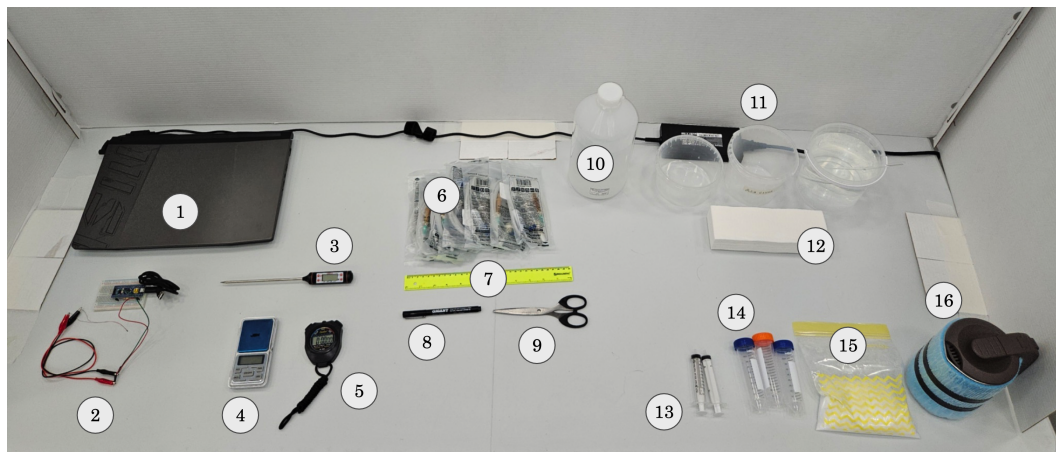


Динамика волны кристаллизации



Оборудование:

1. Ноутбук
2. Электрическая схема с датчиком температуры
3. Термометр
4. Весы
5. Секундомер
6. Капельницы
7. Линейка
8. Маркер
9. Ножницы
10. Дистиллированная вода
11. Ведёрки (кювета для измерений, ведро для слива, ведро с холодной водой)
12. Салфетки для поддержания чистоты на рабочем месте
13. Шприцы 10 мл
14. Пластиковые пробирки 50 мл
15. Пакет с ацетатом натрия
16. Чайник
17. **Лед по требованию**

Внимание! Не употребляйте внутрь никакие жидкости, используемые в этой работе. Помните, что одни пункты задачи вы можете решать вместе, а другие по отдельности, чтобы экономить время.

Переохлажденная жидкость — метастабильное (неустойчивое) состояние вещества, при котором вещество остаётся в жидкой фазе даже при температуре ниже точки кристаллизации (замерзания). Оно

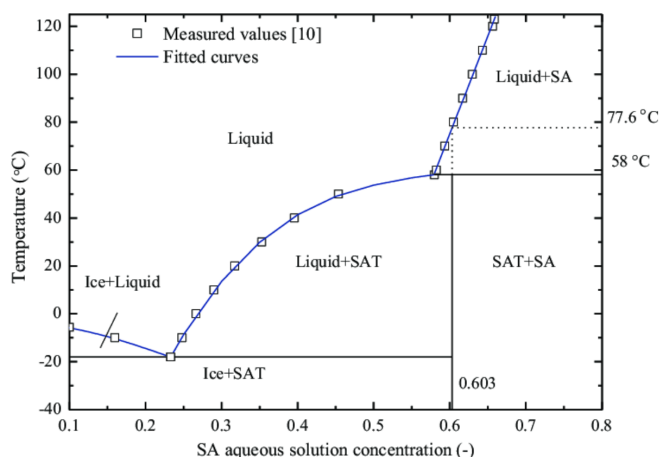
достигается либо при быстром охлаждении, либо в отсутствии центров кристаллизации (этот случай и рассматривается в рамках данной задачи). Как было сказано, термодинамическое равновесие такой жидкости неустойчиво, поэтому даже при слабом механическом воздействии или контакте с твёрдыми частицами вещества, метастабильное состояние рушится и жидкость кристаллизуется, переходя в устойчивое равновесие



На фото переохлажденную воду из бутылки наливают в бокал. Из-за соприкосновения с уже кристаллизовавшейся жидкостью, струя воды "на лету" переходит в кристаллическое состояние

Раствор стоит изготавливать в пробирке с крышкой. При этом массу всего раствора рекомендуется делать порядка 35 г. Мы готовим перенасыщенный при комнатной температуре раствор, поэтому порошок не будет растворяться в воде полностью. Чтобы он растворился, смесь необходимо нагреть методом водяной бани — положив пробирку в чайник, заполненный водой.

