

Kalorimetrie

Abstrakt: Podstatou kalorimetrie je měření tepla, které se uvolní nebo pohltí ve zkoumaném systému. V úloze se studenti seznámí se základními postupy používanými při kalorimetrii - určení měrné tepelné kapacity látek a měrného skupenského tepla, ověří platnost Dulong-Petitova zákona a sestaví kalibrační křivku teplotního čidla.

1 Pracovní úkoly

1. **DŮ:** Spočítejte, kolik vody o pokojové teplotě musí být v kalorimetru, aby se po vložení měděného válečku o teplotě 100 °C zvedla teplota kalorimetrické kapaliny o alespoň 20 °C. Předpokládejte hmotnost válečku 400 g a tepelnou kapacitu kalorimetru 70 J/K.
2. Zkalibrujte teplotní čidlo a sestavte kalibrační křivku.
3. Určete tepelnou kapacitu kalorimetru.
4. Určete měrnou tepelnou kapacitu přiložených kovových válečků a ověřte Dulongův-Petitův zákon.
5. Určete měrné skupenské teplo tání ledu.
6. Určete měrné skupenské teplo varu vody.
7. Proveďte extrapolaci teplot z grafu. Diskutujte případy, kdy není nutné extrapolaci použít.
8. **BONUS DŮ:** Při měření skupenského tepla varu kondenzuje voda mezi odvlhčovačem a kalorimetrem a stéká poté do kalorimetru. Vymyslete (nebo nalezněte) způsob, jak tuto systematickou chybu v měření odstranit a proveďte korekci.

2 Pomůcky

Kalorimetry, sada kovových válečků (měď, hliník, mosaz), drát na vytahování válečků, teplotní čidlo PHYWE, software PHYWE - Measure, generátor páry, odvlhčovač páry, magnetická míchačka s ohřevem.

3 Základní pojmy a vztahy

Tepelná kapacita K je množství tepla Q , které systém přijme, aby zvýšil svoji teplotu θ o jeden kelvin:

$$K = \frac{dQ}{d\theta}. \quad (1)$$

Měrná tepelná kapacita c je pak tepelná kapacita jednotkové hmotnosti m :

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{d\theta}. \quad (2)$$

Měrné skupenské teplo definujeme jako množství tepla, které systém přijme, aby jeden kilogram systému přešel z jednoho skupenství do druhého:

$$l = \frac{\Delta Q}{m}. \quad (3)$$

3.1 Kalorimetr

Kalorimetr se při experimentech zahřeje nebo ochladí a tím odebere část energie studované soustavy. V experimentální praxi je nutné nejdříve určit jeho tepelnou kapacitu, neboli množství tepla, které musíme kalorimetru dodat nebo odebrat, aby změnil svou teplotu o 1 K.

Tepelnou kapacitu kalorimetru κ určíme tak, že do kalorimetru, ve kterém je kalorimetrická kapalina o hmotnosti m_1 , měrné tepelné kapacitě c_1 a teplotě t_1 , se přidá kalorimetrická kapalina o hmotnosti m_2 , měrné tepelné kapacitě c_2 a teplotě t_2 . Předpokládejme $t_1 < t_2$.

Teplo přijaté studenější kapalinou a kalorimetrem můžeme napsat:

$$Q_1 = (m_1 c_1 + \kappa)(t - t_1), \quad (4)$$

kde t je teplota po ustálení tepelné rovnováhy. Pro teplo odevzdané teplejší kapalinou platí:

$$Q_2 = (m_2 c_2)(t_2 - t). \quad (5)$$

Nebudeme-li brát v úvahu výměnu tepla mezi kalorimetrem a okolím, platí $Q_1 = Q_2$ a z kalorimetrické rovnice:

$$(m_1 c_1 + \kappa)(t - t_1) = (m_2 c_2)(t_2 - t) \quad (6)$$

můžeme vyjádřit tepelnou kapacitu kalorimetru:

$$\kappa = \frac{(m_2 c_2)(t_2 - t)}{(t - t_1)} - m_1 c_1. \quad (7)$$

3.2 Tepelná kapacita krystalických látek

Představíme si krystalickou látku jako N harmonických oscilátorů pravidelně uspořádaných do krystalické mřížky. Klasický harmonický oscilátor má 2 stupně volnosti - poloha a hybnost. Krystalickou mřížku však tvoří prostorové oscilátory, které mají $3 \cdot 2 = 6$ stupňů volnosti.

