

Kalorimetrická měření

Experimentální určení tepelné kapacity kalorimetru

Smísíme-li v kalorimetru destilovanou vodu o hmotnosti m_1 a teplotě t_1 s vodou o hmotnosti m_2 a teplotě t_2 , ustálí se po určité době teplota uvnitř kalorimetru na výsledné hodnotě t . Pro $t_2 > t_1$ popisuje sdílení tepla kalorimetrická rovnice

$$(m_1c + K)(t - t_1) = m_2c(t_2 - t), \quad (1)$$

kde c je měrná tepelná kapacita destilované vody. Odtud pro tepelnou kapacitu K kalorimetru dostáváme

$$K = \frac{m_2c(t_2 - t)}{t - t_1} - m_1c. \quad (2)$$

Při experimentálním stanovení tepelné kapacity kalorimetru postupujeme tak, že nejprve zvážíme prázdnou vnitřní nádobu kalorimetru (m_k), poté ji naplníme asi do jedné třetiny studenou destilovanou vodou o teplotě t_1 a vážením určíme hmotnost m'_1 nádoby s vodou. Poté přilijeme do nádoby přibližně stejný objem vody o teplotě t_2 (alespoň 60°C), měřené těsně před nalitím do kalorimetru. Po změření výsledné teploty t určíme vážením hmotnost m'_2 . Hmotnost chladnější vody v kalorimetru je pak $m_1 = m'_1 - m_k$, hmotnost teplejší vody $m_2 = m'_2 - m'_1$. Tyto hodnoty dosadíme do (2) spolu s teplotami t_1 , t_2 a t a vypočteme tepelnou kapacitu kalorimetru K ($[K] = \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$).

Střední chybu veličiny K určíme jako chybu veličiny nepřímo měřené. Ze vztahu (2) vyplývá, že nepřímo měřená kapacita kalorimetru je funkcí pěti přímo měřených veličin $K = K(m_1, m_2, t_1, t_2, t)$ (c je tabulková hodnota, budeme ji považovat za konstantu). Chybu měření udává vztah

$$\bar{\Delta K} = \sqrt{\left(\frac{\partial K}{\partial m_1}\right)^2 |\bar{\Delta m_1}|^2 + \left(\frac{\partial K}{\partial m_2}\right)^2 |\bar{\Delta m_2}|^2 + \left(\frac{\partial K}{\partial t_1}\right)^2 |\bar{\Delta t_1}|^2 + \left(\frac{\partial K}{\partial t_2}\right)^2 |\bar{\Delta t_2}|^2 + \left(\frac{\partial K}{\partial t}\right)^2 |\bar{\Delta t}|^2}. \quad (3)$$

Po dosazení parciálních derivací

$$\frac{\partial f}{\partial m_1} = -c, \quad \frac{\partial f}{\partial m_2} = \frac{c(t_2 - t)}{t - t_1}, \quad \frac{\partial f}{\partial t_1} = \frac{m_2c(t_2 - t)}{(t - t_1)^2}, \quad \frac{\partial f}{\partial t_2} = \frac{m_2c}{t - t_1} \quad \text{a} \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{m_2c(t_1 - t_2)}{(t - t_1)^2}$$

do (3) a jednoduché úpravě obdržíme

$$\bar{\Delta K} = \frac{m_2c(t_2 - t)}{t - t_1} \sqrt{\left(\frac{t - t_1}{m_2(t_2 - t)} |\bar{\Delta m_1}|\right)^2 + \left(\frac{|\bar{\Delta m_2}|}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{|\bar{\Delta t_1}|}{t - t_1}\right)^2 + \left(\frac{|\bar{\Delta t_2}|}{t_2 - t}\right)^2 + \left(\frac{t_1 - t_2}{(t - t_1)(t_2 - t)}\right)^2 |\bar{\Delta t}|^2}.$$

Chyby měření teplot $\bar{\Delta t}_1$, $\bar{\Delta t}_2$ a $\bar{\Delta t}$ určíme podle použitého teploměru (polovina nejmenšího dílku stupnice) a střední chyby $\bar{\Delta m}_k$, $\bar{\Delta m}'_1$ a $\bar{\Delta m}'_2$ máme k dispozici ze zpracování výsledků měření hmotností metodou tří kyvů. Hmotnosti m_1 a m_2 byly vypočteny jako rozdíly $m_1 = m'_1 - m_k$ a $m_2 = m'_2 - m'_1$, jejich chyby $\bar{\Delta m}_1$ a $\bar{\Delta m}_2$ jsou proto dány výrazy

$$\bar{\Delta m}_1 = \sqrt{(\bar{\Delta m}'_1)^2 + (\bar{\Delta m}_k)^2} \quad \text{a} \quad \bar{\Delta m}_2 = \sqrt{(\bar{\Delta m}'_2)^2 + (\bar{\Delta m}'_1)^2}.$$

Oprava kalorimetrických měření

Tepelná izolace kalorimetru není natolik dokonalá, aby při déletrvajících měřeních nedocházelo k výměně tepla s okolím. Proto u kalorimetrických měření provádíme opravu na výměnu tepla s okolím – měření provádíme ve třech etapách.