Часть А. Разминка (1.2 балла)



Выше приведена фазовая диаграмма раствора ацетата натрия в координатах T температуры от массовой концентрации $c = m_{\text{ац}} / (m_{\text{ац}} + m_{\text{вод}})$ ацетата в растворе. В зоне Liquid **равновесное состояние** — водный раствор, а в зоне Liquid+SAT **равновесное состояние** — насыщенный раствор с осадком.

Явление переохлаждения заключается в том, что раствор из состояния Liquid охлаждают ниже температуры перехода Liquid $\rightarrow$ Liquid+SAT и при этом не образуется осадок, т.е. система находится не в равновесии.

Температуру этого перехода мы будем называть *температурой кристаллизации*. Фазу Liquid будем называть *жидкой*, а фазу Liquid+SAT *твёрдой*.

A1 Опираясь на приведённый график, определите минимальную концентрацию $c_{\min}$, при которой возможно наблюдать переохлаждённое состояние при комнатной температуре. **0.2**

На деле диапазон концентраций, в котором переохлаждённое состояние оказывается достаточно устойчивыми: $c \in [0.40, 0.55]$. Именно в границах этого диапазона мы будем работать в ходе данной задачи.

Измерим температуру кристаллизации и плотность раствора с концентрацией $c_0 = 0.50$.

Для измерения температуры фазового перехода необходимо привести раствор в переохлаждённое состояние. Для этого необходимо:

1. Приготовить смесь дистиллированной воды и порошка ацетата натрия в пробирке с крышкой. Запишите значения масс составляющих. Имейте ввиду, ацетат не полностью растворится в воде при комнатной температуре
2. Растопить смесь в пробирке в горячей водяной бане (чайнике с кипятком). Имейте ввиду, что могут образовываться комки твёрдого вещества, которые очень долго растворяются сами, поэтому их стоит разбить стеклянной палочкой, либо встряхнув пробирку.
3. Достать пробирку из бани. Положите в пробирку термометр.
4. Охладить раствор до температуры $25^\circ\text{C} - 35^\circ\text{C}$, поместив пробирку в ведёрко с холодной водой
5. Запустить кристаллизацию, насыпав сверху в открытую пробирку немного порошка ацетата натрия

A2 Как можно точнее определите плотность раствора ρ_l , когда он находится в жидком состоянии. Ответ запишите в единицах СИ. **0.3**

A3 В ходе кристаллизации из переохлаждённого состояния выделяется тепло и температура раствора растёт до температуры T_0 , которая немного меньше чем температура кристаллизации. Определите величину T_0 . Ответ запишите в $^\circ\text{C}$. **0.7**

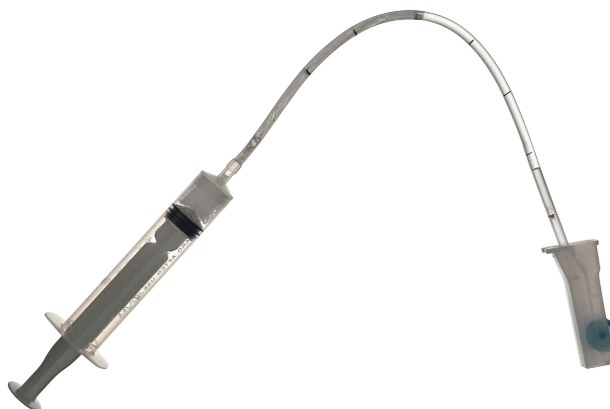
Часть В. Зависимость от температуры (7.5 баллов)

Как вы могли заметить при выполнении эксперимента из части А, что кристаллизация идет не мгновенно по всему объему, а распространяется фронтом. В этой части мы измеряем скорость v распространения фронта волны кристаллизации в зависимости от температуры, в которой находилась переохлаждённая жидкость до начала кристаллизации.

