

Úloha 6

Měrná tepelná kapacita a měrné skupenské teplo tání

Tepelná kapacita

Teplo je jednou z forem energie a jeho jednotkou je joule. Obor, který se zabývá zákonitostmi výměny tepla mezi makroskopickými soustavami, se nazývá kalorimetrie.

Veličina, kterou často určujeme při tepelných měřeních, je teplo Q , které je třeba dodat termodynamické soustavě, aby zvýšila svou teplotu o jeden kelvin. Tato veličina se nazývá **tepelná kapacita** soustavy. Značíme ji C a je definována vztahem

$$C = \frac{Q}{\Delta t}, \quad [C] = \text{J} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (1)$$

Je-li látky více, pak ke stejnému ohřátí z dané teploty je potřeba více tepla, tzn. že tepelná kapacita látky je přímo úměrná veličině, která vyjadřuje, kolik příslušné látky je v daném systému. Těmito veličinami jsou zpravidla hmotnost látky m v kg, objem látky V v m^3 nebo v litrech a látkové množství v molech nebo kilomolech. Dělíme-li tepelnou kapacitu látky některou z uvedených veličin udávajících množství látky v systému dostaneme její měrnou hodnotu:

Měrná tepelná kapacita

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta t}, \quad [c] = \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (2)$$

Objemová tepelná kapacita

$$c_{obj} = \frac{C}{V} = \frac{1}{V} \frac{Q}{\Delta t}, \quad [c_{obj}] = \text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (3)$$

Molární tepelná kapacita

$$c_m = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta t}, \quad [c_m] = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (4)$$

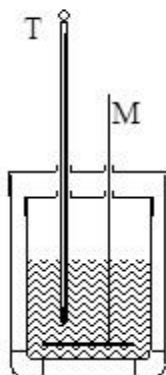
Jednotlivé tepelné kapacity spolu souvisejí vztahy

$$c_{obj} = \rho c, \quad c_m = M c, \quad (5)$$

kde ρ je hustota látky a M je její molární hmotnost.

Měřením se zpravidla určuje měrná tepelná kapacita c . Rozlišujeme měrnou tepelnou kapacitu při konstantním tlaku c_p a měrnou tepelnou kapacitu při konstantním objemu c_v .

V případě pevných a kapalných látek se prakticky zjišťuje pouze měrná tepelná kapacita c_p , neboť vzhledem k malé objemové stlačitelnosti pevných a kapalných látek je velmi obtížné udržet při měření stálý objem. Protože měrné tepelné kapacity pevných a kapalných látek získané měřeními jsou měrné tepelné kapacity při stálém tlaku, mluví se o nich často jako o měrných tepelných kapacitách látek c bez udání druhu děje, při kterém byla změřena.



Obr. 1 Kalorimetr

Pro kalorimetrická měření se používají kalorimetry. Jsou to nádoby, které mají dobré tepelně izolační vlastnosti, aby sdílení tepla mezi obsahem kalorimetru a jeho okolím bylo co nejmenší. Uvnitř kalorimetru dochází k přenosu tepla mezi proměřovaným vzorkem látky a vhodnou lázní. Teplota lázně se měří teploměrem. Nejjednodušším druhem kalorimetru je kovový (skleněný) kalorimetr, složený ze dvou plechových (skleněných) nádob, mezi nimiž je vzduchová mezera, vymezená vložkami, které vytvářejí tepelnou izolaci (obr. 1). Vnitřní nádoba je opatřena víčkem se dvěma otvory pro míchačku M a teploměr T.

