

ĆWICZENIE 16
WYZNACZANIE CIEPŁA WŁAŚCIWEGO CIECZY METODĄ
ELEKTROKALORYMETRU

Kraków, 18.09.2008

SPIS TREŚCI

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	3
1. KALORYMETRIA	
2. ZASADA POMIARU KALORYMETRYCZNEGO	
3. KALORYMETRY CIECZOWE	
4. KALORYMETRY INNYCH TYPÓW	
5. IZOLACJA UKŁADU POMIAROWEGO	
5.1. Przewodzenie	
5.2. Konwekcja	
5.3. Promieniowanie	
6. ELEKTROKALORYMETR	
7. ZASADA ELEKTROKALORYMETRYCZNEGO POMIARU CIEPŁA WŁAŚCIWEGO CIECZY	
8. CIEPŁO WŁAŚCIWE WODY I ETANOLU	
II. CEL ĆWICZENIA	14
III. WYKONANIE ĆWICZENIA	14
I. WYZNACZENIE WIELKOŚCI POMOCNICZEJ W_{EFF}	
II. WYZNACZENIE CIEPŁA WŁAŚCIWEGO BADANEJ CIECZY.	
IV. OPRACOWANIE WYNIKÓW.....	14
V. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA.....	15

ZAKRES WYMAGANYCH WIADOMOŚCI:

Praca i moc prądu. Ciepło Joule'a. Bilans cieplny (warunki stosowalności). Pojęcia: ciepło właściwe, ciepło topnienia, ciepło parowania, temperatura, energia wewnętrzna. I zasada termodynamiki.

WYKAZ RYSUNKÓW

Rys. 1. Przewodzenie ciepła

Rys. 2. Elektrokalorymetr

Rys. 3. Ciepło właściwe wodnego roztworu alkoholu etylowego C_2H_6O w zależności od zawartości alkoholu.

Rys. 4. Schemat ideowy. Z - zasilacz, A - amperomierz, P - pokrętko regulacji napięcia.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Kalorymetria

Ciepło, w rozumieniu termodynamicznym, to energia przekazywana od jednego ciała do innego wskutek istnienia między nimi różnicy temperatur. Każdy inny sposób przekazywania energii nie związany bezpośrednio z różnicą temperatur nazywa się pracą.

Wielu procesom fizycznym, chemicznym czy biologicznym towarzyszą efekty cieplne, które często wymagają nie tylko jakościowej ale i ilościowej analizy. Pomiar ilości ciepła jest konieczny przy wyznaczaniu parametrów termodynamicznych ciał, efektów cieplnych reakcji chemicznych, energii promieniowania elektromagnetycznego w zakresach różnych częstotliwości czy też energii wydzielającej się podczas przemian promieniotwórczych. *Kalorymetrią* nazywa się metody, które pozwalają na dokonanie pomiaru ilości ciepła. Kalorymetria opiera się na kilku podstawowych zasadach:

1. ilość ciepła oddana przez badany układ (lub ciało) równa jest ilości ciepła pobranego przez otaczające ciała,

2. ilość ciepła pobrana przez ciało ogrzewane jest równa ilości ciepła, którą ciało oddaje podczas ostygnięcia w tym samym zakresie temperatur, jeśli tylko stany pośrednie są takie same,

3. ciało jednorodne pobiera ilość ciepła proporcjonalną do swojej masy i przyrostu temperatury (przy niewielkich zmianach temperatury).

Zasada trzecia mówi o proporcjonalności ilości przekazanego ciepła Q do zmiany temperatury i masy ciała: $Q \sim m \Delta T$. Jeśli chcemy zastąpić znak proporcjonalności " \sim " znakiem równości musimy wprowadzić współczynnik proporcjonalności " c " nazywany ciepłem właściwym danego materiału:

$$Q = cm\Delta T$$

Równanie to pozwala na zdefiniowanie *ciepła właściwego* jako stosunku ilości przekazanego ciała ciepła do masy ciała m i zmiany temperatury ΔT związanej z tym przekazem:

$$c = \frac{Q}{m\Delta T}$$

Z tej definicji można odczytać jednostkę ciepła właściwego c [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$]. Ciepło właściwe jest równe liczbowo ilości przekazanego ciepła (w dżulach) ciału o masie 1kg przy zmianie jego temperatury o jeden stopień (Kelvina lub Celsjusza).

Urządzenia służące do pomiarów ciepła nazywamy *kalorymetrami*. Budowa kalorymetru jest uzależniona od zakresu temperatur, dla których przeprowadzamy pomiar, od ilości mierzonego ciepła i wymaganej dokładności pomiarów. Współczesne kalorymetry pozwalają na dokonanie pomiaru ciepła w granicach od 10^{-4}J do kilku tysięcy dżuli, w zakresie temperatur od 0.1K , 10^3K , w czasie od części sekundy do kilku dni. Zasady pomiarów kalorymetrycznych oraz budowę niektórych kalorymetrów przedstawimy w następnych rozdziałach.