Для проведения эксперимента по измерению скорости волны кристаллизации, необходимо следовать данной инструкции:

1. Засыпать в шприц порошок ацетата натрия (его мы будем использовать как стартер волны кристаллизации)
2. Разрезать, затем сделать на ней пометки каждые несколько сантиметров
3. Нагреть в кипятке один из концов отрезка трубки (чтобы можно было вставить шприц в трубку)
4. Набрать в трубку раствор, оставив расстояние до шприца с порошком (чтобы случайно не запустить кристаллизацию)
5. Закрыть свободный конец трубки роликовым зажимом
6. Положить трубку с раствором в ведёрко с водой температуры T_{out} и оставить на некоторое время, периодически слегка помешивая воду в ведёрке (чтобы раствор принял температуру среды)
7. Запустить кристаллизацию, всосав раствор в трубку до шприца с порошком и включить секундомер

Известно, что при температурах близких к температуре плавления (обычно в районе $15 - 20^\circ\text{C}$ ниже T_0), характер фронта волны кристаллизации заметно отличается от меньших температур, из-за чего отличается вид зависимости $v(T_{\text{out}})$ на низких и на высоких температурах. Пусть характерная температура, отвечающая этому изменению - T_c .



- B1** Пользуясь описанной выше методикой измерений для раствора с $c = c_0$ снимите зависимость $v(T_{\text{out}})$ в интервале температур $T_{\text{out}} \in [0^\circ\text{C}, T_0]$. **6**

Для получения низких температур вы можете попросить лед

В диапазонах $T_{\text{out}} < T_c$ и $T_{\text{out}} > T_c$ должно быть как минимум по 4 экспериментальные точки.

- B2** Постройте график полученной зависимости. Сделайте скриншот и загрузите в систему. **0.5**

- B3** Определите значение T_c , соответствующее вашему эксперименту. Ответ запишите в $^\circ\text{C}$. **0.7**

- B4** Определите значение коэффициента наклона графика скорости v от температуры T_{out} в диапазоне $T_{\text{out}} > T_c$. Ответ запишите в единицах СИ. **0.3**

Часть С. Определение теплоёмкостей (5.0 балла)

На рабочем столе вашего компьютера находятся две программы.

Первая из них: "recorder.exe" — программа для измерений с помощью автоматического термометра. Вторая из них: "analyzer.exe" — программа для начальной обработки полученных данных, полученный с помощью программы "recorder.exe".

На выходе из программы "recorder.exe" вы получаете Excel таблицу с предобработанными данными, с которыми вам предстоит работать.

Тепловая мощность P , переходящая от через стенки пробирки от окружающей воды к содержимому пробирки, обусловлена законом Ньютона-Рихмана:

$$P = K \Delta T, \quad (1)$$

где K — коэффициент теплопередачи.

Измерим коэффициент теплопередачи пробирки K_{tube} . Для этого снимем процесс остывания пробирки с водой, поставленной в ведро с водой комнатной температуры. Уровни жидкости в ведре и пробирке должны практически совпадать!

Объём воды в пробирке должен быть равным 25 мл.

- C1** Снимите зависимость T температуры воды в пробирке от времени t в течение 10 минут. Загрузите обработанные данные в виде Excel таблицы (после автоматического сглаживания в выбранном вами диапазоне). **0.5**

С помощью уравнения теплового баланса для воды внутри пробирки, можно определить её коэффициент теплопередачи K_{tube} .

Известно, что $c_w = 4200 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}$ — удельная теплоёмкость воды, $\rho_w = 1000 \text{ кг/м}^3$ — плотность воды.