K výměně tepla nedochází jen uvnitř kalorimetru, ale část vyvinutého tepla přechází též na nádobu kalorimetru a jeho součásti. Teplo spotřebované k ohřátí samotného kalorimetru lze určit pomocí jeho tepelné kapacity C_K . Tepelná kapacita kalorimetru je množství tepla, které je třeba dodat nádobě a všem součástem kalorimetru (jež jsou v tepelném styku s lázní kalorimetru), aby se její teplota zvýšila o jeden kelvin. Jestliže např. původní teplota lázně i kalorimetru byla t_1 a po ohřevu se zvýšila na t_2 , pak na ohřátí nádoby s jejími součástmi se spotřebovalo teplo

$$Q = C_K (t_2 - t_1). \quad (6)$$

Tepelnou kapacitu kovového (resp. skleněného) kalorimetru lze určit násobením celkové hmotnosti vnitřní nádoby kalorimetru a dalších kovových (skleněných) součástí příslušnou měrnou tepelnou kapacitou kovu (skla). Vzhledem k tomu, že víčko obvykle nedosáhne teploty lázně po skončení výměně tepla, doporučuje se neuvažovat jeho tepelnou kapacitu. Tepelná kapacita teploměru je pro malou tepelnou vodivost skla dána jen tepelnou kapacitou části teploměru ponořené do kalorimetrické lázně. Obvykle však bývá hodnota tepelné kapacity používaného teploměru uvedena nebo se zanedbá.

I při dobré tepelné izolaci kalorimetru dochází k nežádoucí výměně tepla mezi kalorimetrem a jeho okolím nebo obráceně. V tepelné bilanci v kalorimetru tyto přenosy tepla označujeme jako tepelné ztráty. Podrobný výpočet tepelných ztrát je poměrně složitý, protože v kalorimetru probíhají nestacionární tepelné procesy, zahrnující výměnu tepla prouděním, vedením a v menší míře i zářením. Často jsou pro zjednodušení ztráty zanedbány.

Tab. 1 – Měrná tepelná kapacita destilované vody při normálním tlaku

$t [^{\circ}\text{C}]$	$c [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	$t [^{\circ}\text{C}]$	$c [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	$t [^{\circ}\text{C}]$	$c [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
0	4217,8	35	4178,1	70	4189,7
5	4201,3	40	4178,4	75	4192,9
10	4192,2	45	4179,3	80	4196,4
15	4186,3	50	4180,5	85	4200,5
20	4181,8	55	4182,2	90	4205,2
25	4179,5	60	4184,3	95	4210,4
30	4178,4	65	4186,7	100	4216,0

Tab. 2 – Měrné tepelné kapacity vybraných pevných látek a kapalin při teplotě 20 °C

Látka	Měrná tepelná kapacita [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
cín	227
hliník	896
křemík	703
měď	393
mosaz	395
nikl	448
olovo	129
platina	133
sklo jenské	779
stříbro	235
wolfram	134
železo	450
zlato	129

Skupenské teplo

V soustavách o jedné složce obvykle uvažujeme jednotlivá skupenství a to pevné, kapalné a plynné. Stav takové soustavy je jednoznačně určen dvěma parametry. Obvykle se za ně volí tlak a teplota. Ke změně skupenství látky (pevného v kapalné, kapalného v plynné a naopak), které u chemicky čistých látek za konstantního tlaku probíhá při stálé teplotě, je třeba tepla Q nazývaného **skupenské teplo** (tání, varu). V průběhu tohoto děje teplota látky nemění. Podíl

skupenského tepla Q a hmotnosti m látky je **měrné skupenské teplo** l příslušné skupenské přeměny, které je pro danou látku charakteristické,

$$l = \frac{Q}{m}, \quad [l] = \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}. \quad (7)$$

Zadání:

- 1) Stanovte měrnou tepelnou kapacitu kovového vzorku a její nejistotu.
- 2) Vypočtenou hodnotu měrné tepelné kapacity porovnejte s tabulkovou hodnotou.
- 3) Stanovte měrné skupenské teplo tání ledu.
- 4) Vyneste graficky závislost teploty kapaliny na čase.
- 5) Vypočtenou hodnotu měrného skupenského tepla tání porovnejte s tabulkovou hodnotou.
- 6) Uveďte možné vlivy, které se podílejí na nejistotě měření měrného skupenského tepla tání.