Ekvipartiční teorém říká, že na každý stupeň volnosti připadá stejná průměrná energie $\frac{1}{2}kT$. Vnitřní energie celého systému je tedy $U = 3NkT$ a pro tepelnou kapacitu platí:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk = 3nR, \quad (8)$$

kde k je Boltzmannova konstanta, n látkové množství a R univerzální plynová konstanta. To znamená, že molární tepelná kapacita c_m je rovna:

$$c_m = 3R. \quad (9)$$

To znamená, že molární tepelná kapacita libovolné krystalické látky by měla být přibližně $3R = 24,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Tento závěr se nazývá Dulongův-Petitův zákon. Jak uvidíte v přednášce z

Termodynamiky a statistické fyziky, toto odvození neplatí pro teploty blízké absolutní nule, kde výsledek popisuje dobře Debyeův model. [1]

Předpokládejme, že teplota zkoumaného kovu o hmotnosti m_2 a měrné tepelné kapacitě c_2 je t_2 . Kalorimetrická rovnice nyní bude analogická rovnici (6):

$$(m_1c_1 + \kappa)|t_1 - t| = (m_2c_2)|t_2 - t|. \quad (10)$$

3.3 Měrné skupenské teplo tání

Předpokládejme led o hmotnosti m o teplotě 0°C . Teplo odevzdané kalorimetrickou kapalinou a kalorimetrem bude podobné jako výše:

$$Q_1 = (m_1c_1 + \kappa)(t_1 - t). \quad (11)$$

Teplo přijaté vloženým ledem bude dáno skupenským teplem tání a teplem potřebným k nastolení tepelné rovnováhy:

$$Q_2 = ml_t + mc_1t. \quad (12)$$

Z kalorimetrické rovnice můžeme vyjádřit měrné skupenské teplo tání:

$$l_t = \frac{(m_1c_1 + \kappa)(t_1 - t) - mc_1t}{m}. \quad (13)$$

3.4 Měrné skupenské teplo varu

Měrné skupenské teplo varu l_v se rovná měrnému skupenskému teplu kondenzace l_k . Máme-li určit měrné skupenské teplo varu, je experimentálně jednodušší určit měrné skupenské teplo kondenzace. Množství tepla, které se kondenzací uvolní je rovno:

$$Q_2 = ml_k + mc_1(t_v - t), \quad (14)$$

kde m je hmotnost zkondenzované páry a t_v je teplota varu vody a při atmosférickém tlaku b pro ni platí:

$$t_v = 100 + 0,03687(b - 760) - 0,000022(b - 760)^2. \quad (15)$$

Teplo přijaté kalorimetrickou kapalinou a kalorimetrem je stejné jako v rovnici (4). Sestavíme-li kalorimetrickou rovnici, můžeme z ní vyjádřit měrné skupenské teplo kondenzace:

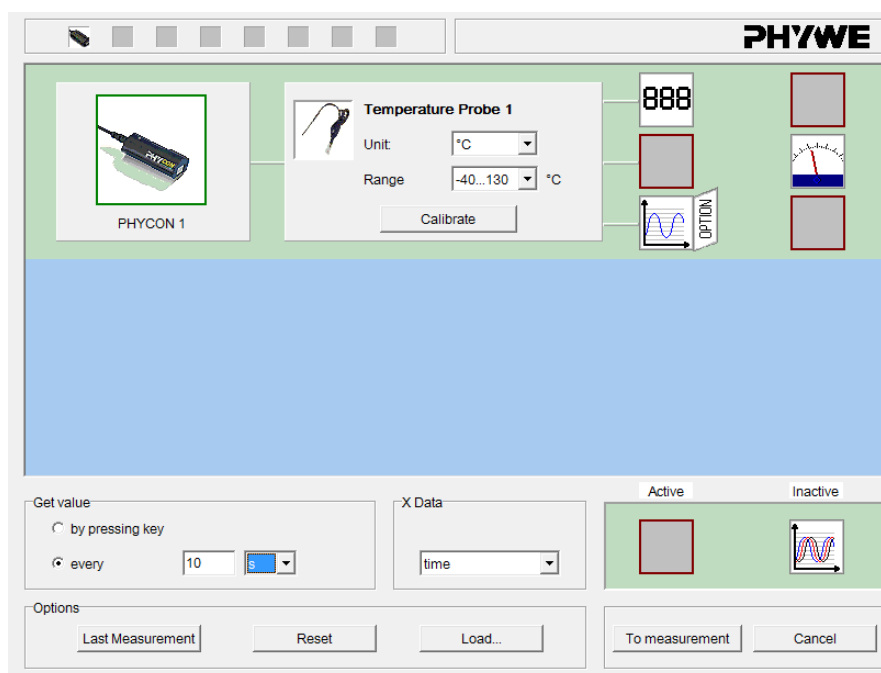
$$l_k = \frac{(m_1c_1 + \kappa)(t - t_1) - mc_1(t_v - t)}{m}. \quad (16)$$

