

TEPELNÉ VELIČINY A KALORIMETRIE

TEORETICKÝ ÚVOD

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

Jednou z veličin, kterou často určujeme při tepelných měřeních, je množství tepla Q , které je třeba dodat termodynamické soustavě, aby zvýšila svou teplotu o jeden kelvin. Tato veličina se nazývá **tepelná kapacita** K soustavy a je přesně definovaná vztahem

$$K = \frac{dQ}{dT}, [K] = \text{J} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (1)$$

Tepelná kapacita látky je přímo úměrná množství látky v daném systému. Dělíme-li tepelnou kapacitu systému jeho hmotností, dostaneme **měrnou tepelnou kapacitu** c .

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

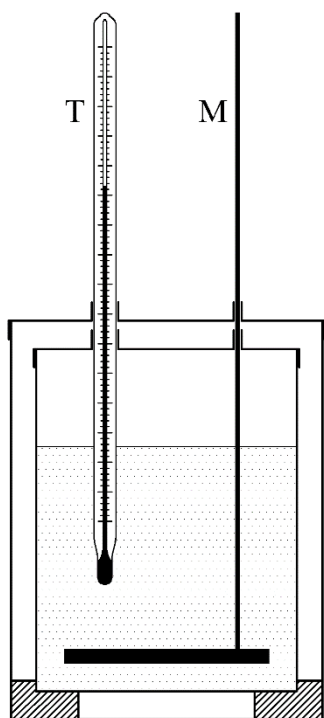
Ke změně skupenství látky (pevného v kapalném, kapalného v plynném a naopak), které u chemicky čistých látek za konstantního tlaku probíhá při stálé teplotě, je třeba určité množství tepla Q nazývaného **skupenské teplo** (tání, varu). Obecněji můžeme toto teplo definovat jako teplo potřebné k změně **fáze**. Změna fáze nastává i při zachování téhož skupenství (měnění se krystalová soustava). Protože se v průběhu změny skupenství či fáze teplota látky nemění, říká se někdy o tomto teple, že je utajené neboli **latentní**.

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

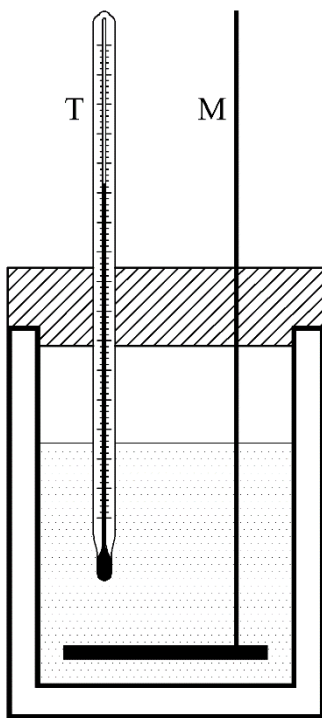
$$l = \frac{dQ}{dm}, [l] = \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}. \quad (3)$$

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 kalorimetr**, složený ze dvou plechových nádob, mezi nimiž je vzduchová mezera, vymezená korkovými vložkami, které vytvářejí tepelnou izolaci (obr. 1 a). Vnitřní nádoba bývá z lesklého mosazného plechu a je opatřena víčkem s dvěma otvory pro míchačku **M** a teploměr **T**. Podobně je konstruován **skleněný kalorimetr**. Dokonalejší tepelnou izolaci proti okolí poskytuje **Dewarova nádoba** (obr. 1 b), u níž je vyčerpán vzduch mezi jejími dvojitými skleněnými stěnami, opatřenými uvnitř zrcadlovým povrchem. Dewarova nádoba je uzavřena víkem z dobře tepelně izolujícího materiálu, do lázně v nádobě je vložen teploměr **T** a míchačka **M**. Ponoříme-li do kalorimetru topnou spirálu z vhodného odporového drátu, mluvíme o tzv. **elektrickém kalorimetru** (obr. 1 c). Teplo Q předané elektrickému kalorimetru se vyjádří ze známého elektrického příkonu P topné spirály a doby τ průchodu proudu

