

Kalorimetrické merania

Teoretický úvod

Kalorimetria predstavuje metódu merania tepla. *Tepla* je fyzikálna veličina, ktorá popisuje mikroskopickú (tepelnú) výmenu energie medzi dvoma, príp. viac telesami s rozdielnou teplotou. Tepla Q dodané telesu súvisí so zmenou *vnútornej energie* U a *objemovou prácou* W vykonanou telesom podľa prvého zákona termodynamiky vzťahom

$$Q = \Delta U + W \quad (1)$$

Pri kalorimetrických meraniach sa najčastejšie stretávame s tepelnou výmenou medzi tuhými látkami a kvapalinami, pričom sa nekoná objemová práca. Odovzdané alebo prijaté teplo sa tak určuje meraním zmeny vnútornej energie, ktorá súvisí jednak so zmenou *teploty*, jednak so zmenou *štruktúry* (chemické reakcie, premeny skupenstva, . . .). V týchto laboratorných cvičeniach sa obmedzíme na neštrukturálne zmeny vnútornej energie, pričom zo štrukturálnych sa budeme zaujímať najviac len o skupenskú premenu danej látky. Pre tieto dva druhy zmien vnútornej energie platí

- Pri zmene teploty telesa bez zmeny štruktúry je zmena vnútornej energie daná vzťahmi

$$\Delta U = \int_{T_0}^{T_1} C(T) dT, \quad \Delta U = \int_{T_0}^{T_1} m c(T) dT \quad (2)$$

kde $C(T)$ je *tepelná kapacita* skúmaného telesa pri teplote T . Tepelná kapacita daného telesa je také množstvo tepla, ktoré musíme dodať danému telesu k tomu, aby sme zvýšili jeho teplotu o jednotku teploty. Veličina $c(T)$ sa nazýva *merná tepelná kapacita* a je to množstvo tepla, ktoré musíme dodať jednotke hmotnosti látky, z ktorej je dané teleso, na to, aby sme jej teplotu zvýšili o jednotku teploty. Medzi tepelnou kapacitou a mernou tepelnou kapacitou platí vzťah

$$C(T) = m c(T)$$

kde m je hmotnosť telesa. Jednotkami tepelnej kapacity je J K^{-1} ($\text{J C}^{\circ-1}$), mernej tepelnej kapacity je $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ($\text{J kg}^{-1} \text{C}^{\circ-1}$). Zatiaľ čo tepelná kapacita charakterizuje tepelné vlastnosti konkrétneho telesa a pre rôzne telesá je iná, merná tepelná kapacita charakterizuje tepelné vlastnosti konkrétnej látky a jej hodnoty sú udávané v tabuľkách. Hodnoty $C(T)$ a $c(T)$ budeme považovať za nezávislé od teploty a ďalej pre ne používať označenia C a c a vzťahy (2) nadobudnú tvar

$$\Delta U = C(T_1 - T_0) \quad \Delta U = m c(T_1 - T_0) \quad (3)$$

- Pri zmene skupenstva nejakého množstva látky dochádza k javu, pri ktorom sa dodávaním tepla nezvyšuje teplota tejto látky, zostáva na bode teploty skupenskej premeny a až potom, ako sa toto množstvo premení na iné skupenstvo sa ďalším dodávaním tepla začne teplota znova zvyšovať. Množstvo tohoto tepla nazývame *skupenské teplo* danej premeny, označujeme L . Podobne ako v predchádzajúcom bode zavádzame *merné skupenské teplo* danej premeny, označujeme l . V prípade, že látka teplo odovzdáva a dosiahne teplotu skupenskej premeny, tak musí odovzdať teplo, pričom jeho teplota

neklesá, zostáva na bode skupenskej premeny. Až po zmene skupenstva a ďalšom odovzdávaní tepla začne teplota klesať. Pre predchádzajúci opis javu skupenskej premeny možno zmenu vnútornej energie vyjadriť vzťahom

$$\Delta U = \pm L = \pm ml \quad (4)$$

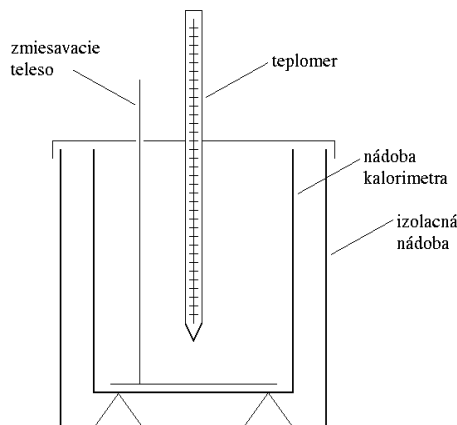
kde m je hmotnosť skúmaného množstva látky. Znamienko $+$ platí pre prípad, keď teplo látky dodávame, $-$ platí pre prípad, keď teleso teplo odovzdáva. Hodnoty l pre jednotlivé látky možno opäť nájsť v tabuľkách.

