

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СВИНЦА МАРКИ С2

© 2018 М.А. Умаров, И.Н. Ганиев

Таджикский технический университет им. М.С. Осими, г. Душанбе, Республика Таджикистан

Статья поступила в редакцию 17.01.2018

Цель данного исследования – изучение теплоемкости свинца марки С2 и расчет температурной зависимости его термодинамических функций. Исследования температурной зависимости теплоемкости свинца проводилось в режиме «охлаждения» с применением компьютерной техники и программы Sigma Plot. Изучена температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, и энергии Гиббса) свинца марки С2. Установлено, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия свинца растут, а значения энергии Гиббса уменьшается.

Ключевые слова: Свинец марки С2, медь марки М0, теплоемкость, режим «охлаждения», термодинамические функции, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

ВВЕДЕНИЕ

Свинец широко применяют в производстве свинцовых аккумуляторов, для изготовления заводской аппаратуры, стойкой к агрессивным средам. Основным недостатком свинцовых аккумуляторов является малый срок службы, особенно в условиях эксплуатации, связанной с вибрацией и тряской и их большой удельный вес. К числу главных причин, снижающих срок службы свинцовых аккумуляторов, относятся коррозия решёток положительного электрода и осыпания активной массы.

Кроме аккумуляторной техники большое количество свинца идёт на изготовление оболочек электрических кабелей, защищающих их от коррозии и механических повреждений. Свинец сильно поглощает γ - и рентгеновские лучи, благодаря чему его применяют как материал для защиты от их действия. В связи с широким использованием свинца, его сплавов и соединений нами были выполнены серия исследований посвященных изучению термических, теплофизических и термодинамических свойств в широком диапазоне температуры [1, 2].

В специальной литературе нами обнаружены данные, характеризующие плотность, коэффициент объёмного термического расширения, теплопроводность, вязкость и удельную изобарную теплоемкость и термодинамические

свойства свинца в зависимости от температуры [3-14]. Данные о термодинамических функциях свинца от температуры в литературы не представлены.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерения удельной теплоёмкости сплавов в широкой области температур используется закон охлаждения Ньютона – Рихмана. Всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоёмкости тела.

Если взять два металлических образца одинаковой формы и охлаждать их от одной температуры, то по зависимости температуры образцов от времени (кривым охлаждения) можно найти теплоёмкость одного образца, зная теплоёмкость другого (эталоны).

Количества тепла, теряемого объёмом dV металла за время $d\tau$, равно

$$\delta Q = C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{dt} \cdot dV \cdot d\tau, \quad (1)$$

где C_p^0 – удельная теплоёмкость металла,

ρ – плотность металла,

T – температура образца (принимается одинаковой во всех точках образца, так как линейные размеры тела малы, а теплопроводность металла велика).

Величину δQ можно подсчитать по закону:

$$\delta Q = \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \quad (2)$$

где dS – элемент поверхности,

T_0 – температура окружающей среды,

α – коэффициент теплоотдачи.

Приравнявая выражения (1) и (2), получим

Умаров Мирали Ашуралиевич, старший преподаватель кафедры «Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты». E-mail: tu2012@mail.ru
Ганиев Изатулло Наврузович, академик АН Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В. И. Никитина.
E-mail: ganiev48@mail.ru

$$C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV = \alpha(T - T_0) dS. \quad (3)$$

Количество тепла, которое теряет весь объём образца

$$Q = \int_V C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV = \int_S \alpha(T - T_0) dS. \quad (4)$$

Полагая, что C_p^0 , ρ и $C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau}$ не зависят от координат точек объёма, а α , T и T_0 не зависят от координат точек поверхности образца, можно записать:

$$C_p^0 \cdot \rho \cdot V \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (5)$$

или

$$C_p^0 \cdot m \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (6)$$

где V – объём всего образца, а $\rho \cdot V = m$ – масса, S – площадь поверхности всего образца.

Соотношение (6) для двух образцов одинакового размера при допущении, что $S_1 = S_2$, $T_1 = T_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$ имеет вид:

$$C_{p_1}^0 = C_{p_2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1} = C_{p_2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)_2}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)_1}, \quad (7)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ – масса первого образца, $m_2 = \rho_2 V_2$ – масса второго образца,

$\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ – скорости охлаждения

образцов при данной температуре.