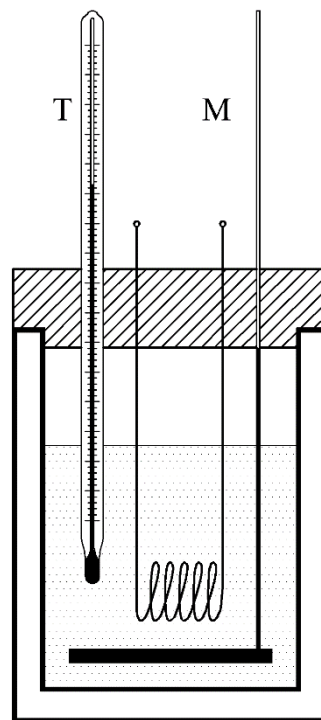
$$Q = P\tau. \quad (4)$$



Obr. 1 a



Obr. 1 b



Obr. 1 c

K výměně tepla nedochází jen uvnitř kalorimetru, ale část tepla přechází též na nádobu kalorimetru a jeho součásti. Teplo spotřebované k ohřátí samotného kalorimetru lze určit pomocí jeho tepelné kapacity K_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 1 K. 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

$$Q' = K_K (t_2 - t_1) . \quad (5)$$

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 po skončené výměně tepla víčko obvykle nedosáhne teploty lázně, 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. Určí se snadno u tlustostěnných rtuťových teploměrů (vyrobených z tlustostěnné kapiláry, na níž je přímo vyryta teploměrná stupnice) vzhledem k tomu, že teplo potřebné k ohřátí objemové jednotky látky o 1 K je pro sklo i rtuť přibližně stejné a je $c_{\text{obj}} = 1,93 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$.

K výpočtu tepelné kapacity ponořené části teploměru pak postačí stanovit její objem např. ponořením do kapaliny v odměrném válci.

Příklad:

Stanovení tepelné kapacity mosazného kalorimetru.

součást	hmotnost [kg]	měrná tep. kapacita [J · kg ⁻¹ · K ⁻¹]	tepelná kapacita [J · K ⁻¹]
vnitřní nádoba (bez víčka) míchačka	$m_1 = 0,1601$ $m_2 = 0,0206$	$c_1 = 3,85 \cdot 10^2$ $c_2 = 3,85 \cdot 10^2$	$m_1 c_1 = 61,64$ $m_2 c_2 = 7,93$
teploměr	ponořený objem [cm ³] $V = 2,6$	objemové teplo [J · cm ⁻³ · K ⁻¹] $c_{\text{obj}} = 1,93$	$V c_{\text{obj}} = 5,02$

Celková tepelná kapacita kalorimetru $K_K = \sum (K_K)_i = 74,59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Tepelnou kapacitu trubicového teploměru je možné určit tak, že do kalorimetru naplněného malým množstvím vody se vnoří část teploměru vyhřátého na vyšší teplotu. K výpočtu je třeba znát počáteční a konečnou teplotu kalorimetru, teplotu teploměru, tepelnou kapacitu kalorimetru a množství vody v kalorimetru. Obvykle však bývá hodnota tepelné kapacity používaného trubicového teploměru uvedena na kartě příslušné úlohy.