4 Experimentální uspořádání a postup měření

4.1 Nastavení teplotního čidla

Zkontrolujte, zda je teplotní čidlo správně zapojené do PC a spusťte program *Measure*. Pokud program neidentifikuje čidlo, zkontrolujte zda v záložce *Gauge* je zaškrtnuto *PHYCON*.

Poté by se Vám mělo otevřít okno na Obr. 1. V pravém horním rohu vyberte zobrazení výsledků číselně a grafem. Nastavení záznamu nastavte vlevo dole na hodnotu v rozmezí 1-10 sekund. Pokračujeme tlačítkem *To measurement*. Po ukončení měření můžeme data exportovat tlačítkem *Measurement* - > *Export data* - > *Save to file* - > *Export as numbers*.



Obr. 1: Nastavení teplotního čidla v programu Measure.

Současná teplotní čidla mají poměrně dobrou rozlišovací schopnost (obvyklé rozlišení blízkých teplot je kolem $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$), často však selhávají v přesném určení absolutní teploty, kde jsou běžné odchylky i jednotky stupňů, a může tak vzniknout významná systematická chyba. Pokud od čidla vyžadujeme přesné hodnoty je potřeba jej zkalibrovat. To provedete tak, že si v průběhu měření poznamenate hodnoty, které čidlo ukazuje ve vroucí vodě a ve směsi drceného ledu. Doma pak sestavíte kalibrační křivku.

4.2 Určení teploty

Určování teploty lázně v kalorimetru nám komplikuje několik dalších faktů.

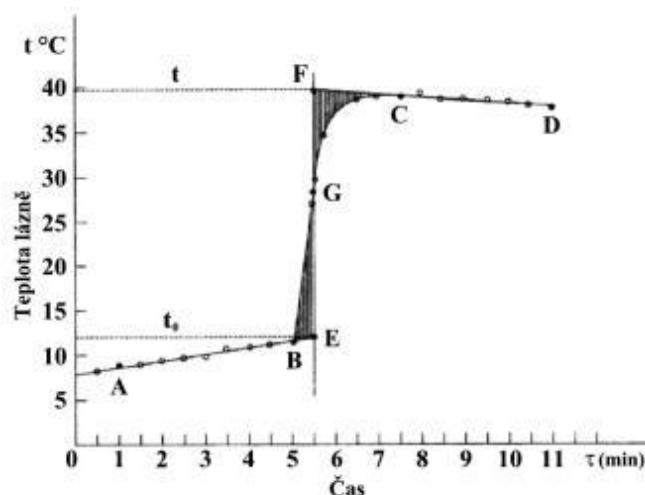
Za prvé, kalorimetr není soustava dokonale tepelně izolovaná, dochází k výměně tepla mezi kalorimetrem a okolím. Pokud kalorimetr nebude v tepelné rovnováze s okolím, bude se jeho teplota s časem exponenciálně přibližovat teplotě okolí.

To by nevadilo, pokud by výměna tepla mezi kalorimetrem a vloženým tělesem probíhala dostatečně rychle. Ve většině případů tento předpoklad neplatí a tepelná rovnováha nastává až po několika minutách. Teplota po ustanovení tepelné rovnováhy tedy bude jiná než by byla v případě okamžité výměny.

Tuto nepřesnost lze alespoň přibližně odstranit grafickým určením z grafu závislosti teploty lázně na čase (viz Obr. 2).

Teploty, které potřebujeme získat leží v bodech E a F. Ty získáme prodloužením polopřímky AB a DC (v malém časovém intervalu můžeme exponenciály aproximovat přímkami). Poté je potřeba zvolit přímku kolmou k časové ose tak, aby vyšrafované plochy měly stejný obsah.

Z tohoto důvodu při všech měřeních začínáme měřit teplotu v kalorimetru několik minut před měřením a končíme několik minut po nastolení rovnováhy.



Obr. 2: Graf závislosti teploty lázně na čase.