На практике находится средняя скорость охлаждения $\Delta T/\Delta\tau$, где $\Delta T \approx 20\text{K}$, $\Delta\tau$ – промежуток времени, соответствующий ΔT .

Целью данной работы является определение удельной теплоёмкости и изменение термодинамических функции свинца марки С2 (99,95 мас.%) по известной удельной теплоёмкости эталонного образца из меди марки М0 (99,95 мас. %).

Для определения теплоемкости строились кривые охлаждения данных образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе.

Передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому – процесс, стремящийся к уста-

новлению термодинамического равновесия в системе, состоящей из огромного числа частиц, то есть это релаксационный процесс, который можно описать во времени экспонентой. В нашем случае нагретое тело передает свое тепло окружающей среде (т.е. телу с бесконечно большой теплоёмкостью). Поэтому температуру окружающей среды можно считать постоянной (T_0). Тогда закон изменения температуры тела от времени τ можно записать в виде $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1}$, где ΔT – разность температур нагретого тела и окружающей среды; ΔT_1 – разность температур нагретого тела и окружающей среды при $\tau = 0$, τ_1 – постоянная охлаждения, численно равная времени, в течение которого разность температур между нагретым телом и окружающей средой уменьшается в e раз.

Теплоёмкость свинца измеряли в режиме «охлаждения» по методикам, описанным в работах [3-14]. Исследуемые объекты имели цилиндрическую форму диаметром 16 мм и высотой 30 мм. Для измерения температуры использовали измеритель Digital Multimeter DI9208L, который обеспечивал прямую фиксацию результатов измерений на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры составила 0.1 °С. Вся обработка результатов измерений производилась с помощью программы MS Excel. Графики строились с помощью программы Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции $R_{\text{корр}} > 0,999$, что подтверждало правильность выбора аппроксимирующей функции. Экспериментально полученные зависимости температуры эталона и образца от времени охлаждения описываются уравнением вида:

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[(T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (8)$$

Дифференцируя уравнение (8) по τ , получаем уравнение для скорости охлаждения образцов эталона и свинца:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{2} \left[-\frac{(T_1 - T_0)}{\tau_1} e^{-\tau/\tau_1} - \frac{(T_2 - T_0)}{\tau_2} e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (9)$$

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения эталона и свинца. Подробно методика исследования теплоемкости сплавов представлена в работах [15-17].

Схема установки для измерения теплоемкости твердых тел представлена на рис. 1. Электропечь (3) смонтирована на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными с одного конца каналами, в которые вставлены термопары (4 и 5). Концы термопар подведены к цифровому термометру «Digital Multimeter DI9208L» (7,8 и

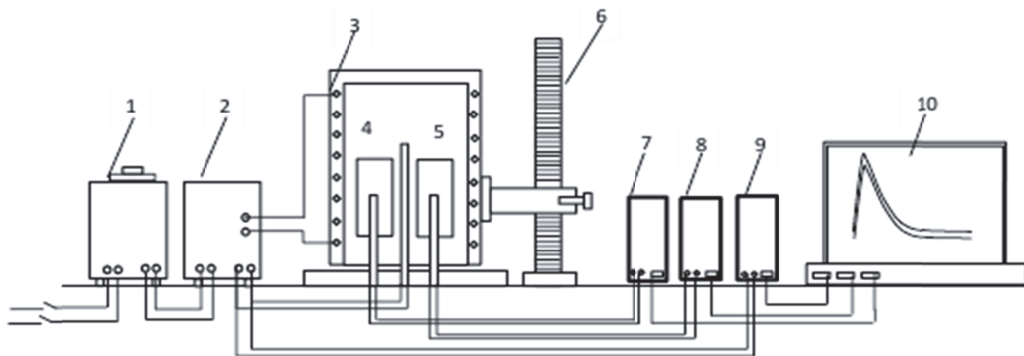


Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»:

1 – автотрансформатор; 2 – терморегулятор; 3 – электропечь; 4 – образец измеряемый; 5 – эталон; 6 – стойка электропечи; 7 – цифровой термометр измеряемого образца; 8 – цифровой термометр общего назначения; 9 – цифровой термометр эталона; 10 – регистрационный прибор