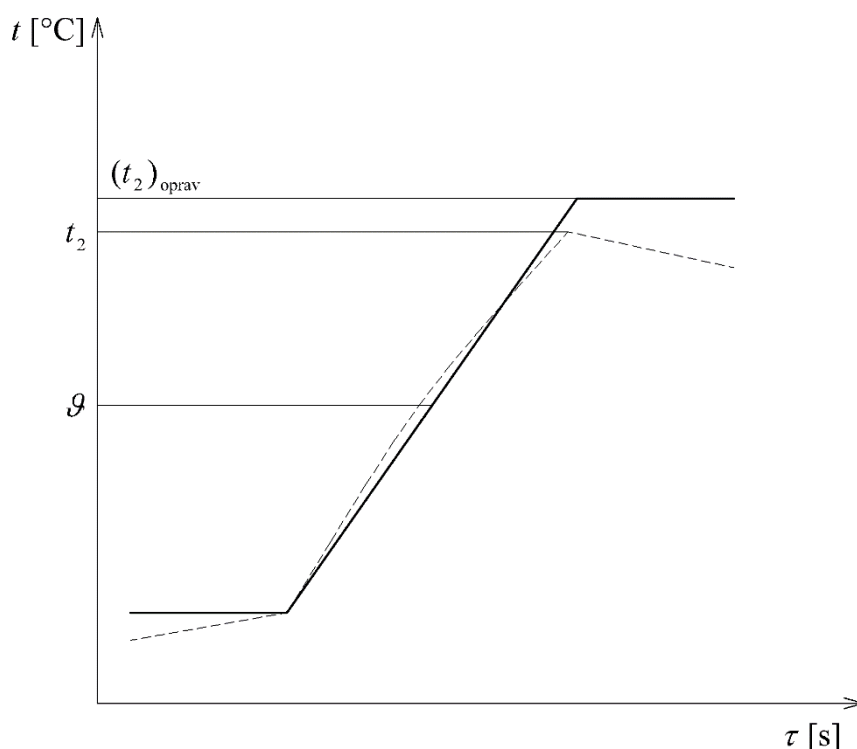
Výpočet tepelné kapacity kalorimetru podle výše uvedeného příkladu je možný pouze za předpokladu, že jsou známy hmotnosti jednotlivých částí kalorimetru a jejich měrné tepelné kapacity. Je-li mosazný kalorimetr opatřen topnou spirálou, nelze prakticky tento výpočet provádět, protože topná cívka je navinuta na izolační kostře, jejíž měrná tepelná kapacita a hmotnost nejsou dostatečně přesně známy. Podobně i v případě Dewarových nádob nelze tepelnou kapacitu spočítat a je nutno ji určit experimentálně. Pro profesionálně zhotovené kalorimetry je hodnota jejich tepelné kapacity změřena a dodávána jako součást zařízení výrobcem.

Tepelné ztráty vznikají i při dobré tepelné izolaci kalorimetrické nádoby, protože 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 (konvekcí), vedením (kondukcí) a v menší míře i zářením (radiací).

Často se omezujeme jen na přibližné stanovení tepelných ztrát, o kterých můžeme předpokládat, že jsou malé. Snížení tepelných ztrát dosáhneme tak, že volíme pokud možno počáteční teplotu kalorimetru takovou, aby se teplota kalorimetru při vlastním měření měnila přibližně souměrně kolem teploty místnosti. Potom lze korekce na tepelné ztráty, pokud jsou pro vyhodnocování vyžadovány, provést následujícím způsobem.

Na obr. 2 je schematicky znázorněna plnou čarou závislost teploty t elektrického kalorimetru na čase τ při dokonalé tepelné izolaci a přerušovanou čarou časový průběh teploty kalorimetru s tepelnými ztrátami. Teplota okolí je označena symbolem ϑ . Rozdíly mezi oběma průběhy byly pro názornost zvětšeny.



