

3. Úloha z molekulové fyziky a termiky

3.1 Kalorimetrická měření

Prostudujte



BROŽ, J. *Základy fyzikálních měření*. 1. vyd. Praha: SPN, 1983, kap. 3.2, čl. 3.2.1.1, 3.2.1.2, 3.2.1.3.

Princip měření

Teplu je jedním ze základních pojmů termodynamiky a je těsně spjato s procesem předávání energie. Jedno těleso může dodat druhému tělesu energii nejen konáním práce, nýbrž i předáním tepla. Veličinou zásadního významu, která je předmětem většiny tepelných měření, je tepelná kapacita těles všech skupenských stavů, ale zejména tepelná kapacita vztažená na jednotku hmotnosti zkoumané látky, nazývaná *měrná tepelná kapacita*.

Aby se tělesa stejné teploty, stejného chemického složení a stejné vnitřní stavby, která však mají různé hmotnosti, ohřála o stejnou teplotu, potřebují, aby jim bylo předáno tím větší množství tepla, čím větší je jejich hmotnost. Mají-li dvě tělesa hmotnost stejnou, ale jsou chemicky nebo svou vnitřní stavbou rozdílná, musí jim být obecně přivedeno různé množství tepla, aby se u nich dosáhlo stejného zvýšení teploty. Množství tepla, které musíme tělesu dodat, abychom zvýšili jeho teplotu o jeden kelvin, nazýváme *tepelnou kapacitou* C tělesa. Definujeme ji vztahem

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (1)$$

vyjadřujícím podíl elementárního množství tepla dQ tělesu dodaného a příslušné změny teploty dT tělesa, s dodáním tepla spojené. Tepelná kapacita závisí na hmotnosti tělesa, na jeho chemickém složení a na podmínkách, za jakých bylo tělesu dodáno.

Protože tepelné kapacity dvou těles chemicky a strukturně totožných jsou v poměru jejich hmotností, platí mezi tepelnou kapacitou C a hmotností m tělesa přímá úměrnost

$$C = cm, \quad (2)$$

v níž c je konstanta pro každou látku charakteristická, která se nazývá *měrná tepelná kapacita* (tj. tepelná kapacita jednotky hmotnosti dané látky).

Dosadíme-li za tepelnou kapacitu podle rovnice (1) do rovnice (2), dostaneme pro měrnou tepelnou kapacitu vztah

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}. \quad (3)$$

Podle tohoto vztahu rozumíme měrnou tepelnou kapacitou libovolné látky takovou fyzikální veličinu, jejíž číselná hodnota se rovná množství tepla, které je třeba dodat jednotce hmotnosti té látky, aby se její teplota zvýšila o jeden kelvin. Jednotkou měrné tepelné kapacity je podle toho $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Měrná tepelná kapacita závisí na podmínkách, za nichž se tělesu teplo dodává, nebo se z něj odebírá. Při zahřívání, popř. ochlazování těles nastávají nejčastěji dva případy: buď udržujeme konstantní tlak p působící na těleso, nebo zachováváme konstantní jeho objem V . V prvním případě mluvíme o měrné tepelné kapacitě při stálém tlaku

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p, \quad (4)$$

ve druhém o měrné tepelné kapacitě při stálém objemu

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v. \quad (5)$$

Hodnoty měrných tepelných kapacit při stálém objemu c_v , které se ostatně pro pevné látky a kapaliny ve většině případů liší od měrných tepelných kapacit při stálém tlaku c_p jen nepatrně (mluví se proto o nich často jako o měrných kapacitách c), můžeme získat výpočtem z rovnice

$$c_v = c_p - \frac{T\gamma^2}{\rho\chi}, \quad (6)$$

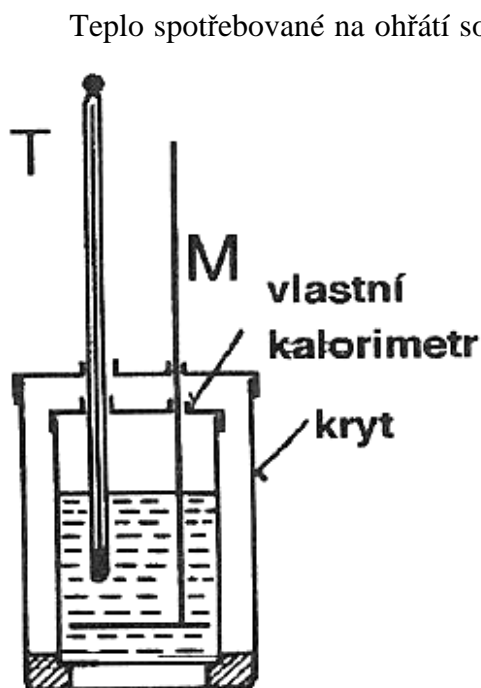
ve které T je teplota v Kelvinově stupnici, γ součinitel objemové roztažnosti, ρ hustota a χ stlačitelnost dané látky.