2. Zasada pomiaru kalorymetrycznego

Aby dokonać pomiaru ilości dostarczonego ciepła ΔQ stosujemy dwie różne metody. Pierwsza oparta jest na wykorzystaniu ciała pomocniczego o znanych parametrach termodynamicznych a druga na kontrolowanym przekazywaniu z zewnątrz układu pomiarowego energii w postaci pracy. Obie metody oparte są na pierwszej zasadzie termodynamiki, która mówi, że zarówno ciepło jak i praca mogą powodować ten sam skutek, mianowicie zmianę energii wewnętrznej. Głównymi składnikami *energii wewnętrznej* są: energia kinetyczna ruchu postępowego i obrotowego drobin ciała, energia ruchu drgającego atomów, energia potencjalna oddziaływania drobin, energia chemiczna związana z możliwością przebudowy ciała, energia stanów elektronowych i energia jądrowa. Do energii wewnętrznej nie zalicza się energii kinetycznej i potencjalnej całości układu lub jego makroskopowych części. Energia wewnętrzna jest funkcją stanu i jej zmiana zależy jedynie od stanu końcowego i początkowego układu a nie od sposobu przejścia pomiędzy nimi. Matematyczny zapis związku między zmianą energii wewnętrznej ΔU układu, przekazywanym ciepłem Q oraz wykonaną pracą L wyraża się równaniem:

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

Ciepło pobrane oraz praca wykonana przez siły zewnętrzne na układzie prowadzą do wzrostu jego energii wewnętrznej (dodatnie znaki w równaniu (1)) zaś ubytek ciepła oraz praca wykonana przez układ prowadzą do ubytku energii (ujemne znaki w równaniu (1)).

W szczególnym przypadku, gdy układ jest *izolowany*, przez co rozumiemy, że nie wymienia on z otoczeniem masy, ciepła lub pracy ($\Delta Q=0$ i $\Delta L=0$), zgodnie z równaniem (1) jego energia wewnętrzna nie ulega zmianie ($\Delta U=0$). Układ taki dąży do stanu równowagi termodynamicznej, w którym to stanie temperatura wszystkich jego elementów osiąga jednakową wartość. Wymianę ciepła pomiędzy wszystkimi elementami takiego układu można zbilansować wiedząc, że do chwili osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej suma ciepła oddanego (ΔQ_o) przez elementy układu o wyższej temperaturze musi być równa sumie ciepła pobranego (ΔQ_p) przez elementy o temperaturze niższej (gdyż $\Delta U=0$):

$$Q_0 = Q_P$$

Zasada ta zwana *bilansem cieplnym* pozwala określić ilość ciepła jaka zostaje przez jakieś ciało pochłonięta lub oddana jeżeli znane są ciepła właściwe, masy i zmiany temperatur ciał pomocniczych stanowiących z ciałem badanym układ izolowany. Przy zetknięciu tych ciał o różnych temperaturach początkowych następuje przekaz ciepła bez pośrednictwa pracy ($\Delta L=0$).

Drugim sposobem pomiaru ilości przekazywanego badanemu ciału ciepła jest wykorzystanie zamiany dostarczonej z zewnątrz np. na drodze mechanicznej lub elektrycznej pracy w ciepło. Ilość ciepła wydzielonego w spirali grzejnej o oporze R podczas przepływu prądu stałego może zostać obliczona ze wzoru *Joule'a-Lenza*:

$$Q = I^2 R t = U I t$$

Wielkości: U - (napięcie przyłożone do końców spirali grzejnej o oporze R), I (natężenie prądu), t (czas przepływu prądu) można łatwo zmierzyć. Sposób ten stosowany jest w elektrokolorymetrze.

3. Kalorymetry cieczowe

W konstrukcji dowolnego typu kalorymetru wyróżnić można podstawowe elementy funkcjonalne: naczynie kalorymetryczne zawierające badaną próbkę, układ precyzyjnego pomiaru temperatury oraz osłonę zapewniającą izolację układu pomiarowego. Naczynie kalorymetryczne, w zależności od rodzaju kalorymetru zawierać może również ciało pomocnicze w postaci cieczy lub ciała stałego o ściśle określonych parametrach termodynamicznych oraz element, np. w postaci spirali grzejnej, umożliwiający wydzielanie wewnątrz układu kalorymetrycznego kontrolowanej ilości ciepła. Najprostsze w konstrukcji i zastosowaniu laboratoryjnym są kalorymetry cieczowe.

Kalorymetr cieczowy składa się z naczynia kalorymetrycznego, do którego wprowadza się termometr i mieszadło. Naczynie kalorymetryczne stoi na źle przewodzącym krążku izolującym wewnątrz izolującej osłony. Naczynie i wnętrze osłony jest polerowane i wyblyszczane w celu zmniejszenia wymiany ciepła z otoczeniem przez promieniowanie. Naczynie kalorymetryczne wypełnione jest cieczą, do której wprowadza się ciało (najczęściej ciało stałe) o znanej temperaturze, różnej od temperatury cieczy i naczynia. Ilość ciepła wymienionego pomiędzy wprowadzonym ciałem a układem złożonym z cieczy, naczynia, termometru i mieszadła można wyrazić następująco:

$$\Delta Q = \Delta T \sum_{i=1}^4 m_i c_i$$

gdzie m_i, c_i oznaczają masy i ciepła właściwe: kalorymetru, cieczy, termometru i mieszadła a ΔT jest zmianą temperatury układu po wprowadzeniu ciała. Zgodnie z zasadą bilansu cieplnego ciepło to można wyrazić również jako:

$$\Delta Q = mc\Delta T'$$

gdzie m, c - oznaczają odpowiednio masę i ciepło właściwe ciała wprowadzonego do kalorymetru a $\Delta T'$ oznacza zmianę temperatury tego ciała.