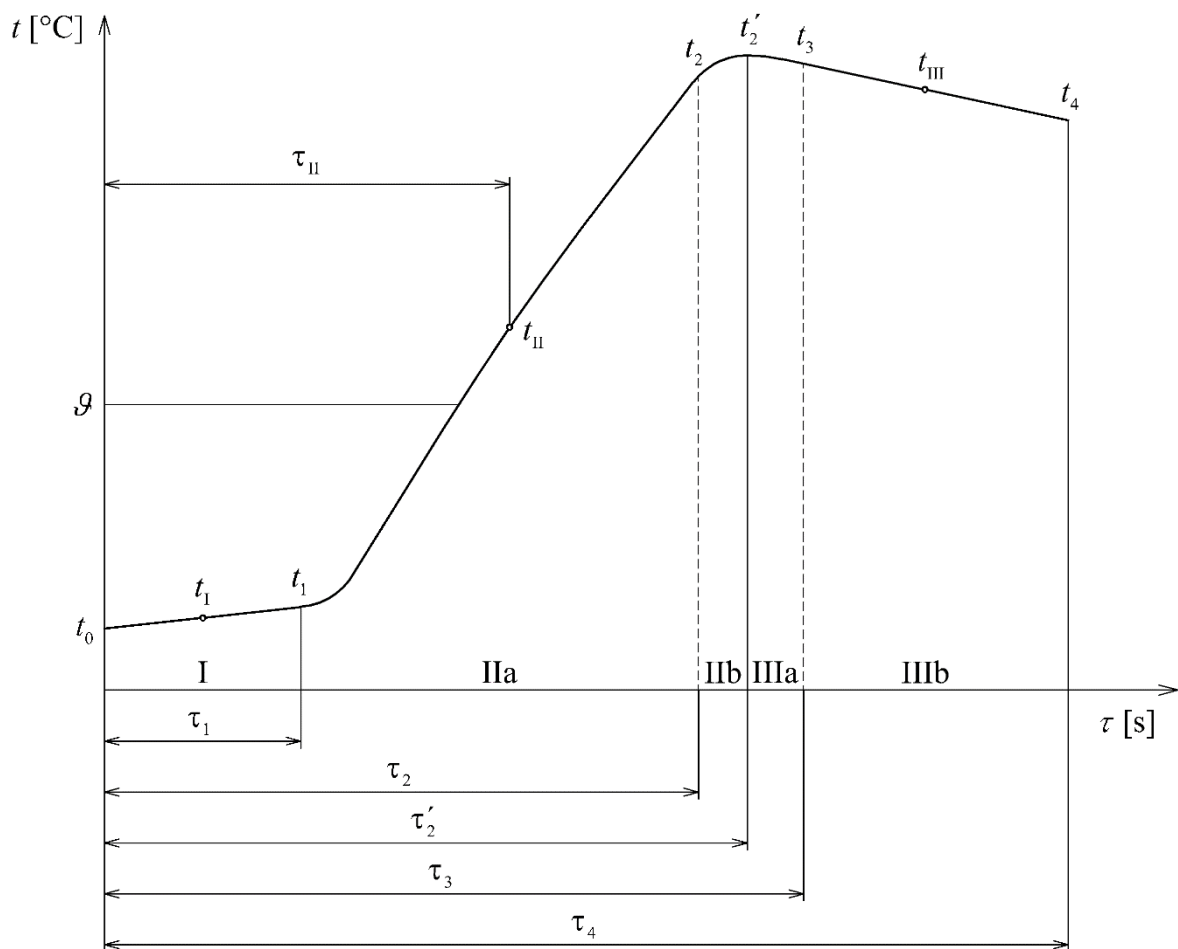
Obr. 2

Časový průběh se ještě komplikuje setrvačností topného systému, jak ukazuje průběh $t = f(\tau)$ znázorněný na obr. 3, který byl vyneseno pro jeden typický ohřev elektrického kalorimetru. Následující výklad vychází ze závislosti na obr. 3.

