Поставить ручку переключателя 4 рис. 2 в положение T_1 . Показывает температуру печи.
10. Включить тумблер «СЕТЬ». Приготовиться к измерениям.
11. Во время эксперимента измерить напряжение и ток, для этого ручку переключателя 4 рис.2 поставить в положение I_1 и U_2 . Данные записать над таблицей №1. *I в мА*
12. Включить тумблер «ВКЛ». Печь начнет нагреваться. Когда температура достигнет 30° , запустить секундомер. Снять зависимость температуры от времени. Шаг по температуре для сплава Розе: 10° при температуре ниже 90° , 2° в диапазоне $90-120^\circ$. До того, как температура достигнет 125°C . *(90-115)*
13. Перед выключением печи будьте готовы к быстрым изменениям показаний. Выключить печь (тумблер «ВКЛ» 6 рис.2) и включить вентилятор 2. Снять ту же зависимость при охлаждении. В таблице записывать снизу вверх.
14. Выключить вентилятор.
16. Снять тигель со сплавом Розе и установить вместо него точно так же тигель с парафином.
17. Повторить с парафином пункты 8 – 10.
18. Выключить установку, разложить оборудование по ящикам

Таблица №1

$I =$ А, $U =$ В

I в мА I ~ 126 мА при U = 15,25 В

№	ОБРАЗЕЦ 1 НАГРЕВ		Охлаждение	
	T, градусы	T, сек, мин.	T, градусы	T, сек, мин.
1	20			
2	30			
3	40			
4	50			
5	60			
	70			
	80			
	90			
	92			
	94			

	96			
	98			
	100			
	102			
	104			
	106			
	108			
	110			
	112			
	114			
	116		116	
/ / / / /	118	/ / / / /	118	/ / / / /
/ / / / /	120	/ / / / /	120	/ / / / /

Обработка результатов измерений

1. По результатам измерений построить график зависимости температуры олова при его нагревании $T_{нагр}$ от времени t .
2. По результатам измерений на том же самом графике, где изображена зависимость $T_{нагр}=f(t)$, построить график зависимости температуры олова при остывании $T_{остыв}$ от времени t .
3. Определить температуры двух параллельных оси времени участков полученных выше графических зависимостей $T=f(t)$ и по их среднему значению найти температуру плавления олова.
4. Определить мощность нагревателя по формуле $W = I \cdot U$, I – ток, U – напряжение.
5. Определить количество теплоты, которое получает образец при увеличении температуры по формуле $Q = (W - W^*) \Delta t - C_0 \Delta T m$, где

$W^* = 10,54$ Вт – мощность потерь, Δt – время нагрева, $C_0 = 158$ Дж/ К – теплоемкость печи с тиглем, $m = 94 \cdot 10^{-3}$ кг – масса образца, ΔT – интервал температур.

6. По формуле $C = Q / \Delta T$ определить теплоемкость образца – сплава Розе.
7. Приращение энтропии определить по формуле $\Delta S = Q / T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления.

Контрольные вопросы.

1. Что такое фаза вещества ?
2. Как соотносятся между собой понятия фаза вещества и агрегатное состояние вещества?
3. В чем различие кристаллических и аморфных тел ?
4. Что такое фазовый переход первого рода?
5. Что называется удельной теплотой плавления?
6. Пояснить процесс испарения, плавления. Что общего между этими процессами?
7. Как изменение давления влияет на процесс плавления?
8. Нарисовать диаграмму состояния. Что называется тройной точкой?
9. Что определяет энтропия?
10. Чему равно изменение энтропии при изотермическом и адиабатическом процессах?
11. Получите формулу, используемую для расчета энтропии в данной работе

Библиографический список

1. Сивухин Д. В.. Общий курс физики. Т. 2, М. 1972
2. Кикоин А. К., Кикоин И. К.. Молекулярная физика. М. 1976