Měrné tepelné kapacity se běžně určují *kalorimetry*. Kalorimetr je tepelně izolovaná nádoba, ve které zkoumané látce dodáváme známé množství tepla Q . Nedochází-li při dodání tepla v kalorimetru k jinému ději (např. k fázovým přeměnám, chemickým reakcím apod.) než k oteplování zkoumané látky, můžeme pro její měrnou tepelnou kapacitu na základě rovnice (3) napsat vztah

$$c = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)}, \quad (7)$$

ve kterém m značí hmotnost vyšetřované látky, t_1 její teplotu před dodáváním tepla a t_2 teplotu po dodání tepla. Takto definovaná měrná tepelná kapacita c je střední hodnotou měrné tepelné kapacity z intervalu teplot (t_1, t_2) .

Rovnice (7) odpovídá ideálnímu případu, kdy veškeré teplo Q se předává zkoumané látce. Ve skutečnosti se vždy část tepla dodaného do kalorimetru spotřebuje na ohřátí jeho součástí, tj. nádoby, míchačky, teploměru apod., a část se odvede do prostředí, které ho obklopuje, protože tepelná izolace kalorimetru nemůže být ideálně adiabatická. V případě směšovacího kalorimetru je v kalorimetru kromě zkoumané látky ještě látka srovnávací a podmínky jsou i z tohoto hlediska složitější, než odpovídá rovnici (7).



Obr. 3.1: Kovový směšovací kalorimetr

Teplo spotřebované na ohřátí součástí kalorimetru vystihneme, zavedeme-li do kalorimetrických výpočtů *tepelnou kapacitu kalorimetru* K . Ve shodě s definicí (1) je tepelná kapacita kalorimetru rovna teplu, které je třeba dodat všem konstrukčním součástkám kalorimetru, aby zvýšily svou teplotu o jeden kelvin. Tepelnou kapacitu kalorimetru zjišťujeme obvykle experimentálně.

S uvažáním tepelné kapacity kalorimetru přejde rovnice (7) ve tvar

$$c = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)} - \frac{K}{m}. \quad (8)$$

Nejjednodušším typem kalorimetru je *směšovací kalorimetr* (viz obr. 3.1). Zkoumané látce je dodáváno nebo odebíráno teplo v kalorimetru jinou látkou o známé měrné tepelné kapacitě. Nejjednodušším druhem směšovacího kalorimetru je *kovový kalorimetr*, složený ze dvou plechových nádob, mezi nimiž je vzduchová mezera (vymezená korkovými vložkami), která vytváří tepelnou izolaci. Vnitřní nádoba bývá z lesklého mosazného plechu a je opatřena víčkem s dvěma otvory pro míchačku M a teploměr T .

Poznámka



I při dobré tepelné izolaci kalorimetrické nádoby, vznikají tepelné ztráty, protože dochází k nežádoucí výměně tepla mezi kalorimetrem a jeho okolím nebo obráceně. V tom případě je nutné provádět opravu na výměnu tepla s prostředím, které ho obklopuje. Podrobný výpočet tepelných ztrát je poměrně složitý. Můžete se o něm dozvědět více např. v doporučené literatuře: BROŽ, J. *Základy fyzikálních měření*. 1. vyd. Praha: SPN, 1983, kap. 3.2, čl. 3.2.1.1, 3.2.1.2.

Kalorimetr zčásti naplníme kapalinou chemicky nereagující se zkoumanou látkou, obvykle vodou, o hmotnosti m_1 a teplotě t_1 , jejíž měrnou tepelnou kapacitu c_1 známe. Když vložíme do kalorimetru látku o hmotnosti m_2 vyhřátou na teplotu t_2 , jejíž měrnou tepelnou kapacitu c_2 máme stanovit, dojde k výměně tepla. Teplo dodané zkoumanou látkou se rovná teplu, které odebere kapalina společně s kalorimetrem.