V čase $\tau_0 = 0$ je v kalorimetru kapalina o teplotě $t_0 < \theta$. Během intervalu I (se střední teplotou t_I), kdy topení v elektrickém kalorimetru je vypnuto, dochází vlivem přenosu tepla z okolí k pozvolnému růstu teploty lázně v kalorimetru na teplotu t_1 . Zapne-li se v čase τ_1 topení, začne teplota lázně růst rychleji (interval IIa). Když v čase τ_2 topení vypneme, bude teplota lázně v důsledku setrvačnosti topného systému ještě stoupat. V čase τ'_2 dosáhne lázeň maximální teploty t_2 . Celému intervalu II přísluší střední teplota t_{II} (stanovená jako aritmetický průměr údajů teploměru odečítaných po stejných časových intervalech), kterou by kalorimetr dosáhl v intervalu II a má stálou hodnotu. V intervalu III opět teplota klesá, protože kapalina v kalorimetru má vyšší teplotu než okolí. Interval III můžeme ještě rozdělit na dvě části, a to na nelineární část III a, kdy doznívá setrvačnost topného systému a kombinuje se s přenosem tepla do okolí a na oblast III b o střední teplotě t_{III} s přibližně lineárním průběhem, která je ovlivněna výlučně ztrátami tepla z kalorimetru do okolí. Ke sdílení tepla kalorimetru s okolím dochází v průběhu celého výše popsaného procesu.

Maximální teplota t_2 naměřená v kalorimetru je tedy vlivem tepelných ztrát poněkud nižší, než jaká by byla maximální teplota $(t_2)_{\text{oprav}}$ na konci procesu výměny tepla uvnitř dokonale tepelně izolovaného kalorimetru (obr. 2). Korekce na tepelné ztráty se tedy provede tak, že k naměřené maximální teplotě t_2 přičteme opravu δ ve $^{\circ}\text{C}$, tedy

$$(t_2)_{\text{oprav}} = t_2 + \delta . \quad (6)$$



Obr. 3

Tepelná ztráta kalorimetru za jednotku času (např. 1 min.) Q_z je přímo úměrná rozdílu $(t - \vartheta)$ mezi okamžitou teplotou t v kalorimetru a stálou teplotou ϑ okolí. Označíme-li Δt jako pokles teploty v kalorimetru vlivem tepelných ztrát za jednotku času (tj. rozdíl Δt , o který je teplota v kalorimetru nižší, než kdyby byl dokonale izolován) je tento pokles (vztažený nejčastěji na 1 minutu, tzv. minutový pokles) úměrný okamžité teplotě, při níž proces výměny tepla probíhá $\Delta t \sim (t - \vartheta)$.

Uurčíme-li minutový pokles pro dvě střední teploty t kalorimetru, můžeme jej pro třetí střední teplotu určit lineární interpolací. Při střední teplotě t_I v intervalu I je střední minutový pokles

$$\Delta_I = \frac{t_0 - t_1}{\tau_1} < 0 ,$$

pro střední teplotu t_{III} v intervalu III je střední minutový pokles

$$\Delta_{III} = \frac{t_3 - t_4}{\tau_4 - \tau_3} > 0$$

a vzhledem k předpokládané lineární závislosti mezi Δt a t je na základě lineární interpolace střední minutový pokles v intervalu II

$$\Delta_{II} = \Delta_I + \frac{\Delta_{III} - \Delta_I}{t_{III} - t_I} (t_{II} - t_I) . \quad (7)$$

Jestliže doba trvání pokusu v intervalu II je $n^* = \tau'_2 - \tau_1$, pak oprava ve vztahu (6) bude $\delta = n^* \Delta_{II}$ a po dosazení do (6)

$$(t_2)_{\text{oprav}} = t_2 + n^* \Delta_{II} = t_2 + (\tau'_2 - \tau_1) \Delta_{II} . \quad (8)$$

Příklad:

Topnou spirálou v elektrickém kalorimetru byla ohřívána lázeň a zaznamenávány teploty v závislosti na čase. Teplota lázně byla při experimentu měřena teploměrem s dělením na desetiny kelvinu, na kterém byly odhadovány i části dílků.

V tab. 1. je uveden praktický návod, jak zaznamenávat měřené hodnoty v celém průběhu kalorimetrického měření.