W kalorymetrze cieczowym można badać zarówno ciecze jak i ciała stałe. Gdy badane ciało stanowi wypełniająca naczynie kalorymetryczne ciecz, wprowadzone do kalorymetru ciało stałe jest *ciałem pomocniczym* o znanej masie i ciepłe właściwym. Możliwy jest również pomiar właściwości termodynamicznych wprowadzonego do kalorymetru ciała stałego. Wnętrze kalorymetru wypełnia się wówczas cieczą stanowiącą ciało pomocnicze.

Występujące w równaniach bilansu cieplnego iloczyny masy i ciepła właściwego ($c \cdot m$) nazywane są *pojemnościami cieplnymi*. Sumę pojemności cieplnych: naczynia kalorymetrycznego, termometru i mieszadła oznaczymy przez "W":

$$W = c_k m_k + c_t m_t + c_m m_m \quad [J/^\circ C]$$

i nazwiemy *równoważnikiem cieplnym kalorymetru*. Wielkość W można wyznaczyć doświadczalnie lub oszacować jej wartość (w $J/^\circ C$) posługując się tablicowymi wartościami ciepła właściwego odpowiednich substancji. W realizowanym doświadczeniu wielkość W nie jest szacowana lecz jest mierzona łącznie z wielkością strat cieplnych wynikających z nieidealności osłony kalorymetru i oznaczana W_{eff} (efektywny równoważnik cieplny).

4. Kalorymetry innych typów

W badaniach przebiegu reakcji chemicznych wykorzystuje się tzw. *kalorymetry masywne*. W kalorymetrze takim ciało pomocnicze stanowi blok metalowy, niekiedy o dużej masie, wewnątrz którego umieszcza się naczynie kalorymetryczne z badaną próbką.

Warto wspomnieć również o kalorymetrach stosowanych w pomiarach małych efektów cieplnych, w których ciało pomocnicze stanowi ciało stałe w temperaturze topnienia, np. lód ($0^\circ C$), eter fenyłowy (około $25^\circ C$) lub naftalina (około $80^\circ C$). W kalorymetrach tego typu wymiana ciepła z ciałem badanym następuje kosztem ciepła utajonego związanego ze zmianą stanu skupienia ciała pomocniczego. W trakcie pomiaru temperatura kalorymetru nie ulega zmianie, natomiast zmienia się ilość fazy stałej ciała pomocniczego. Zmiana ta może być precyzyjnie zmierzona.

5. Izolacja układu pomiarowego

Sporządzając bilans cieplny kalorymetrycznego układu pomiarowego zakłada się zazwyczaj, że układ ten jest izolowany tzn. nie wymienia ciepła z otoczeniem mimo istnienia różnicy temperatur.

W praktyce zadanie izolacji termicznej układu spełnia osłona lub zespół osłon otaczających naczynie kalorymetryczne. Stosowane są dwa typy osłon. Pierwszy typ stanowią *osłony adiabatyczne*, których zadaniem jest maksymalne ograniczenie przekazu ciepła pomiędzy układem pomiarowym a otoczeniem. Osłony adiabatyczne minimalizują wielkość błędu systematycznego związanego z tym przekazem, kosztem znacznej nieraz, komplikacji rozwiązania konstrukcyjnego. Drugi typ osłon, stosowany zwłaszcza w prostszych i mniej dokładnych kalorymetrach, stanowią *osłony izotermiczne* o stałej w trakcie całego pomiaru temperaturze.

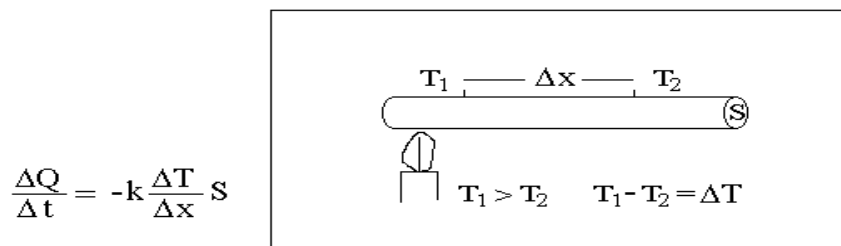
Wprawdzie ilość przekazywanego pomiędzy naczyniem kalorymetrycznym a osłoną ciepła jest w takich kalorymetrach zazwyczaj znaczna, ale można ją obliczyć dość dokładnie i w postaci poprawki uwzględnić w bilansie cieplnym.