9). Электропечь (3) запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), нужную температуру устанавливается с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых термометров «Digital Multimeter DI9208L» (7,8 и 9) фиксируется значение начальной температуры. Помещаем образец (4) и эталон (5) в электропечь (3) и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифровых термометров «Digital Multimeter DI9208L» на компьютере (10). Образец (4) и эталон (5) одновременно выдвигаем из электропечи (3) и с этого момента фиксируем температуру. Записываем показания цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208L» (7,8 и 9) на компьютер (10) через определенные промежутки времени до охлаждения температуры образца и эталона ниже 35°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По дифференцированному уравнению (9) нами были рассчитаны скорости охлаждения образцов, которые приведены на рис. 2 графически в виде зависимости $dT/d\tau-T$. В табл. 1 для исследованных металлов представлены экспериментальные значения $\Delta T_{01}, \tau_p, \Delta T_{02}, \tau_2$ из уравнения (9).

Для определения удельной теплоемкости свинца использовали формулу (7).

Графики температурной зависимости удельной теплоемкости эталона меди марки М0 и свинца марки С2 приведены на рис.3. В результате обработки этих данных получено следующее уравнение для температурной зависимости удельной теплоемкости (Дж/(кг.К)) эталона и свинца в интервале температур 298 - 550 К:

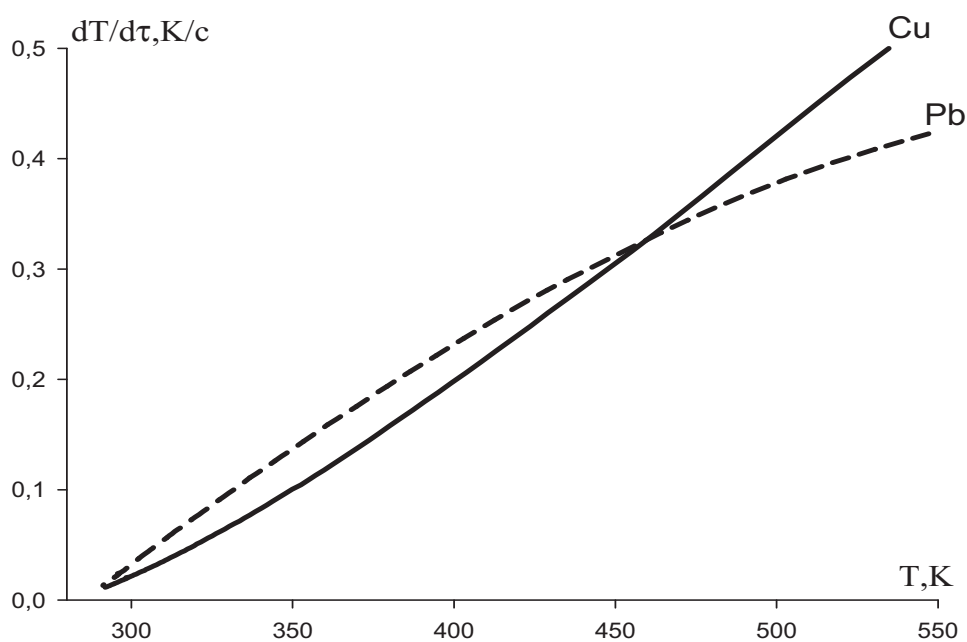


Рис. 2. Температурная зависимость скорости охлаждения эталона (Cu) и свинца

Таблица 1. Значения коэффициентов $\Delta T_{01}, \tau_1, \Delta T_{02}, \tau_2$ в уравнении (9) для эталона меди и свинца

Наименование	$\Delta T_1, K$	τ_1, c	$\Delta T_2, K$	τ_2, c	$\Delta T_1/\tau_1, K/c$	$\Delta T_2/\tau_2, K/c$	$\Delta T_0, K$
Эталон (Cu)	133.1592	148.7586	141.3265	359.5053	0.8951	0.3931	284.8973
Свинец (C2)	49.45	55.25	208.79	276.58	0.90	0.75	287.81

ЭТАЛОН (Cu) : $C_p^0 = 324.4543 + 0.2751T - 2.87 \cdot 10^{-4}T^2 + 1.42 \cdot 10^{-7}T^3$;(10)

СВИНЕЦ (C2) : $C_p^0 = 338.83 - 2.39T + 0.007T^2 - 5.69 \cdot 10^{-6}T^3$. (11)

Как видно из рис. 3, в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость свинца растёт, а у меди практически не изменяется.