C2 Используя уравнение (1) и уравнение теплового баланса, выразите скорость изменения температуры $\dot{T} = dT/dt$ воды внутри пробирки через температуру воздуха T_{out} , температуру T и объем V воды в пробирке и известные константы. **0.4**

C3 Постройте график зависимости, измеренной в пункте C1 в тех координатах, в которых он будет линейным. Загрузите скриншот графика. **0.3**

C4 Определите значение коэффициента теплопередачи пробирки K_{tube} . Ответ запишите в единицах СИ. **0.5**

Теперь повторим эксперимент для раствора ацетата натрия. Приготовьте 25 мл раствора с **концентрацией** $c = 0.45$ (можете приготовить больше и слить избыток).

C5 Снимите зависимость температуры T **раствора ацетата натрия** от времени t при остывании на воздухе в течение 10 минут. Загрузите обработанные данные в виде Excel таблицы (после автоматического сглаживания в выбранном вами диапазоне). **0.7**

C6 Снимите зависимость температуры T **кристаллизовавшегося ацетата натрия** от времени t при остывании на воздухе в течение 15 минут. Загрузите обработанные данные в виде Excel таблицы (после автоматического сглаживания в выбранном вами диапазоне). **0.7**

Далее используются следующие обозначения: ρ_l, c_l — плотность и удельная теплоёмкость смеси в жидкой фазе, ρ_s, c_s — в кристаллической.

C7 Постройте график зависимости измеренной в пункте C5 в тех координатах, в которых он будет линейным. Загрузите скриншот графика. **0.3**

C8 Постройте график зависимости измеренной в пункте C6 в тех координатах, в которых он будет линейным. Загрузите скриншот графика. **0.3**

C9 Определите значения произведения $c_l \rho_l$. Ответ запишите в единицах СИ. **0.4**

C10 Определите значение произведения $c_s \rho_s$. Ответ запишите в единицах СИ. **0.4**

Часть D. Определение теплопроводности раствора (6.8 балла)

В этой части мы различаем показания датчика температуры T_m и реальную температуру среды вокруг него T .

D1 Нагрейте воду в чайнике до кипения. Снимите зависимость температуры датчика T_m от времени t , начав измерения до погружения в горячую воду $\sim 50^\circ\text{C}$, а закончив через ~ 10 с после погружения. Загрузите обработанные данные в виде Excel таблицы после автоматического сглаживания в диапазоне ~ 5 с от момента, когда датчик попал в воду. **0.4**

Как можно увидеть из графика измеренной вами зависимости, датчик температуры сам по себе имеет инерцию, то есть не моментально принимает температуру вещества, в которое он погружен. Это происходит из-за ненулевой теплоёмкости C_m и конечного коэффициента теплопередачи K_m его головки. Таким образом, при быстро протекающих процессах, которые мы будем рассматривать далее, его показания T_m могут заметно отличаться от измеряемой им температуры T вещества вблизи него.

D2 Запишите уравнение теплового баланса для датчика. Используя уравнение (1), выразите скорость изменения его показаний $\dot{T}_m = \frac{dT_m}{dt}$. Ответ выразите через T , T_m и параметры датчика: K_m и C_m . **0.4**

D3 Постройте график зависимости, измеренной в пункте D1 в тех координатах, в которых он будет линейным. Загрузите скриншот графика. **0.3**

D4 Определите характерное время инерции датчика $\tau = \frac{C_m}{K_m}$. Ответ запишите в единицах СИ. **0.5**

Для следующих экспериментов для измерения температуры непосредственно внутри канала с волной вместо силиконовой трубки необходимо использовать саму пробирку с раствором, при этом датчик температуры расположите на середине высоты раствора в ней. Концентрацию раствора нужна по-прежнему $c = 0.45$, а температура окружающей воды $T_{out} \approx$ комнатной.

D5 Снимите зависимость $T_m(t)$ для кристаллизации раствора при температуре воды, равной комнатной. Загрузите обработанные данные в виде Excel таблицы (после автоматического сглаживания в выбранном вами диапазоне). **0.7**

D6 По измеренной в D5 зависимости пересчитайте температуру вещества $T(t)$ и постройте её график. Загрузите скриншот графика. **0.5**

Опираясь на измеренную зависимость, можно вычислить λ удельной теплоты кристаллизации раствора. Считайте, что вся тепловая энергия, выделяемая при кристаллизации переохлаждённой жидкости равна разности энергий, $Q_l - Q_s$ необходимых для нагрева жидкой фазы до температуры фазового равновесия T_{melt} и охлаждения твёрдой от T_{melt} до устанавливающейся после окончания процесса температуры.