Princíp kalorimetrických meraní

Kalorimetrické merania sa realizujú v mechanicky a tepelne izolovanej sústave. Vnútoraná energia takejto sústavy sa počas procesu nemení, takže platí

$$\Delta U = 0 \quad (5)$$

Realizáciu takejto sústavy predstavuje tepelne izolovaná nádoba – *kalorimeter* (obr. 1) (princíp termosky).



obr. 1 Kalorigimeter (rez)

Celková vnútorná energia sústavy kalorigimetra (nádoba s príslušenstvom a ostatnými podsústavami) je daná súčtom hodnôt vnútornej energie jednotlivých častí vzťahom

$$U_c = \sum_{i=1}^n U_i$$

Ak mali jednotlivé časti na počiatku rôzne teploty, dochádza pri ich priamom styku v kalorigimetri k vyrovnávaniu teplôt, pričom podľa (5) platí *kalorigimetrická rovnica* alebo tiež *rovnica tepelnej rovnováhy*

$$\sum_{i=0}^n \Delta U_i = 0 \quad (6)$$

kde n je počet jednotlivých častí celej skúmanej sústavy.

Postup pri teoretickom riešení konkrétneho merania:

1. Určíme jednotlivé zložky sústavy, vrátane nádoby kalorigimetra.
2. Určíme počiatočný stav všetkých zložiek sústavy (teploty, hmotnosti, skupenstvá) a označíme príslušné veličiny.
3. Stanovíme konečný stav, do ktorého sa má sústava dostať počas procesu vzniku rovnováhy v kalorigimetri, vyjadríme zmeny vnútornej energie jednotlivých zložiek sústavy a dosadíme do rovnice (6).
4. Úpravou rovnice vyjadríme vzťah pre výpočet meranej veličiny.

Meranie mernej tepelnej kapacity tuhej látky

Ako kalorimeter použijeme vhodnú tepelne izolovanú nádobu. Vyšetrujeme tepelnú výmenu medzi telesom zo skúmanej látky a inou kvapalinou známych tepelných vlastností (najlepšie destilovaná voda). Medzi tuhým telesom a kvapalinou vzniká veľmi dobrý tepelný kontakt a dej prebieha pomerne rýchlo.

Pre meranie zvolíme nasledujúci postup:

1. Kalorimeter čiastočne naplníme studenou vodou, pričom si zistíme jej hmotnosť m_s . Necháme ustáliť tepelnú rovnovahu systému kalorimeter-studená voda. Po jej dosiahnutí odmeriame teplotu studenej vody v kalorimetri a budeme ju brať ako začiatočnú teplotu T_s tejto sústavy.
2. Vážením zistíme hmotnosť m_t telesa zo skúmanej látky. Vo vhodnej nádobe zohrejeme vodu na primerane vysokú teplotu oproti teplote T_s z predchádzajúceho bodu. Do tejto zohriatej vody ponoríme vyšetrované teleso tak, aby bolo v nej ponorené celé. Po ustálení tepelnej rovnováhy odmeriame teplotu T_t vody s telesom a túto teplotu budeme považovať za teplotu telesa.
3. Od teplej vody zohriate teleso rýchlo preniesieme do kalorimetra (dbáme pritom na to, aby sa pri prenose neprenášala aj voda). V kalorimetri po tepelnej výmene medzi zohriatym telesom, kalorimetrom a studenou vodou nastane po chvíli tepelná rovnováha. Výsledná teplota sa ustáli na hodnote T_v , ktorú zistíme meraním.