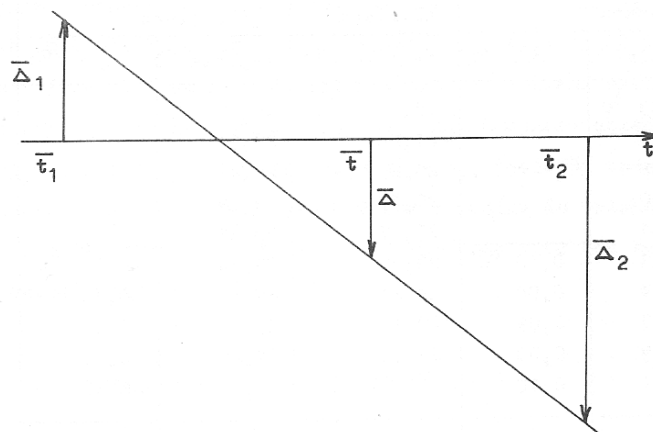
V I. etapě je v kalorimetru pouze voda, jejíž teplotu měříme a zapisujeme do předem připravené tabulky (Tabulka 1). Teplotu měříme po každé půlminutě, celkem desetkrát. Při posledním odečtení této etapy vložíme do kalorimetru zkoumané těleso známé teploty a poslední odečtenou teplotu I. etapy současně zapíšeme jako 1. teplotu II. etapy. Za stálého míchání pokračujeme v půlminutovém odečítání a zapisování teploty až do okamžiku, kdy změna teploty s časem přestane být ryze monotónní, tj. přestane růst (klesat). Poslední teplota II. etapy je tedy nejvyšší (nejnižší) dosaženou teplotou, její hodnotu zapíšeme jako 1. teplotu III. etapy a tu dokončíme devíti měřeními po každé následující půlminutě.

Tabulka 1: Příklad naměřených teplot ve třech etapách.

I. etapa		II. etapa	III. etapa	
teplota / °C	Δt / °C	teplota / °C	teplota / °C	Δt / °C
18,23		18,41	29,55	
18,26		21,04	29,51	
18,28		23,25	29,42	
18,30		25,33	29,39	
18,31		27,07	29,37	
18,33	0,10	28,39	29,34	-0,21
18,34	0,08	29,24	29,32	-0,19
18,37	0,09	29,47	29,30	-0,12
18,39	0,09	29,55	29,28	-0,11
18,41	0,10		29,25	-0,12
$\bar{t}_1 = 18,322$	$\bar{5\Delta}_1 = 0,092$ $\bar{\Delta}_1 = 0,018$	$\bar{t} = 25,75$	$\bar{t}_2 = 29,373$	$\bar{5\Delta}_2 = -0,15$ $\bar{\Delta}_2 = -0,03$

Příklad výsledků takového měření je uveden v Tabulce 1. Ve druhém a pátém sloupci tabulky, označeném Δt , jsou zapsány rozdíly teplot v kalorimetru po uplynutí 2,5 minuty měření, získáme je jako rozdíly teplot při 6. a 1. měření, 7. a 2. měření, 8. a 3. měření apod. Při zpracování naměřených výsledků určíme nejprve střední hodnoty teplot v jednotlivých etapách: \bar{t}_1 , \bar{t} , \bar{t}_2 a střední hodnoty teplotních rozdílů v I. a III. etapě: $\bar{\Delta}_1$ a $\bar{\Delta}_2$. Naším úkolem je nyní stanovit opravu Δ výsledné teploty v kalorimetru. Budeme-li ve shodě s teorií

předpokládat, že výměna tepla je úměrná okamžitému teplotnímu rozdílu kalorimetru a jeho okolí, lze opravu $\bar{\Delta}$ získat lineární interpolací (Obrázek 1).



Obrázek 1: K odvození interpolačního vztahu.

Pro výpočet $\bar{\Delta}$ plyne z obr. 1 interpolační vztah

$$\bar{\Delta} = \bar{\Delta}_1 + \frac{\bar{\Delta}_2 - \bar{\Delta}_1}{t_2 - t_1} (t - t_1), \quad (4)$$

kde $\bar{\Delta}$ je tedy průměrná změna teploty během každé půlminuty trvání II. etapy měření. Trvá-li II. etapa celkem k půlminut, získáme celkovou opravu Δ jako k -násobek $\bar{\Delta}$

$$\Delta = k\bar{\Delta}. \quad (5)$$

Tuto hodnotu je nutno odečíst od poslední hodnoty teploty naměřené ve II. etapě t_k . Korigovaná výsledná teplota v kalorimetru je tedy

$$t = t_k - \Delta. \quad (6)$$

Jako počáteční teplotu vody v kalorimetru bereme poslední teplotu naměřenou v I. etapě. Pro náš příklad je podle (4) $\bar{\Delta} = 0,018 + \frac{-0,03 - 0,018}{29,373 - 18,322} (25,75 - 18,322) = -0,014^\circ\text{C}$ a vzhledem k tomu, že II. etapa trvala celkem 8 půlminut, získáme celkovou opravu Δ podle (5) jako osminásobek $\bar{\Delta}$: $\Delta = 8\bar{\Delta} = 8(-0,014) = -0,112^\circ\text{C}$. Tuto hodnotu podle (6) odečteme od poslední hodnoty teploty naměřené ve II. etapě, opravená výsledná teplota v kalorimetru je tedy $t = 29,55 - (-0,112) = 29,66^\circ\text{C}$.