Tato skutečnost je vystižena kalorimetrickou rovnicí (rovnost mezi teplem, které zkoumaná látka odevzdává a teplem, které je přijato kapalinou a kalorimetrem)

$$m_2 c_2 (t_2 - t) = (m_1 c_1 + K)(t - t_1), \quad (9)$$

kde t značí teplotu, která se ustálí v kalorimetru po výměně tepla. Z rovnice (9) stanovíme měrnou tepelnou kapacitu c_2 výpočtem, jestliže změříme teploty t_1 , t_2 , t , vážením zjistíme hmotnosti m_1 , m_2 , dosadíme-li známou hodnotu měrné tepelné kapacity c_1 a určíme tepelnou kapacitu K kalorimetru.

Pomůcky

Směšovací kalorimetr, teploměr, plynový hořák, stojan s azbestovou síťkou, kádinka, ocelové těleso, kámen, destilovaná voda.

Úkoly

1. Určete tepelnou kapacitu kovového kalorimetru.
2. Určete měrnou tepelnou kapacitu kovového tělesa a kamene.

Postup měření

a) Určení tepelné kapacity kalorimetru

1. Při měření tepelné kapacity kalorimetru postupujte tak, že nejprve dejte do kalorimetru vodu o hmotnosti m_1 a ponechte ji v něm dostatečně dlouho, aby se teplota všech částí
2. kalorimetru ustálila na teplotě t_1 . Potom přidejte další vodu, jejíž hmotnost je m_2 a teplota t_2 .
3. Označíme-li teplotu, která se ustálí v kalorimetru po smíšení vody, jako t (vodní lázeň je vhodné promíchávat míchačkou) a měrnou tepelnou kapacitu vody c , dostaneme z rovnice (9) pro tepelnou kapacitu kalorimetru výraz

$$K = \frac{m_2(t_2 - t) - m_1(t - t_1)}{t - t_1} c. \quad (10)$$

b) Určení měrné tepelné kapacity kovového tělesa

1. Do kalorimetru nalijte vodu o hmotnosti m_1 a ponechte ji v něm dostatečně dlouho, aby se všechny části kalorimetru ustálily na teplotě t_1 . Ve vodní lázni mezitím kovové

těleso o hmotnosti m_2 vyhřejte na teplotu $t_2 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vaříme jej po určitou dobu v parách vroucí vody).

2. Zahřáté kovové těleso vložte do kalorimetru a určitou dobu vyčkejte, až se teplota ustálí (vodu občas promíchejte míchačkou). Změřte teplotu t .
3. Postup uvedený v bodě 2 opakujte pro kámen (případně pro jiné zvolené těleso).
4. Z hodnot získaných v první části měření (m_1, m_2, t_1, t_2, t, c) vypočtete podle vztahu (10) tepelnou kapacitu kalorimetru K . Protože toto měření nebylo prováděno opakovaně, určete pouze chybu metody.
5. Z hodnot získaných ve druhé části měření (m_1, m_2, t_1, t_2, t) a z dalších zjištěných hodnot (c_1, K) určete podle vztahu (9) měrnou tepelnou kapacitu kovového tělesa i kamene (c_2).
6. Opět určete chybu metody.
7. Zjištěné hodnoty porovnejte s hodnotami, které naleznete v tabulkách.

Poznámka



- Při použití směšovacího kalorimetru musíme často pro dosažení dostatečné přesnosti měření volit značně rozdílné výchozí teploty t_1 a t_2 obou směšovaných látek. Protože měrné tepelné kapacity látek závisí na teplotě, je volba velkého rozdílu teplot $t_2 - t_1$ nevýhodná. Při použití velkého teplotního rozdílu získáme totiž pouze střední hodnoty měrných tepelných kapacit v širokém teplotním intervalu.
- Používáme-li k měření měrných tepelných kapacit kovů, jejichž měrná tepelná kapacita je o jeden až dva řády menší než u vody, jednoduchého směšovacího kalorimetru, musíme zajistit, abychom dosáhli co největší přesnosti měření, tj. aby hodnota rozdílu teplot $t_2 - t_1$ byla co největší (k tomu by bylo potřeba, aby počáteční teplota vody byla nižší než je teplota pokojová, dále je třeba vhodně volit vzájemný poměr hmotnosti kovu a vody). Změříme-li teplotu vody a teplotu po vyrovnání s přesností $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, teplotu kovu s přesností $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, a zvážíme-li hmotnosti látek s přesností $0,1\text{ g}$, dostaneme pro hledanou měrnou tepelnou kapacitu kovu hodnotu zatíženou střední relativní chybou asi $1\text{ }\%$.