Используя вычисленные данные по теплоемкости свинца и экспериментально полученные величины скорости охлаждения, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/К·м²) для эталона меди марки М0 и свинца марки С2 по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{C_p^0 \cdot m \cdot \frac{dT}{dt}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (12)$$

где m , и S - масса и площадь поверхности образца, T и T_0 - температура образца и окружающей среды, соответственно. Для свинца марки С2 и меди марки М0 температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид, показанный на рис. 4.

Расчёт молярной теплоемкости свинца и

эталона (медь) проводился по уравнению $C = C_p^0 \cdot \mu$, (13)

где C - молярная теплоёмкость, C_p^0 - удельная теплоемкость, μ - молярная масса.

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса свинца были использованы интегралы от молярной теплоемкости (Дж/моль·К):

$$\begin{aligned} H^0(T) - H^0(298,15K) &= \int_{298.15}^T C_p^0(T) dT; \\ S^0(T) - S^0(298,15K) &= \int_{298.15}^T \frac{C_p^0}{T} dT; \\ [G^0(T) - G^0(298.15K)] &= [H^0(T) - H^0(298.15K)] - T[S^0(T) - S^0(298.15K)]. \end{aligned} \quad (14)$$

Получены следующие уравнения температурной зависимости молярной теплоемкости для эталона (Cu) и свинца (C2):

ЭТАЛОН (Cu) : $C_p^0 = 20.602 + 0.0174T - 0.000018224T^2 + 9.017 \cdot 10^{-8}T^3$
 СВИНЕЦ (C2) : $C_p^0 = 7.0202 - 2.39T + 0.007T^2 - 5.69 \cdot 10^{-7}T^3$.(15)