Sústava mala tri zložky. Studenú vodu a kalorimeter o teplote T_s a teleso zohriate na teplotu T_t . Kalorimetrickú rovnicu (6) zapíšeme v nasledujúcom tvare. Na ľavej strane budú výrazy pre zmeny vnútornej energie tých podsústav, ktoré teplo prijímali, na pravej strane budú výrazy vyjadrujúce energiu podsústavami, ktoré teplo odovzdávali. Pre zmeny vnútorných energií jednotlivých podsústav platí

$$\begin{array}{ll} \text{kalorimeter} & \Delta U_k = C_k (T_v - T_s) \\ \text{studená voda} & \Delta U_s = m_s c_{H_2O} (T_v - T_s) \\ \text{zohriate teleso} & \Delta U_t = m c_t (T_t - T_v) \end{array}$$

Je jasné, že kalorimeter a studená voda energiu vo forme tepla prijímali, budú teda na ľavej strane uvažovanej rovnice; zohriate teleso teplo odovzdávalo, bude na pravej strane

$$C_k (T_v - T_s) + m_s c_{H_2O} (T_v - T_s) = m c_t (T_t - T_v) \quad (7)$$

V tejto rovnici je jedinou neznámou merná tepelná kapacita c_t materiálu, z ktorého je teleso vyrobené. Ďalšou úpravou vzťahu (7) by sme dostali pre c_t výraz

$$c_t = \frac{C_k + m_s c_{H_2O}}{m_t} \frac{T_v - T_s}{T_t - T_v} \quad (8)$$

Dosadením zistených hodnôt do pravej strany (8) dostaneme hľadanú mernú tepelnú kapacitu c_t .

Pre určenie c_t však musíme poznať tepelnú kapacitu C_k kalorimetra. Postup na jej zistenie bude náplňou poslednej časti.

Vplyv náhodných chýb priameho merania jednotlivých veličín na výslednú hodnotu meranej veličiny určíme pomocou štatistického súčtu parciálnych chýb. Ak uvážime, že veličiny

m_s , m_t meriame s rovnakou chybou $\bar{\delta}_m$ a podobne všetky teploty T_s , T_t a T_v s rovnakou chybou $\bar{\delta}_T$, upravíme vzťah pre výslednú náhodnú chybu meranej veličiny $\bar{\delta}_{c_t}$ na tvar

$$(\bar{\delta}_{c_t})^2 = \frac{(\bar{\delta}_{C_k})^2 + (1 + m_s/m_t) c_{H_2O}^2 (\bar{\delta}_{m_t})^2}{(C_k + m_s c_{H_2O})} + \left[\frac{(T_t - T_s)^2}{(T_t - T_v)^2 (T_v - T_s)^2} + \frac{1}{(T_v - T_s)^2} + \frac{1}{(T_t - T_v)^2} \right] (\bar{\delta}_T)^2$$

Najvýraznejší vplyv na výslednú chybu merania má chyba merania teploty. Preto je potrebné využiť pri určovaní teplôt maximálnu presnosť, ktorú teplomer umožňuje a pokiaľ je to možné merať všetky teploty jediným teplomerom.

Meranie merného skupenského tepla vyparovania vody

Pri meraní merného skupenského tepla varu (kondenzácie) vody postupujeme podobne ako pri prvom meraní.

1. Do kalorimetra dáme studenú vodu o hmotnosti m_s . Hmotnosť zistíme vážením. Po dosiahnutí tepelnej rovnováhy a vyrovnaní teplôt zmeriame teplotu T_s sústavy kalorimeter–studená voda.
2. Vo varnej nádobe na variči uvedieme do varu vodu, najlepšie destilovanú. Vznikajúcu paru vedieme trubičkou do odlučovača vody pochádzajúcej zo skondenzovanej vodnej pary. Takto upravenú vodnú paru vedieme ďalšou trubičkou z odlučovača do kalorimetra so studenou vodou. Zároveň teplomerom meriame vo varnej nádobe teplotu bodu varu vody T_{varu} . Aby voda nekondenzovala už pred vstupom do kalorimetra, necháme vznikajúcu vodnú paru prúdiť voľne trubičkou von. Po zohriatí trubičku vsunieme do kalorimetra.
3. Po zavedení pary do kalorimetra so studenou vodou nastáva narastanie teploty vody v kalorimetri. Trubičku z kalorimetra vytiahneme vtedy, keď teplota vody stúpne približne o polovicu počiatočného rozdielu teplôt pary a studenej vody. Po ustálení zmeriame výslednú teplotu sústavy T_v . Zvážíme kalorimeter a z rozdielu hmotností určíme hmotnosť skondenzovanej vodnej pary m_{svp} .