D7 Из графика кривой фазового равновесия (из части А), определите температуру T_{melt} отвечающую концентрации исследуемого раствора. Ответ запишите в $^{\circ}C$. **0.2**

D8 Определите значение λ , соответствующее вашему эксперименту. Ответ запишите в единицах СИ. **0.5**

Для описания теплового равновесия для смеси внутри пробирки (канала) введём следующие величины:

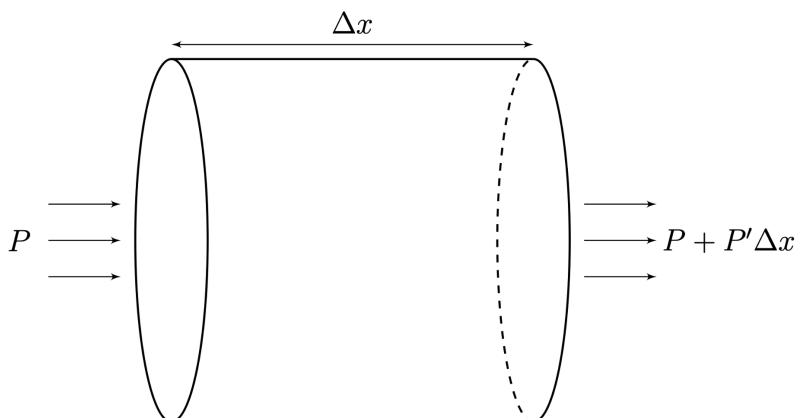
- P — мощность потока тепловой энергии через рассматриваемое сечение канала
- $P' = dP/dx$ — градиент мощности вдоль канала
- $T' = dT/dx$ — градиент температуры вещества вдоль канала
- $\dot{T} = dT/dt$ — скорость измерения температуры вещества во времени

Рассмотрим кусочек канала сечением S , длиной Δx со смесью плотностью ρ_l , удельной теплоёмкостью c_l и теплопроводностью κ_l . Считайте, что если через левое сечение в этот объём жидкости поступает тепловая мощность P , то через правое — выходит $P + P'\Delta x$ (см. рисунок).

D9 Используя уравнение теплового баланса для выделенного объёма жидкости, получите выражение для $\dot{T}$. Ответ выразите через P' , c_l , ρ_l и S . **0.4**

Закон теплопроводности Фурье является следствием из закона Ньютона-Рихмана и связывает мощность теплового потока P с градиентом температуры T' и может быть записан как:

$$P = \kappa S T'.$$



D10 Пользуясь законом Фурье и результатом пункта D9, получите связь между $\dot{T}$ и $T'' = (T')'$. **0.2**

Опираясь на стационарность движения волны кристаллизации, можно получить связь между производными, не привязанными ко времени

$$T'' = AT', \quad (2)$$

где $A = \text{const}$.

D11 Чему равно A ? Ответ выразите через скорость волны v и параметры системы. **1**

Проинтегрировав выражение (2) (т.е. просуммируем приращения) получим, что температура T связана со своим градиентом вдоль канала T' как:

$$T' = AT + \text{const}. \quad (3)$$

А значит мы можем вернуться к измеряемым величинам, приведя уравнение (3) к виду:

$$\dot{T} = BT + \text{const}. \quad (4)$$

D12 В уравнении (4) выразите значение B через v и параметры системы. **0.3**

D13 Постройте график зависимости, измеренной в пункте D6 в тех координатах, в которых он будет линейным. Загрузите скриншот графика. **0.4**

D14 Для определения κ_l необходима скорость фронта при новой исследуемой концентрации. Определите скорость распространения волны кристаллизации v тем же методом, который использовался в части В. Ответ запишите в единицах СИ. **0.5**

D15 Определите коэффициент теплопроводности раствора κ_l . Ответ запишите в единицах СИ. **0.5**