4.3 Určení tepelné kapacity kalorimetru

Zvážíme prázdný kalorimetr a kalorimetr s určeným množstvím vody o pokojové teplotě. Přilejeme vodu o jiné teplotě a důkladně promícháme. Nezapomeneme opět zvážit, abychom zjistili hmotnost přilité vody. Měření provedeme alespoň třikrát.

4.4 Měrná tepelná kapacita pevné látky

Připravíme si směs o teplotě $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ z drceného ledu a malého množství vody do většího kalorimetru, kde budeme ochlazovat zkoumané vzorky. Získáme tak přesně definovanou teplotu, kterou zároveň použijeme pro kalibraci teploměru.

Mezitím si připravíme do kalorimetru určené množství vody o pokojové teplotě. Po pár minutách vytáhneme vzorek pomocí drátu a rychle ho vložíme do kalorimetru. Vodu v kalorimetru mícháme.

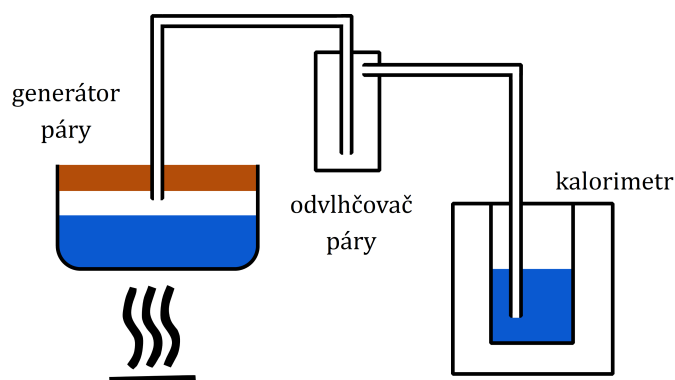
4.5 Měrné skupenské teplo tání

Do směsi vložíme kostky ledu a počkáme, abychom měli jistotu, že budou mít teplotu $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mezitím si v kalorimetru připravíme vodu, ve které budeme kostky rozpouštět, zvážíme a začneme měřit teplotu.

Vybrané kostky osušíme a vložíme do kalorimetru. Po ukončení měření nezapomeneme zvážit množství vloženého ledu.

4.6 Měrné skupenské teplo varu

Vodu o známé hmotnosti nalijeme do kalorimetru. Generátor páry naplníme asi 2 cm vody, uzavřeme korkovou zátku a zajistíme pružinou. Páru vyrobenou v generátoru vedeme přes odvlhčovač do vody v kalorimetru, kde kondenzuje (Obr. 3). Odvlhčovač z páry odstraňuje drobné kapičky vody. Zadržuje také vodu, která předčasně kondenzuje v hadičkách. Nezadrží



Obr. 3: Aparatura na měření skupenského tepla varu.

však vodu, která zkondenzuje mezi odvlhčovačem a kalorimetrem, a stéká do kalorimetru. Tato voda nepřispívá svým skupenským teplem kondenzace a zanáší do měření chybu.

Měříme, dokud teplota v kalorimetru nevystoupá o několik desítek stupňů Celsia. Po ukončení měření nezapomeneme opět zvážit.

5 Poznámky

1. **POZOR** - ohříváte-li vodu na míchačce, nedotýkejte se ohřívací desky! Také dejte pozor při skupenském teple varu, aparatura včetně hadiček bude vařící.
2. Při všech měřeních začínáme měřit teplotu v kalorimetru několik minut před měřením a končíme několik minut po nastolení rovnováhy.
3. Pokud budete vodu vylévat, vyjměte nejdříve tyčku na míchání!!!
4. Na konci měření nezapomeňte do mrazáku doplnit formičky s vodou.
5. Přesnost výsledků velmi závisí na vaší pečlivosti při měření i vypracování, dejte si záležet a snažte se minimalizovat chyby.

6 Rozumím tomu?

1. Kolik stupňů volnosti má prostorový oscilátor? Které to jsou?
2. Jaký je vztah mezi molární a měrnou tepelnou kapacitou?
3. Proč je potřeba změřit časovou závislost teploty v kalorimetru?
4. Proč a jak kalibrujeme teplotní čidlo?
5. Jaké systematické chyby při měření vznikají? Jak se jich vyvarovat, popřípadě jak je určit?

Reference

- [1] Maršák, Zlatěk. *Termodynamika a statistická fyzika*. 3. vyd. Praha: ČVUT, 1995.