Zrozumienie sposobów izolacji kalorymetrów, zasad budowy osłon czy metod obliczeń poprawek do bilansu uwzględniających nieidealność izolacji wymaga omówienia procesów umożliwiających przekaz energii w formie ciepła pomiędzy ciałami o różnych temperaturach. Przekaz ten może zachodzić w wyniku procesu przewodzenia, konwekcji lub promieniowania.

5.1. Przewodzenie

Przepływ energii wywołany istnieniem różnicy temperatur wewnątrz ciała, zachodzący bez żadnych makroskopowych ruchów materii nazywany jest *przewodzeniem*. W ujęciu mikroskopowym jest to efekt wyrównywania się energii ruchów termicznych wskutek zderzeń zachodzących między cząstkami ciała.

W sposób ilościowy proces przewodzenia ciepła opisuje równanie Fouriera (rys.1), które mówi, że szybkość przekazu ciepła $\Delta Q/\Delta t$ poprzez dowolną powierzchnię S jest proporcjonalna do średniego gradientu temperatury $\Delta T/\Delta x$ w kierunku x prostopadłym do tej powierzchni.



Rys. 1. Przewodzenie ciepła

Miarą szybkości przewodzenia ciepła w danym ośrodku jest stała proporcjonalności k , nazywana *współczynnikiem przewodnictwa cieplnego*.

Najszybciej proces przewodzenia ciepła zachodzi w metalach, znacznie wolniej w cieczech a najwolniej w gazach, zwłaszcza pod obniżonym ciśnieniem. Przykładowo, współczynniki przewodnictwa cieplnego dla miedzi, wody i powietrza mają się do siebie jak: 14000:20:1.

Przeprowadzimy następujące oszacowanie szybkości wymiany ciepła pomiędzy naczyniem kalorymetrycznym a osłoną izotermiczną. Niech odległość Δx pomiędzy osłoną a naczyniem o powierzchni $S=300 \text{ cm}^2$ wynosi 1 cm a różnica temperatur $\Delta T=10\text{K}$. Tę przestrzeń wypełnia powietrze o współczynniku przewodnictwa cieplnego $k=0.026 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Jeśli w kalorymetrze znajduje się 0.2 kg wody, to jej temperatura będzie zmieniać się w wyniku wymiany ciepła z otoczeniem na drodze przewodnictwa w tempie około 0.05° C/min .

5.2. Konwekcja

Konwekcją nazywany jest makroskopowy ruch obszarów płynu, tzn. cieczy lub gazu, względem siebie, prowadzący do wyrównania temperatury w obrębie płynu. Konwekcja może być wywołana przyczynami sztucznymi, jak np. mieszaniem lub naturalnymi, związanymi zależnością gęstości płynu od temperatury. W przypadku źle przewodzących płynów, ten właśnie sposób decyduje o szybkości przepływu ciepła przez płyn.

Naturalną przyczyną konwekcji jest grawitacyjnie wymuszony ruch obszarów o różnych gęstościach. Obszary płynu o mniejszej gęstości względem otoczenia, wypierane są ku górze, tworząc tzw. wstępujące prądy konwekcyjne. Ze względu na ciągłość materii towarzyszą im zstępujące prądy obszarów o większej gęstości.

Zmniejszenie przekazu ciepła drogą konwekcji pomiędzy naczyniem kalorymetrycznym a osłoną uzyskuje się ograniczając w sposób czysto mechaniczny, w wąskiej warstwie izolacyjnej ($\Delta x=1 \text{ cm}$), możliwość powstawania naturalnej cyrkulacji powietrza.

5.3. Promieniowanie

Przekaz ciepła przez promieniowanie jest procesem złożonym, obejmującym zamianę energii cieplnej na energię promieniowania, a następnie absorpcję promieniowania przez inne ciało z równoczesną zamianą na energię cieplną. Emitowane przez ciało promieniowanie, nazywane cieplnym, jest falą elektromagnetyczną o widmie ciągłym z maksimum przypadającym w obszarze podczerwieni (w warunkach normalnych). Ilość energii przekazywanej poprzez

promieniowanie pomiędzy dowolnymi ciałami zależy od istniejącej pomiędzy nimi różnicy temperatur jak i od tzw. zdolności emisyjnej i absorpcyjnej obu ciał.