Na základě středních minutových poklesů Δ_I , Δ_{III} a příslušných středních teplot t_I a t_{III} byl vypočítán střední minutový pokles Δ_{II} v měřené oblasti podle vztahu (7).

$$\Delta_{II} = \Delta_I + \frac{\Delta_{III} - \Delta_I}{t_{III} - t_I} (t_{II} - t_I) = -0,05 + \frac{0,04 - (-0,05)}{29,48 - 10,22} (20,6 - 10,22) \cong -0,002 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$$

Opravená hodnota vzestupu teploty způsobená elektrickým ohřevem je pak podle (8)

$$(t_2)_{\text{oprav}} - t_1 = t_2 + n^* \Delta_{II} - t_1 = 29,7 + 21,5(-0,002) - 10,35 = 19,307 \text{ } ^\circ\text{C} .$$

Z tohoto výsledku je vidět, že oprava teploty na tepelné ztráty není výrazná v případě, kdy teplota okolí leží přibližně kolem středu intervalu II.

Z experimentálního i početního hlediska je výhodné volit střední teplotu v intervalu II rovnu teplotě okolí ϑ (což prakticky znamená vypnout topení o chvíli dříve, než kalorimetr dosáhne teploty $\vartheta + (\vartheta - t_1)$). V takovém případě je korekce na tepelné ztráty prakticky nulová, jak lze ukázat podle vztahu (7), kam dosadíme $t_{II} = \frac{t_{III} + t_I}{2}$.

$$\Delta_{II} = \Delta_I + \frac{\Delta_{III} - \Delta_I}{t_{III} - t_I} (t_{II} - t_I) = \Delta_I + \frac{\Delta_{III} - \Delta_I}{t_{III} - t_I} \frac{t_{III} - t_I}{2} = \Delta_I + \frac{\Delta_{III} - \Delta_I}{2} = \frac{\Delta_{III} + \Delta_I}{2} .$$

Bude-li $t_{III} \cong \vartheta$ je $\Delta_I \cong -\Delta_{III}$ a vychází, že $\Delta_{II} = \frac{\Delta_{III} + \Delta_I}{2} \approx 0$.

I		II a		II b		III a	
čas min	teplota °C	čas min	teplota °C	čas min	Teplota °C	čas min s	Teplota °C
0	10,1	5	10,35	25	29,52	26 0	29,7
1	10,15	6	11,2	26	29,7	30	29,7
2	10,2	7	12,25			27 0	29,67
3	10,25	8	13,3			30	29,63
4	10,3	9	14,3			28 0	29,6
5	10,35	10	15,3			30	29,58
						29 0	29,54
doba trvání: $\tau_1 - \tau_0 = 5 \text{ min}$ $t_I = \frac{\sum t_i}{6} = \frac{61,35}{6} =$ $= 10,22 \text{ °C}$ t_I je aritmetický průměr teplotních údajů čili teplota středu intervalu I, tzn. v čase $\tau = 2,5$ minuty $\Delta I = \frac{t_0 - t_1}{\tau_1 - \tau_0} =$ $= \frac{10,1 - 10,35}{5} =$ $= -0,05 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$		11 16,3 12 17,3 13 18,3 14 19,25 15 20,2 16 21,2 17 22,2 18 23,15 19 24,08 20 25 21 25,9 22 26,8 23 27,7 24 28,6 25 29,52			III b 29 29,54 30 29,50 31 29,47 32 29,42 33 29,38 34 29,34		
		počáteční teplota $t_1 = 10,35 \text{ °C}$ maximální teplota $t_2 = 29,7 \text{ °C}$ doba ohřevu $n = \tau_2 - \tau_1 = 20$ minut celková doba intervalu II $n^* = 21$ minut střední teplota celého intervalu II $t_{II} = \frac{451,90}{22} = 20,54 \text{ °C}$ (lze určit přibližně jako teplotu, odpovídající středu celého intervalu II)				doba trvání: $\tau_4 - \tau_3 = 5 \text{ min}$ $t_{III} = \frac{\sum t_i}{6} = \frac{176,6}{6} =$ $= 29,44 \text{ °C}$ t_{III} je aritmetický průměr teplotních údajů ve III b, čili teplota středu intervalu III b, $\Delta_{III} = \frac{t_3 - t_4}{\tau_4 - \tau_3} =$ $= \frac{29,54 - 29,34}{5} =$ $= 0,04 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	

Hodnoty měrných tepelných kapacit některých látek běžných v technické praxi při teplotě 20 °C jsou obsaženy v tab. 2. Tabulka 3 udává měrnou tepelnou kapacitu destilované vody v teplotním intervalu (0 – 100) °C při normálním tlaku 101,325 kPa.