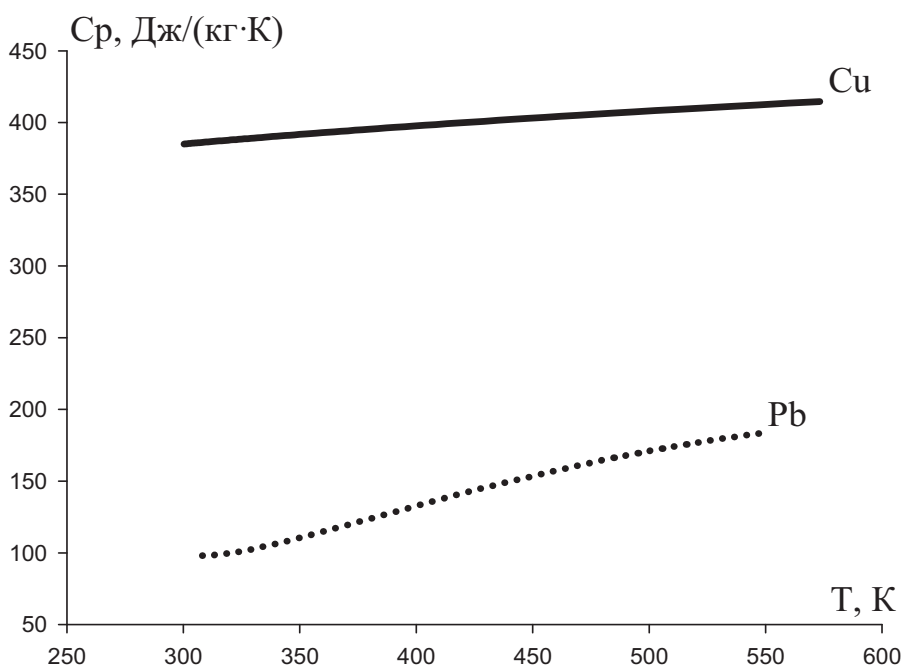


Рис. 3. Зависимость $C_p^0(T)$ эталона (Cu) и свинца (C2) от температуры

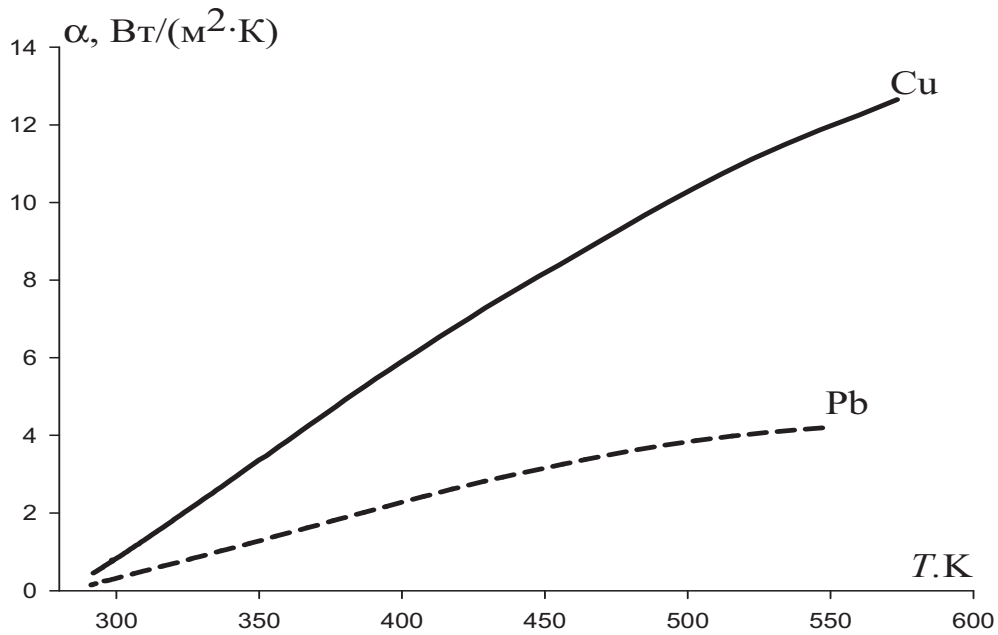


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи эталона (Cu) и свинца (С2)

Для температурной зависимости изменения энтальпии (кДж/моль) эталона (Cu) и свинца (С2) получены следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \text{ЭТАЛОН (Cu)} : H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15) &= 20.602T + \\ &+ 0.0087T^2 - 6.074 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.25 \cdot 10^{-8}T^4, \\ \text{СВИНЕЦ (С2)} : H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15) &= 7.0202T - \\ &- 0.024T^2 + 4 \cdot 10^{-4}T^3 - 2.95 \cdot 10^{-7}T^4 \end{aligned} \quad (16)$$

На рис. 5 приведена температурная зависимость изменения энтальпии эталона меди марки М0 и свинца марки С2.

Получены следующие уравнения температурной зависимости изменения энтропии для

эталона меди марки М0 и свинца марки С2

$$\begin{aligned} \text{ЭТАЛОН (Cu)} : S^{\circ}(T) - S^{\circ}(298,15K) &= \\ &= 20.602 \ln T + 0.0174T - 9.111 \cdot 10^{-6}T^2 - 3 \cdot 10^{-8}T^3 \\ \text{СВИНЕЦ (С2)} : S^{\circ}(T) - S^{\circ}(298,15K) &= \\ &= 7.0202 \ln T - 0.05T + 7 \cdot 10^{-4}T^2 - 4 \cdot 10^{-7}T^3 \end{aligned} \quad (17)$$

В табл. 2 приведена температурная зависимость изменения энтропии для эталона меди марки М0 и свинца марки С2.

Получены следующие уравнения температурной зависимости изменения энергии Гиббса для эталона меди марки М0 и свинца марки С2:

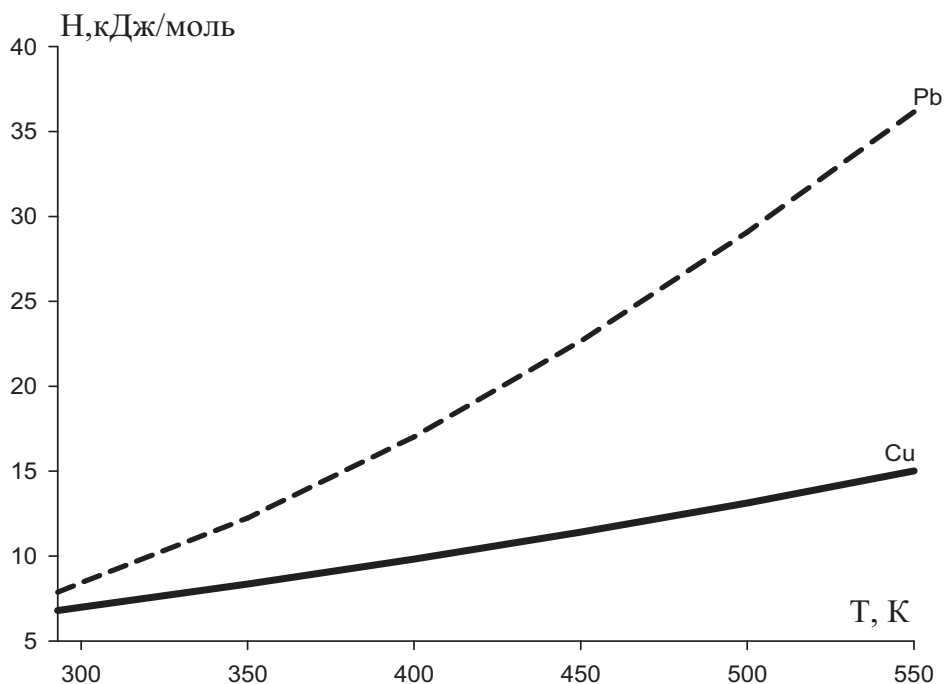


Рис. 5. Температурная зависимость изменения энтальпии для эталона (Cu) и свинца (С2)

Таблица 2. Температурная зависимость изменения энтропии (Дж/моль·К) для эталона меди марки М0 и свинца марки С2

Наименование	Температура, К					
	300	350	400	450	500	550
Эталон (Cu)	122,09	126,95	130,86	134,58	138,21	141,80
Свинец (С2)	75,41	92,4	108,66	125,91	143,88	162,27

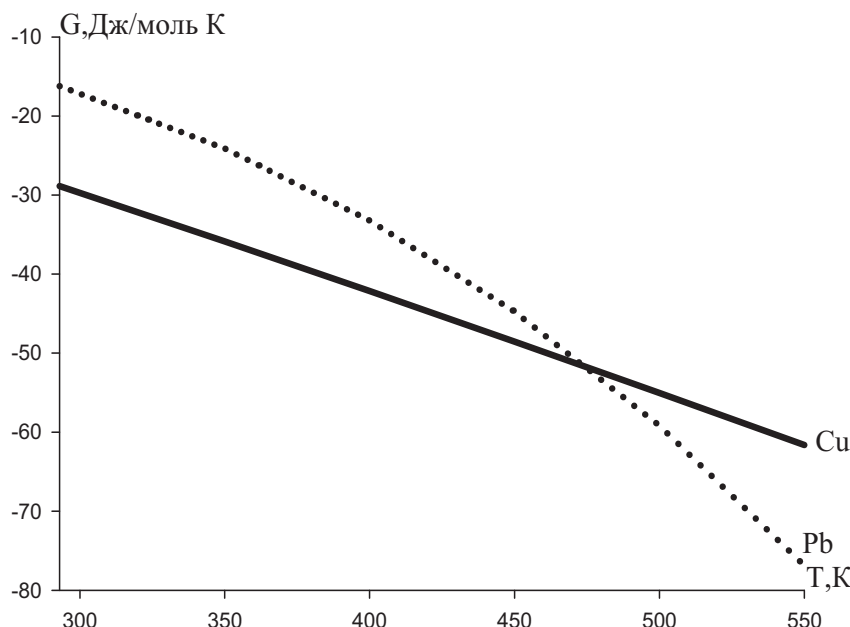


Рис. 6. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для эталона и свинца

Таблица 3. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) эталона меди марки М0 и свинца марки С2 по данным разных авторов

Наименование	Температура, К					
	300	350	400	450	500	550
Cu [3]	383.97	391.64	397.62	403.02	407.93	412.48
Pb [3]	127.5	-	132.8	-	137.6	-
Pb [4]	119.12	122.12	128.43	135.51	140.83	-
Pb (С2) (по нашим данным)	96.38	115.87	138.67	162.33	182.58	195.16

ЭТАЛОН (Cu): $G^0(T) - G^0(298,15K) = -20.602T(\ln T - 1) - 0.0087T^2 + 3.037 \cdot 10^{-6}T^3 + 7.5 \cdot 10^{-9}T^4$
 СВИНЕЦ (С2): $G^0(T) - G^0(298,15K) = -7.0202T(\ln T - 1) + 0.024T^2 + 3 \cdot 10^{-4}T^3 - 1.5 \cdot 10^{-7}T^4$ (18)

Результаты расчета температурной зависимости изменения энергии Гиббса по уравнению (18) представлены на рис. 6.