Teorie:

Měrná tepelná kapacita

Stanovení měrné tepelné kapacity kovového vzorku se provádí pomocí kalorimetru. Vychází se z kalorimetrické rovnice, která v tomto případě stanoví, že teplo odevzdané ohřátým vzorkem kalorimetru musí být rovno teplu, které kalorimetr přijme. Kalorimetr s tepelnou kapacitě C_K je zčásti naplněn vodou teploty t_1 o hmotnosti m_v s měrnou tepelnou kapacitou c_v . Do vody ponoříme vzorek o hmotnosti m o neznámé měrné tepelné kapacitě c ohřátý na teplotu t_2 větší než teplota t_1 kapaliny. Postupně dochází k výměně tepla mezi vzorkem a vodou, až se v kalorimetru ustálí teplota t . Proces je popsán kalorimetrickou rovnicí ve tvaru

$$mc(t_2 - t) = (m_v c_v + C_K)(t - t_1). \quad (8)$$

Z této rovnice je možné stanovit hodnotu neznámé měrné tepelné kapacity vzorku. Z rovnice (8) vyjádříme c jako

$$c = \frac{m_v c_v + C_K}{m} \frac{t - t_1}{t_2 - t}. \quad (9)$$

Měření:

- Vyberte jeden ze 4 kovových vzorků a určete jeho hmotnost m .
- Vzorek vložte do lázně termostatu a ohřejte ho na teplotu $t_2 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. Při dosažení teploty t_2 ponechte vzorek ještě 5 min v lázni, aby bylo zaručené prohřátí vzorku i uvnitř.

- Zvažte vnitřní nádobu kalorimetru. Nalijte do ní studenou vodu a určete hmotnost samotné vody m_v .
- Před vložením vzorku o teplotě $t_2 = 80\text{ °C}$ do kalorimetru změřte teplotu vody t_1 . Poté vložte vzorek do kalorimetru, uzavřete kalorimetr víkem a čekejte, až se teplota v kalorimetru ustálí na teplotě t .

Teplotu lázně je nutné měřit v blízkosti zahřívajícího vzorku. Pro snížení chyby měrné tepelné kapacity c se snažte volit rozdíly $t - t_1$, $t_2 - t$ co největší.

Při výpočtu měrné tepelné kapacity kalorimetru $C_K = K_K + K_T$ použijte tyto hodnoty:

tepelná kapacita kalorimetru $K_K = (70 \pm 2)\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$,

tepelná kapacita digitálního teploměru $K_T = (2 \pm 0,5)\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Nejistoty měření:

Teplota t_2 je měřena v termostatu s chybou $0,5\text{ °C}$. Teplota t je měřena s chybou $0,3\text{ °C}$. Pro stanovení nejistoty měrné tepelné kapacity c ze vztahu (9) je třeba uvážit, které zdroje nejistot se budou podstatným způsobem podílet na výsledné nejistotě typu B (měření všech veličin se provádí pouze jednou). Relativní přesnost vážení bude vždy mnohem větší, než je relativní přesnost určení teploty. Proto předpokládáme, že na nejistotě u_c se budou jako zdroje podílet pouze teploty t , t_1 , t_2 a tepelná kapacita C_K kalorimetru. Nejistoty stanovíme podle obecných vztahů pro šíření nejistot nepřímě měřené veličiny – text *Chyby a nejistoty měření*.