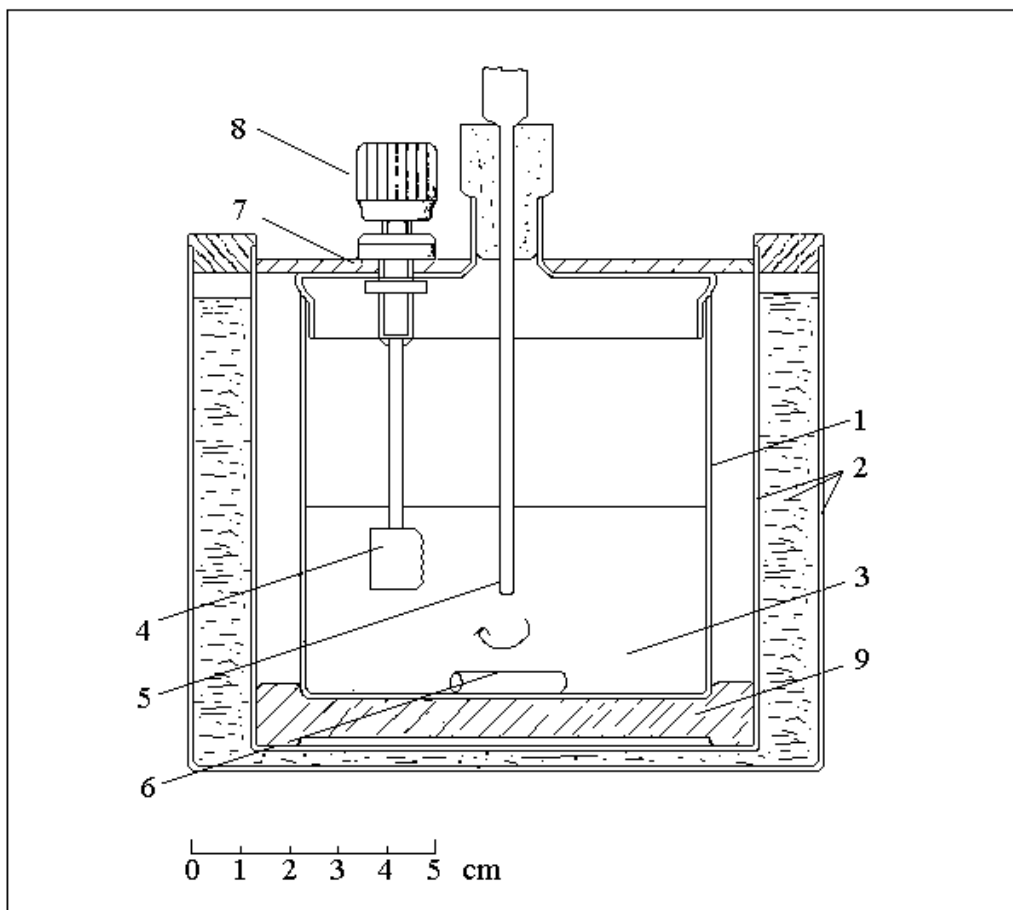
Przeprowadzając oszacowanie szybkości wymiany ciepła pomiędzy naczyniem kalorymetrycznym a osłoną izotermiczną na drodze promieniowania przyjmiemy podobne założenia jak powyżej (powierzchnia naczynia $S=300 \text{ cm}^2$ oraz różnica temperatur pomiędzy naczyniem a osłoną $\Delta T=10\text{K}$). Jeśli w kalorymetrze znajduje się 0.2 kg wody, to jej temperatura zmieniaby się w tempie około 0.12° C/min dla powierzchni czarnych (współczynnik emisji równy 1). Aluminiowa, matowa powierzchnia o współczynniku emisji 0.4 zmniejsza tę wielkość do około 0.03° C/min .

6. Elektrokalorymetr

Szczególnym typem kalorymetru cieczowego przydatnym do pomiaru ciepła właściwego cieczy jest *elektrokalorymetr* (rys.1). W przyrządzie tym ilość ciepła pobranego przez ciało badane (ciecz) i ciała pomocnicze jest równa pracy prądu elektrycznego przepływającego przez grzałkę umieszczoną wewnątrz naczynia kalorymetrycznego. Oznaczając przez U napięcie przyłożone do grzałki, przez I natężenie prądu a przez t czas jego przepływu możemy napisać:

$$UIt = (mc + W)\Delta T \quad (2)$$

gdzie m - masa cieczy, c - jej ciepło właściwe a ΔT - zmiana temperatury. Równoważnik W jest pojemnością cieplną naczynia kalorymetrycznego powiększoną o pojemności o nieznanych lecz niewielkich wartościach opisujące pobór ciepła przez grzałkę, mieszadło i inne części układu pomiarowego pozostające w kontakcie cieplnym z cieczą.



Rys. 2. Elektrokalorymetr

1-naczynie kalorymetryczne, 2-osłona izotermiczna, 3-ciecz badana, 4-grzałka, 5-sonda termometru cyfrowego, 6-mieszadło, 7-krążek izolujący, 8-zacisk laboratoryjny, 9-drewniana podstawka.

7. Zasada elektrokalorymetrycznego pomiaru ciepła właściwego cieczy

Uwzględnienie wymiany ciepłej pomiędzy naczyniem kalorymetrycznym a osłoną izotermiczną prowadzi do pewnej modyfikacji równania bilansu cieplnego (2). Przyłożone do grzałki napięcie U wywołuje przepływ prądu I i zmianę temperatury cieczy $T(t)$ jedynie w przybliżeniu proporcjonalną do czasu t przepływu prądu:

$$UIt = (mc + W)[T(t) - T_p] + Q(t) \quad (3)$$

gdzie ΔQ oznacza ciepło oddane do osłony na skutek niedokładnej izolacji cieplnej naczynia a T_p temperaturę początkową cieczy.