Sústava má opäť tri zložky–kalorimeter, studenú vodu a skondenzovanú vodnú paru. Zmeny ich vnútorných energií sú

$$\begin{array}{ll} \text{kalorimeter} & \Delta U_k = C_k (T_v - T_s) \\ \text{studená voda} & \Delta U_s = m_s c_{H_2O} (T_v - T_s) \\ \text{para-voda} & \Delta U_{\text{svp}} = m_{\text{svp}} l + m_{\text{svp}} c_{H_2O} (T_{\text{varu}} - T_v) \end{array}$$

Kalorimeter a studená voda teplo prijímali, skondenzovaná vodná para teplo odovzdávala. Kalorimetrická rovnica bude v tvare

$$C_k (T_v - T_s) + m_s c_{H_2O} (T_v - T_s) = m_{\text{svp}} l + m_{\text{svp}} c_{H_2O} (T_{\text{varu}} - T_v) \quad (9)$$

Jediná neznáma veličina v rovnici (9) je l , teda merné skupenské teplo varu (kondenzácie) vody. Osamostatnením získame pre l vzťah

$$l = \frac{C_k + m_s c_{H_2O}}{m_{\text{svp}}} (T_v - T_s) - c_{H_2O} (T_{\text{varu}} - T_v) \quad (10)$$

Dosadením nameraných hodnôt do vzťahu (10) dostaneme hodnotu l .

Pre výpočet hodnoty l musíme znova poznať tepelnú kapacitu kalorimetra C_k .

Chybu výsledku určíme za predpokladu, že hmotnosti m_s , m_{svp} sú merané s rovnakou chybou $\bar{\delta}_m$ a všetky teploty T_s , T_v a T_{varu} sú merané s rovnakou chybou $\bar{\delta}_T$. Potom chyba meranej veličiny $\bar{\delta}_l$ je vyjadrená vzťahom

$$(\bar{\delta}_l)^2 = \frac{(T_v - T_s)^2}{m_{\text{svp}}^2} \left[(\bar{\delta}_{C_k})^2 + (1 + m_1^2/m_2^2) c_{H_2O}^2 (\bar{\delta}_m)^2 \right] + \frac{[C_k + (m_s + m_{\text{svp}}) c_{H_2O}]^2 + (C_k + m_s c_{H_2O})^2 + (m_{\text{svp}} c_{H_2O})^2}{m_{\text{svp}}^2} (\bar{\delta}_T)^2$$

Meranie tepelnej kapacity kalorimetra

Pri meraní tepelnej kapacity kalorimetra postupujeme podobne ako v prípade zisťovania meranej tepelnej kapacity tuhej látky. Namiesto tuhej látky s neznámou mernou tepelnou kapacitou však použijeme vodu. Do kalorimetra si nalejeme množstvo studenej vody o hmotnosti m_s . Po vyrovnaní teplôt odmeriame teplotu T_s sústavy kalorimeter–studená voda. Na variči si vo vhodnej varnej nádobe zohrejeme množstvo vody o hmotnosti m_t a zmeriame jej teplotu T_t . Túto vodu potom vlejeme do kalorimetra obsahujúceho studenú vodu. Po ustálení teploty a dosiahnutí tepelnej rovnováhy odmeriame výslednú teplotu T_v . Výsledná energetická bilancia pre práve uvedené časti je

$$\begin{aligned} \text{kalorimeter} & \quad \Delta U_k = C_k (T_v - T_s) \\ \text{studená voda} & \quad \Delta U_s = m_s c_{H_2O} (T_v - T_s) \\ \text{teplá voda} & \quad \Delta U_t = m_t c_{H_2O} (T_t - T_v) \end{aligned}$$

Z týchto častí teplo prijímali kalorimeter a studená voda, teplo odovzdávala týmto častiam teplá voda. Kalorimetrická rovnica bude v tvare

$$C_k (T_v - T_s) + m_s c_{H_2O} (T_v - T_s) = m_t c_{H_2O} (T_t - T_v) \quad (11)$$

V tejto rovnici je jedinou neznámou tepelná kapacita kalorimetra C_k . Osamostatnením získame z rovnice (11) výraz

$$C_k = c_{H_2O} \left[m_t \frac{T_t - T_v}{T_v - T_s} - m_s \right]$$

Ak meriame všetky hmotnosti s rovnakou chybou $\bar{\delta}_m$ a všetky teploty s rovnakou chybou $\bar{\delta}_T$, je chyba výsledku daná vzťahom

$$\begin{aligned} (\bar{\delta}_{C_k})^2 & = c_{H_2O}^2 \left[\frac{(T_t - T_v)^2}{(T_v - T_s)^2} + 1 \right] (\bar{\delta}_m)^2 + \\ & + \frac{c_{H_2O}^2 m_t^2}{(T_v - T_s)^2} \left[1 + \frac{(T_t - T_s)^2}{(T_v - T_s)^2} + \frac{(T_t - T_v)^2}{(T_v - T_s)^2} \right] (\bar{\delta}_T)^2 \end{aligned}$$