- Nejistota rozdílu teplot ve vztahu (9) bude určena ze vztahu pro rozdíl přímo měřených veličin

$$u_{\Delta t} = \sqrt{u_t^2 + u_{t_1}^2} \Rightarrow u_{r\Delta t} = \frac{\sqrt{u_t^2 + u_{t_1}^2}}{t - t_1} \quad (10)$$

$$u_{\Delta t'} = \sqrt{u_{t_2}^2 + u_t^2} \Rightarrow u_{r\Delta t'} = \frac{\sqrt{u_{t_2}^2 + u_t^2}}{t_2 - t}$$

- Nejistota čitatele $m_v c_v + C_K$ v rovnici (9) je určena pouze nejistotou tepelné kapacity kalorimetru, protože nejistota členu $u_{m_v c_v}$ se zanedbává. Ze vztahu pro součet přímo měřených veličin tak platí

$$u_{C_K} = \sqrt{u_{K_K}^2 + u_{K_T}^2} \Rightarrow u_{rC_K} = \frac{\sqrt{u_{K_K}^2 + u_{K_T}^2}}{m_v c_v + C_K}, \quad (11)$$

kde pro určení relativní nejistoty čitatele musíme vydělit celým čitatelem příslušného zlomku ze vztahu (9).

- Relativní nejistotu u_{rc} určíme jako nejistotu nepřímo měřené veličiny, která je podílem a součinem přímo měřených veličin

$$u_{rc} = \sqrt{u_{rC_K}^2 + u_{r\Delta t}^2 + u_{r\Delta t'}^2} \quad (12)$$

Po dosazení předešlých nejistot dostaneme pro relativní nejistotu měrné tepelné kapacity konečný výraz

$$u_{rc} = \sqrt{\frac{u_{K_K}^2 + u_{K_r}^2}{(m_v c_v + C_K)^2} + \frac{u_{t_1}^2 + u_{t_1'}^2}{(t - t_1)^2} + \frac{u_{t_2}^2 + u_{t_2'}^2}{(t_2 - t)^2}}, \quad (13)$$

kde jednotlivé nejistoty stanovíme z maximální nepřesnosti jednotlivých přímo měřených veličin.

Do výpočtu nejistoty podle vztahu (10) jsme nezapočetli vliv některých zdrojů, např. tepelné ztráty kalorimetru a vzorku vzhledem k okolnímu prostředí, vliv vody ulpělé na vzorku apod. Skutečná nejistota proto může být o něco větší, což se může projevit větším nesouhlasem mezi stanovenou a tabulkovou hodnotou měrné tepelné kapacity vzorku.

Teorie:

Měrné skupenské teplo tání

Do kalorimetru tepelné kapacity C_K naplněného teplou vodou hmotnosti m_v o teplotě $t_1 \approx (30-40)^\circ\text{C}$ a měrné tepelné kapacitě c_v vložíme kousek ledu hmotnosti m_l . Po jeho roztátí a výměně tepla se teplota kalorimetru ustálí na teplotě t_2 . Jestliže led má teplotu tání $t_l = 0^\circ\text{C}$, spotřebuje určité množství tepla ke své skupenské přeměně a voda z něho vzniklá spotřebuje další teplo k ohřátí na konečnou teplotu t_2 v kalorimetru. Za předpokladu, že nedochází k tepelným ztrátám, musí se teplo spotřebované ke skupenské přeměně ledu a ohřátí z něho vzniklé vody na teplotu t_2 rovnat teplu, které odevzdala voda a kalorimetr při ochlazení z teploty t_1 na teplotu t_2 . Tepelnou bilanci zapíšeme kalorimetrickou rovnicí ve tvaru

$$m_l l_t + m_l c_v (t_2 - t_l) = (C_K + m_v c_v)(t_1 - t_2) \quad (14)$$

a protože $t_l = 0^\circ\text{C}$, dostaneme pro l_t

$$l_t = \frac{(C_K + m_v c_v)(t_1 - t_2)}{m_l} - c_v t_2. \quad (15)$$

Měření:

- Zvažte hmotnost prázdného kalorimetru a hmotnost míchadla. Napusťte do poloviny kalorimetru teplou vodu (30–40 °C) a poté zjistěte celkovou hmotnost kalorimetru včetně vody a míchadla.
- Poté vložte kalorimetr na elektrickou míchačku, přikryjte víkem kalorimetru a zapněte míchačku. V PC vyhledejte program „Teplota“. Po naběhnutí programu klikněte na ikonu START, tím se provede automatická registrace průběhu teploty v kalorimetru.
- Po cca 5 minutách vhoďte 2-3 kousky ledu. Led vložte do kalorimetru v okamžiku, kdy se na jeho povrchu objeví voda, kterou musíte osušit. Míchání lázně zajišťuje magnetické míchadlo, jehož vlastní tělískové míchadlo je uváděno do pohybu otáčivým magnetickým polem při dnu nádoby. Otáčky tělíska míchadla je třeba zvyšovat velmi pomalu do maximálně 100 otáček za minutu.
- Pozorujete pokles teploty na obrazovce monitoru, po dalších cca 5 minutách od roztátí ledu, kdy teplota vody opět pozvolna roste program ukončete kliknutím na ikonu STOP a opětovně zvažte kalorimetr včetně roztaveného ledu. Grafickou závislost teploty na čase vytiskněte a odečtěte počáteční teplotu t_1 a výslednou teplotu t_2 . Dále z výše známých hmotností vypočítejte čistou hmotnost vody m_v a čistou hmotnost ledu m_l .
- Určete výpočtem tepelnou kapacitu kalorimetru

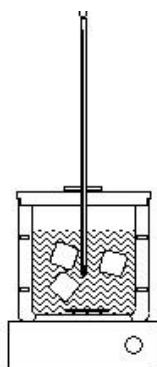
$$C_K = m_{skla} c_{skla} + K + K', \quad (16)$$

kde $c_{skla} = 780 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

$K = 2,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (kapacita míchadla),

$K' = 3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (kapacita čidla teploměru).

- Vypočítejte měrné skupenské teplo tání ledu ze vztahu (15). Tabulková hodnota pro skupenské teplo tání ledu je $333,7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.



Pro sledování závislosti teploty vody v kalorimetru na čase zpravidla využíváme automatickou registraci pomocí počítače. Závislost teploty kalorimetru na čase je možno rozdělit na tři intervaly:

1. **interval** volíme 5 minut, kalorimetr je naplněný vodou o teplotě vyšší, než je teplota okolí. Vlivem přenosu tepla do okolí teplota pomalu klesá. Teplotu vody na konci tohoto intervalu položte rovnu t_1 .
2. **interval** začíná od okamžiku vložení ledu až do jeho úplného roztátí. Teplota v tomto intervalu klesá velmi rychle. Hmotnost ledu m_l by měla být taková, aby se nejnižší dosažená teplota nacházela pod teplotou místnosti.
3. **interval** je určen pro vyhodnocení tepelných ztrát, podobně jako I. interval. Teplota kalorimetru je nižší než teplota okolí, proto postupně stoupá v důsledku výměny tepla s okolím. Délku intervalu volte asi 8 minut.

Pozorování 1. intervalu zahajte až po dostatečně dlouhé době od naplnění kalorimetru vodou, aby se vyrovnala teplota kalorimetru a vody. **Míchadlo musí být zapnuté po celou dobu měření.**

Závislost teploty lázně na čase vynese počítač do grafu, ze kterého odečte hodnotu teploty t_2 . Nemusí to být vždy nejnižší naměřená teplota, neboť led nalézající se poblíže teplotního čidla někdy sníží jeho údaj na hodnotu nižší, než by odpovídalo hodnotě t_2 . V takovém případě je třeba určit t_2 z grafu nalezením průsečíku přímky extrapolovaného 3. intervalu a křivky 2. intervalu. Teplotní ztráty není třeba započítat, protože doba, během které dochází k tání ledu, je krátká. Záznam teploty probíhá v závislosti na čase automaticky.

Nejistoty měření:

Nejistoty pro složitost určovat nebudeme. Uveďte ale možné vlivy, které se podle vás podílejí na nejistotě měrného skupenského tání ledu.