Korzystając z bilansu cieplnego (3) chcemy wyznaczyć nieznaną wartość ciepła właściwego "c". Bilans zawiera dwie nieznanne wielkości W i ΔQ . Dla wyeliminowania tych wielkości pomiar ciepła właściwego należy poprzedzić ogrzewając w elektrokalorymetrze ciecz o

znanej wartości ciepła właściwego. Dobrą i łatwo dostępną *cieczą kalibracyjną* jest woda destylowana. W przedziale temperatur 20° C-40° C jej ciepło właściwe jest niemal stałe (zmienia się w granicach 0.1%). Korzystając z bilansu cieplnego (3) otrzymujemy:

$$W + \frac{\dot{Q}_1}{\alpha_1} = \frac{U_1 I_1}{\alpha_1} - m_w c_w$$

gdzie m_w , c_w oznaczają odpowiednio masę i ciepło właściwe wody, α_1 jest prędkością przyrostu temperatury ($\alpha_1 = \Delta T_1 / \Delta t_1$) uzyskaną podczas przepływu prądu o mocy $U_1 \cdot I_1$ przez grzałkę, \dot{Q}_1 oznacza szybkość strat cieplnych ($\dot{Q}_1 = \Delta Q_1 / \Delta t_1$). Orientacyjna wartość W wynosi 100 J/°C a $\dot{Q}_1 = 7$ J/min dla różnicy temperatur naczynia i osłony równej 1° C. Wielkość stojącą po lewej stronie powyższego równania nazwiemy *efektywnym równoważnikiem elektrokalorymetru* i oznaczymy przez W_{eff} i zapiszemy je w postaci:

$$W_{\text{eff}} = \frac{U_1 I_1}{\alpha_1} - m_w c_w \quad (4)$$

Zauważmy, że pomiar wielkości m_w , c_w , α_1 , U_1 i I_1 umożliwia obliczenie jedynie wartości równoważnika W_{eff} a nie W .

W celu wyznaczenia ciepła właściwego c badanej cieczy wprowadzamy ją do elektrokalorymetru i ponownie mierzymy szybkość przyrostu temperatury ($\alpha_2 = \Delta T_2 / \Delta t_2$). Ciepło właściwe wyznaczamy z równania

$$c = \frac{1}{m} \left[\frac{U_2 I_2}{\alpha_2} - W_{\text{eff}} \right] \quad (5)$$

Podobnie jak poprzednio wymagane jest określenie mocy grzejnej ($U_2 \cdot I_2$) i masy cieczy (m).

Prędkość wymiany ciepła \dot{Q} jest funkcją różnicy temperatury osłony i temperatury naczynia kalometrycznego. Zależy ona także od wilgotności powietrza modyfikującej przewodnictwo cieplne warstwy izolacyjnej. Przy kontrolowanym doborze warunków dwu kolejno przeprowadzanych pomiarów można jednak zadbać o to by wielkości efektywnych równoważników elektrokalorymetru w obu pomiarach były sobie równe. W tym celu moce grzejne w obu pomiarach należy dobrać tak, by $\alpha_1 \approx \alpha_2$ a pomiary przeprowadzić w tym samym zakresie temperatur. Jeśli temperatura osłony nie zmieniła się podczas pomiarów to równoważnik efektywny $W_{\text{eff}} = W + \dot{Q}_2 / \alpha_2$ w równaniu (5) można wtedy zastąpić przez $W + \dot{Q}_1 / \alpha_1$, tzn. przez

wartość W_{eff} wyznaczoną w pomiarze pierwszym na podstawie równania (4). Pomiarzy przebiegają więc następująco.

Po zmontowaniu obwodu i wyznaczeniu masy suchego naczynia kalorymetrycznego bez pokrywy można przystąpić do wyznaczenia wielkości W_{eff} . Kalorymetr napełnia się wodą o masie 0.2 kg. Moc grzejna zostaje dobrana tak, by temperatura wody zmieniała się kilkakrotnie szybciej (w tempie około $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) w porównaniu z szybkością stygnięcia równą około $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Szybsze ogrzewanie cieczy powodowałoby wyraźną niejednorodność rozkładu temperatur wewnątrz naczynia kalorymetrycznego. Wyrównaniu temperatur w różnych częściach kalorymetru służy mieszadło magnetyczne poruszające mieszadełko. Gdy temperatura osiąga 25°C wskazania termometru cyfrowego notowane są przy pomocy komputera. Pomiar trwa około 10 minut i przerywany jest automatycznie po przekroczeniu temperatury 30°C .

Wyznaczenie ciepła właściwego badanej cieczy następuje przez powtórzenie czynności opisanych powyżej z kalorymetrem napełnionym badaną cieczą do tego samego poziomu. Jako ciecz badaną wybraliśmy łatwo dostępny, tani i łatwo zmywalny wodą alkohol etylowy $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ skażony (denaturat). Moc grzejną U_2I_2 dobiera się odpowiednio, tak by uzyskać prędkość ogrzewania a_2 zbliżoną do α_1 .