Tabulka 2

Skupenství	Látka	Měrná tepelná kapacita c [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
Pevné	Cín	227
	Hliník	896
	Křemík	703
	Měď	393
	Mosaz	395
	Nikl	448
	Olovo	129
	Platina	133
	sklo jenské	779
	sklo křemenné	728
	stříbro	235
	wolfram	134
	zinek	385
	zlato	129
	železo	450
Kapalné	Anilin	2050
	Benzen	1730
	Etylalkohol	2430
	Glycerín	2390
	olej olivový	1970
	petrolej	2090
	rtuť	139
	toluen	1690

Tabulka 3

t [°C]	c [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	t [°C]	c [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	t [°C]	c [J·kg ⁻¹ ·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

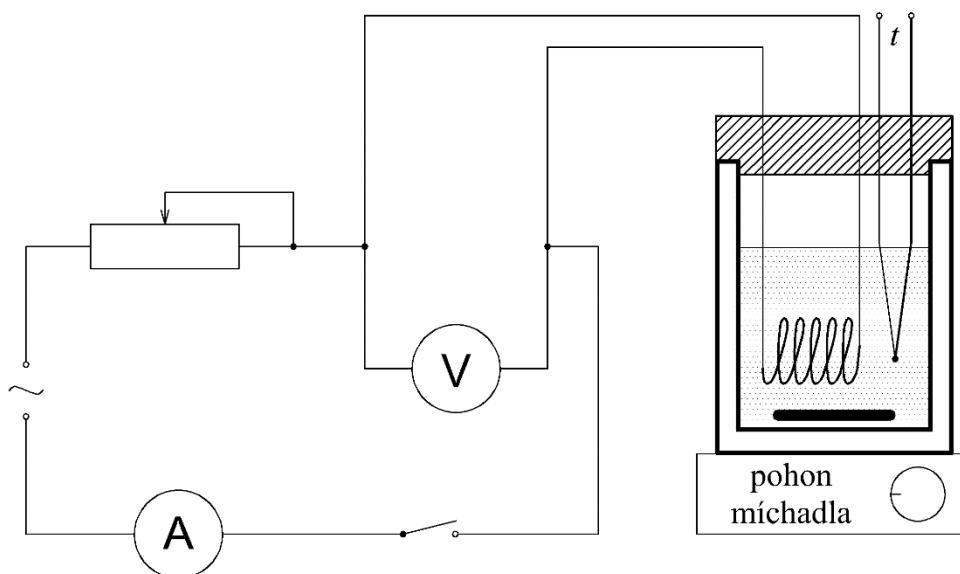
STANOVENÍ MĚRNÉ TEPELNÉ KAPACITY KAPALINY ELEKTRICKÝM KALORIMETREM

ÚLOHA č. 17

Způsob měření:

Schéma měření je na obr. 4. Teplo vyvinuté topnou spirálou elektrického kalorimetru při průchodu elektrického proudu o konstantním příkonu P po dobu τ je $Q = P\tau$. Teplem Q se zvýší teplota v kalorimetru naplněném kapalinou hmotnosti m neznámé měrné tepelné kapacity c z původní teploty t_1 na teplotu t_2 . Za předpokladu, že nedochází k žádným ztrátám tepla, je teplo Q dodané elektrickým ohřevem kalorimetru rovné teplu, které kalorimetr s kapalinou přijal, a platí kalorimetrická rovnice ve tvaru

$$Q = P\tau = (K_K + mc)(t_2 - t_1) . \quad (9)$$



Obr. 4

Pro měrnou tepelnou kapacitu zkoumané kapaliny můžeme psát

$$c = \frac{P\tau}{m(t_2 - t_1)} - \frac{K_K}{m} . \quad (10)$$

V případě, že bychom chtěli uplatnit tepelné ztráty po dobu n^* minut, použijeme pro opravu teploty t_2 vztah (8).