Сравнение полученных нами данных по теплоемкости эталона меди марки М0 и свинца марки С2 с литературными данными представлены в таблице 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены уравнения температурной зависимости теплоемкости и изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии и

энергии Гиббса) для эталона меди марки М0 и свинца марки С2, которые описывают их с точностью $R_{корр.} = 0,999$. Показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия свинца увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дасоян М.А. Химические источники тока. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961. 231 с.
2. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата: «Наука» Каз. ССР, 1978. 316 с.
3. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
4. Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. 12-е изд. М.: ТИД «АРИС», 2010. 240 с.

5. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: справочник под ред. Р.А. Лидина]. 3-е изд., стереотип. М.: Дрофа, 2008. 685 с.
6. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Химические свойства неорганических веществ : учеб. пособие для вузов [под ред. Р.А. Лидина]. 4-е изд., стер. М. : КолосС, 2003. – 479 с.
7. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии: Константы неорганических веществ : учеб. пособие для вузов [под общ. ред. Р.А. Лидина]. М.: Химия, 1987. 320 с.
8. *Равдель А.А.* Краткий справочник физико-химических величин [под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой]. Изд. 8-е, перераб. Л.: Химия, 1983. 232 с.
9. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Pb-Sr / *И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, З. Низомов, Ф.У. Обидов, Н.Ф. Иброхимов* // Теплофизика высоких температур. 2014. Т52. №1. С.147-150.
10. *Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Махмадуллоев Х.А.* Теплофизические и термодинамические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами. Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 152 с.
11. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr / *Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Б.Б. Эшов, З. Низомов* // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2014. Т.16. № 6. С. 38-42.
12. *Ganiev, I.N. N.M. Mulloeva, Z. Nizomov, F.U. Obidov, N. F. Ibragimov* // High Temperature, 2014, vol.52, iss. 1, p.138-140.
13. *Муллоева Н.М., Ганиев, И.Н., Махмадуллоев Х.А., Обидов Ф.У.* // Матер. Межд. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири». Томск, 2013, С.99-107.
14. *Муллоева, Н.М., Ганиев, И.Н., Низомов З., Обидов Ф.У.* // Материалы Республ. научно-практ. конф. «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения». Душанбе, 2014, С.15-18.
15. *Иброхимов Н.Ф., Ганиев И.Н., Низомов З., Ганиева Н.И., Иброхимов С.Ж.* // Физика металлов и металловедения. 2016. т.117. №1. С.53-57.
16. *Низомов З., Гулов Б.Н., Ганиев И.Н., Саидов Р.Х., Обидов Ф.У., Эшов Б.Б.* // Доклады АН Республики Таджикистан, 2011, Т.54. № 1. С.53-59.
17. Влияние скандия на физико-химические свойства сплава АМг4 / *С.Ж. Иброхимов, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов* // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т.16. № 4. С. 256-260.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE HEAT CAPACITY AND CHANGE OF THERMODYNAMIC FUNCTIONS LEAD GRADE C2

© 2018 M.A. Umarov, I.N. Ganiev

Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi, Dushanbe, Republic of Tajikistan

The purpose of this study is to study the heat capacity of lead grade C2 and to calculate the temperature dependence of its thermodynamic functions of lead. The temperature dependence of the heat capacity of lead was studied in the “cooling” mode using computer equipment and the Sigma Plot program. The temperature dependence of the heat capacity and thermodynamic functions (enthalpy, entropy, and Gibbs energies) of lead C2 is studied. It is established that as the temperature increases, the heat capacity, enthalpy and entropy of lead increase, and the values of Gibbs energy decrease.

Keywords: Lead mark C2, copper mark M0, heat capacity, cooling regime, thermodynamic functions, enthalpy, entropy, Gibbs energy.

Mirali Umarov, Senior Lecturer at the Technology of Mechanical Cutting Machine Tools and Instruments Department. E-mail: mu2012@mail.ru

Izatullo Ganiev, Academician, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Laboratory «Corrosion-Resistant Materials» of Chemistry Institute named after V.I Nikitin. E-mail: ganiev48@mail.ru