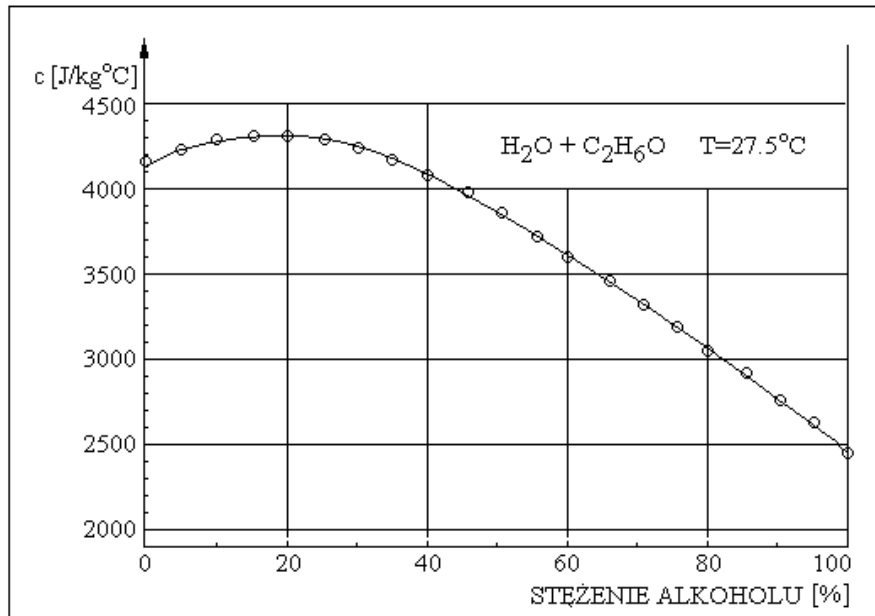
Opracowanie wyników, którymi są odczytywane z ekranu komputera lub z wydruku współczynniki kierunkowe α_1 , α_2 prostych, polega na obliczeniu zgodnie ze wzorem (4) wartości W_{eff} . Wykorzystuje się przy tym zmierzone dla wody wielkości U_1 , I_1 , α_1 oraz m_w . Następnie zgodnie z równaniem (5) obliczane jest ciepło właściwe badanej cieczy.

8. Ciepło właściwe wody i etanolu

Wartość ciepła właściwego zależy od rodzaju substancji. Porównanie ciepła właściwego alkoholu etylowego skażonego (denaturatu) badanego w tym ćwiczeniu z wartością tablicową dla etanolu $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ wymaga zaznajomienia się z dwoma następującymi faktami doświadczalnymi.

Ciepło właściwe niektórych cieczy słabo zależy od doboru przedziału temperatur, w których wykonywany jest pomiar. Dla przykładu ciepło właściwe wody $c_w = 4.181 \div 4.177 \cdot 10^3 \text{ J/kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$ w przedziale temperatur $20^{\circ}\text{C} \div 40^{\circ}\text{C}$ [Jeżewski M., Kalisz J., Tablice wielkości fizycznych oraz pomocnicze tablice matematyczne, PWN, Warszawa 1957]. Alkohol etylowy wykazuje silną zależność ciepła właściwego od temperatury. W przedziale temperatur od 20°C do 40°C jego ciepło właściwe rośnie o około 6%. Używany w ćwiczeniu ze względu na niski koszt alkohol etylowy skażony zawiera pewną ilość wody. To modyfikuje wartość ciepła właściwego (o dalsze 25% dla stężenia alkoholu równego 80%). Porównanie wyniku otrzymanego w doświadczeniu z wartością tablicową ciepła właściwego sprawia więc trudność, ponieważ jest ona podawana

najczęściej dla temperatury pokojowej i dla bezwodnego C_2H_6O . Można skorzystać z przedstawionego na rys.2. wykresu zależności ciepła właściwego wodnego roztworu C_2H_6O w funkcji stężenia procentowego alkoholu. Wykres odpowiada $T=27.5^\circ C$.

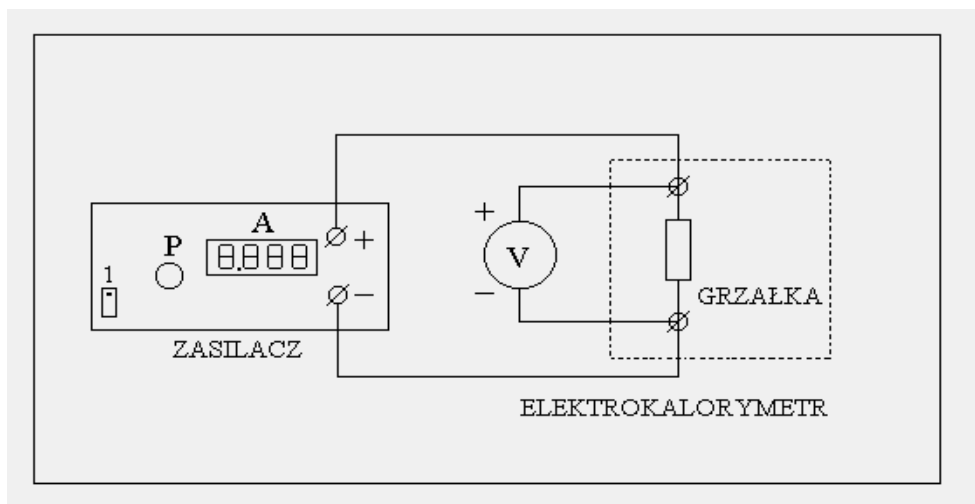


Rys. 3. Ciepło właściwe wodnego roztworu alkoholu etylowego C_2H_6O w zależności od zawartości alkoholu.

II. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest pomiar ciepła właściwego badanej cieczy przy pomocy elektrokalorymetru. Cieczą badaną jest wodny roztwór alkoholu etylowego.

III. WYKONANIE ĆWICZENIA



Rys. 4. Schemat ideowy. A-amperomierz. P-pokrętko regulacji napięcia

I. Wyznaczenie wielkości pomocniczej W_{eff}

1. Obwód elektryczny przedstawiony jest na Rys.1. Amperomierz wmontowany jest w obudowę zasilacza
2. Zdjąć pokrywę elektrokalorymetru i położyć ją delikatnie na stole. Wytrzeć wnętrze naczynia kalorymetrycznego szmatką i wyznaczyć jego masę m_0 bez pokrywy.
3. Napełnić kalorymetr wodą tak, by jej masa m_w wynosiła 0.2kg. Do dozowania małych porcji cieczy należy posłużyć się pipetą.
4. Woltomierz ustawić na zakres 20V (DCV).
5. Włożyć do kalorymetru mieszadło (magnes). Po sprawdzeniu obwodu przez prowadzącego zajęcia włączyć mieszadło magnetyczne i sprawdzić czy mieszadło w kalorymetrze obraca się.
6. Włączyć komputer. Odczekać aż na ekranie pojawi się tabela katalogów. Za pomocą klawiszy ze strzałkami wybrać podkatalog o nazwie PROGRAMY i przycisnąć klawisz ENTER. Na ekranie pojawi się zawartość podkatalogu. Program o nazwie "el_kal" można wybrać w ten sam sposób jak poprzednio i zaakceptować klawiszem ENTER. Na ekranie pojawi się informacja jak należy obsługiwać program.
7. Włączyć zasilacz prądu stałego. Pokrętkiem P zasilacza ustawić wartość natężenia prądu **0.900A**.
8. Zanotować wartość napięcia na zaciskach grzałki (U_1) i wartość natężenia prądu (I_1).
9. Na ekranie komputera odczytywać można aktualną temperaturę cieczy w elektrokalorymetrze. Po przekroczeniu temperatury 22.5°C komputer prezentuje ją na wykresie jako funkcję czasu. Właściwy pomiar służący do określenia szybkości nagrzewania α rozpoczyna się

automatycznie od momentu osiągnięcia temperatury 25°C i kończy się po przekroczeniu 30°C. Pod wykresem podany jest współczynnik kierunkowy α prostej dopasowanej do wykresu i wartość błędu.

10. Zanotować informacje znajdujące się na ekranie.
11. Wyjść z programu za pomocą klawisza "Esc".
12. Wyłączyć zasilacz grzałki i mieszadło magnetyczne.

II. Wyznaczenie ciepła właściwego alkoholu etylowego.

13. Powtórzyć czynności opisane w punktach 2, 7-12 napełniając kalorymetr alkoholem etylowym odważając 0.2kg badanej cieczy. Natężenie prądu (I_2) ustalić na poziomie **0.780A**.
14. Po zakończeniu pomiaru wyłączyć zasilacz grzałki. Alkohol etylowy przelać z naczynia kalorymetrycznego do zlewki, a następnie korzystając z lejka przelać do butli.

IV. OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Obliczyć zgodnie ze wzorem (4) wartość W_{eff} wykorzystując zmierzone dla wody wielkości m_w , U_1 i I_1 oraz wyliczoną komputerowo z pomiaru zależności $T(t)$ prędkość przyrostu temperatury α_1 . Przyjąć $c_w = 4.18 \cdot 10^3 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C}$.
2. Obliczyć zgodnie z równaniem (5) ciepło właściwe badanej cieczy. W obliczeniach wykorzystać wartości m , U_2 , I_2 , α_2 oraz W_{eff} .
3. Porównać otrzymaną wartość ciepła właściwego badanej cieczy z wartością tablicową (rys. 3).

V. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA

Bolton W., *Zarys fizyki*, T1, PWN, Warszawa 1988, s.145-146

Encyklopedia Fizyki, Tom 1, PWN, Warszawa 1974, s.872-876

Michalski L., Eckersdorf K., *Pomiary temperatury*, WNT, Warszawa 1986, s.172

Reif F., *Fizyka statystyczna*, PWN, Warszawa 1975, s.223-233

Szczeniowski S., *Fizyka Doświadczalna*, Tom II, PWN, Warszawa 1953, s.32-40; 120-127

Turkowski, P., Janas P., *Szkolne pomiary elektrokalorymetryczne*, Fizyka w szkole, n.4, 1997, s.220-223

Zawadzki A., Hofmokr H., *Laboratorium fizyczne*, PWN, Warszawa 1966, s.188-193