Připomínky k měření a vyhodnocení:

Měření elektrického příkonu topné spirály se provádí buď wattmetrem, nebo kombinací ampérmetr, voltmetr. Po naplnění kalorimetru vychlazenou kapalinou je třeba vyčkat dobu potřebnou k vyrovnání teploty kalorimetru, topného systému a míchačky s kapalinou. Po

vyrovnání teplot začněte sledovat teplotu lázně. Pozorování rozdělte do tří intervalů popsaných v teoretickém úvodu:

I – nárůst teploty po dobu 5 minut, kdy teplota kalorimetru s kapalinou je pod teplotou místnosti. Teplotu zapisujte v jednominutových intervalech. Pokud je teplota snímána teplotním čidlem připojeným přes měřicí kartu k počítači, probíhá automatická registrace naměřených dat a jejich zobrazení.

II – interval od zapnutí topení až po okamžik, kdy teplota kapaliny v kalorimetru dosáhne maximální hodnoty t_2 . Dobu ohřevu volte tak dlouhou, aby výchozí teplota t_1 a maximální teplota t_2 dosažená ohřevem byly položeny symetricky vzhledem k teplotě okolí. Tím dosáhnete minimalizace tepelných ztrát. Interval **II** zahrnuje i dobu, kdy je topení již vypnuto, ale teplota dále stoupá v důsledku setrvačnosti topného systému. Dobu trvání celého intervalu

II označíme n^* minut. Teplotu zapisujte v intervalech 30 sekund.

III – interval počítaný od okamžiku, kdy teplota v kalorimetru začne v důsledku tepelných ztrát do okolí klesat. Ze zaznamenaných údajů teploty v závislosti na čase lze stanovit podle vzorového příkladu v teoretickém úvodu střední minutový pokles Δ_{II} a určit opravenou teplotu t_2 .

Pokud je u této úlohy realizováno měření teploty teplotním čidlem s výstupem na počítač, probíhá záznam teploty v závislosti na čase automaticky.

Současně se sledováním a zapisováním teploty je třeba provádět kontrolu stálosti příkonu na wattmetru. Pro zjednodušení výpočtů udržujte příkon na konstantní hodnotě.

Tepelná kapacita kalorimetru je uvedena na kartě úlohy.

Nejistotu u_c určete jako nejistotu typu B (měření všech veličin se provádějí jen jednou) nepřímo měřené veličiny. Zdroji nejistot jsou: hmotnost, čas, příkon, počáteční a koncová teplota a tepelná kapacita kalorimetru.

$$u_{cB} = \sqrt{\left(\frac{\partial c}{\partial m}\right)^2 u_{mB}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial P}\right)^2 u_{PB}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial \tau}\right)^2 u_{\tau B}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial K_K}\right)^2 u_{KKB}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial t_1}\right)^2 u_{t_1B}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial t_2}\right)^2 u_{t_2B}^2}, \quad (11)$$

kde

$$\frac{\partial c}{\partial m} = -\frac{1}{m^2} \left(\frac{P\tau}{(t_2 - t_1)} - K_K \right)$$

$$\frac{\partial c}{\partial P} = \frac{\tau}{m(t_2 - t_1)}$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{P}{m(t_2 - t_1)}$$

$$\frac{\partial c}{\partial K_K} = -\frac{1}{m}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t_1} = \frac{P\tau}{m(t_2 - t_1)^2}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t_2} = -\frac{P\tau}{m(t_2 - t_1)^2}$$

Jestliže se vám vhodnou volbou doby ohřevu nepodařilo minimalizovat tepelné ztráty, uplatněte opravu teplotního intervalu $t_2 - t_1$ podle příkladu v teoretickém úvodu.