

# C4

## Wyznaczanie ciepła topnienia lodu.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie ciepła topnienia lodu metodą kalorymetryczną.

Zagadnienia do przygotowania:

- temperatura i energia wewnętrzna,
- ciepło, ciepło właściwe, ciepło topnienia,
- zmiany stanu skupienia materii i związane z tym ciepło przemiany,
- przepływ ciepła, pierwsza zasada termodynamiki,
- pomiar ciepła topnienia metodą kalorymetryczną.

### 1. Podstawowe pojęcia i definicje

#### Temperatura i energia wewnętrzna

Każdy makroskopowy ośrodek zbudowany jest z olbrzymiej ilości cząsteczek rzędu liczby Avogadro (ok.  $6 \times 10^{23}$ ). Nie istnieją oddziaływania będące w stanie utrzymać te cząstki w spoczynku, naturalnym jest więc, że wszystkie są w nieustannym ruchu. Energię zmagazynowaną w wewnętrznych stopniach swobody ośrodka (czyli związaną z ruchem i wzajemnym położeniem jego cząsteczek) nazywamy **energią wewnętrzną**. Do energii wewnętrznej **nie** wchodzi makroskopowa energia potencjalna i kinetyczna. Natomiast energia kinetyczna cząsteczek związana z ich chaotycznymi ruchami wewnątrz ośrodka jest częścią energii wewnętrznej. Miarą średniej energii kinetycznej cząsteczek tworzących ośrodek jest jego **temperatura**. Ponieważ minimalna energia kinetyczna wynosi zero, również minimum temperatury wynosi 0 K (-273°C), co odpowiada zatrzymaniu się wszystkich cząstek w ośrodku. W skład energii wewnętrznej wchodzi również energia potencjalna wzajemnych oddziaływań cząsteczek. Energia ta jest zależna od odległości między cząsteczkami oraz rodzaju ich oddziaływań, a więc pośrednio od stanu skupienia substancji. Dowodem na to, że energia kinetyczna cząsteczek nie stanowi całej energii wewnętrznej jest na przykład proces wrzenia wody. Wiemy, że temperatura wody w czasie wrzenia nie zmienia się, a jednocześnie musimy stale dostarczać energii żeby woda zmieniała się w parę wodną. Energia ta jest zużywana na pokonanie oddziaływań między cząsteczkami w wodzie i oddalenie ich od siebie. Analogicznie przebiega proces topnienia lodu.

#### Ciepło, ciepło właściwe, ciepło topnienia

Jeżeli zetkniemy ze sobą dwa ciała o różnych temperaturach, ich cząsteczki będą mogły zderzać się ze sobą na powierzchni zetknięcia, przekazując między sobą energię kinetyczną. W ten sposób jeden ośrodek będzie przekazywał drugiemu część swojej energii wewnętrznej. Zawsze ośrodek o wyższej temperaturze będzie przekazywał energię ciału o niższej temperaturze, nigdy odwrotnie. Energię przekazywaną w ten sposób – przez kontakt termiczny – nazywamy **cieplem**. Otrzymanie przez ciało ciepła najczęściej wiąże się ze zmianą jego temperatury (wyjątkiem są np. procesy zmiany stanu skupienia). Ilość ciepła potrzebna do ogrzania jednostkowej masy danej substancji o jeden K (lub o jeden °C) nazywamy **cieplem właściwym** tej substancji. Wynika z tego, że ilość ciepła  $Q$  potrzebna do ogrzania o  $\Delta T$  ciała o masie  $m$  wyraża się wzorem:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (1.1)$$

gdzie  $c$  jest ciepłem właściwym. Jednostką ciepła właściwego jest  $\left[\frac{J}{kg \cdot K}\right]$ .

W przypadku procesów zmiany stanu skupienia, otrzymanie przez ciało ciepła **nie** skutkuje zmianą temperatury, a przemianą części lub całości ciała z jednego stanu skupienia do drugiego. Ilość ciepła potrzebna do przemiany jednostkowej masy danej substancji z ciała stałego w ciecz nazywamy **ciepłem topnienia** tej substancji. Wynika z tego, że ilość ciepła  $Q$  potrzebna do roztopienia ciała stałego o masie  $m$  wyraża się wzorem:

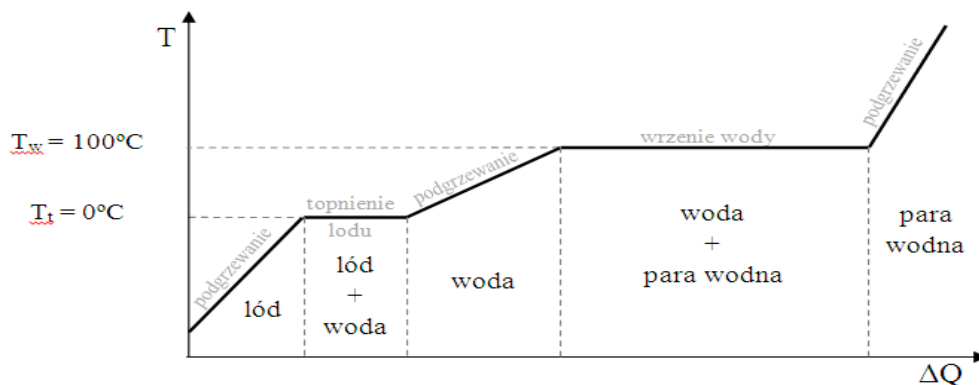
$$Q = q_t \cdot m \quad (1.2)$$

gdzie  $q_t$  jest ciepłem topnienia. Jednostką ciepła topnienia jest  $\left[\frac{J}{kg}\right]$ .

### Zmiany stanu skupienia materii i związane z tym ciepło przemiany

Na Ziemi materia występuje w trzech stanach skupienia: jako gazy, ciecze i ciała stałe. Różnice własności fizycznych tych trzech stanów wynikają z odmiennej budowy cząsteczkowej. W stanie gazowym cząsteczki są daleko od siebie i słabo ze sobą oddziałują. W cieczech wzajemne oddziaływania są dużo silniejsze, a odległości między cząsteczkami są dużo mniejsze. Dopiero w ciałach stałych odległości międzycząsteczkowe są na tyle małe, że duże wzajemne oddziaływania wiążą cząsteczki/atomy w konkretnych położeniach. Z tymi różnymi oddziaływaniami wiąże się energia potencjalna cząstek. Aby zmienić stan skupienia jakiejś substancji, np. stopić lód, trzeba dostarczyć tej substancji energię równą różnicy między energiami potencjalnymi jakie posiadają cząstki w początkowym stanie skupienia i w końcowym (np. w lodzie i w wodzie). Ze zmianą stanu skupienia wiąże się więc ciepło, które musi być dostarczone, aby dokonać przemiany fazowej (topnienie lodu), lub będzie wydzielane w wyniku przemiany (zamarzanie wody). W tym przypadku przepływ ciepła **nie** wiąże się ze zmianą temperatury. Z tego powodu ciepło przemiany jest często nazywane ciepłem utajonym. Po dostarczeniu ciepła do lodu znajdującego się w temperaturze topnienia cała otrzymana energia kinetyczna zostanie zużyta na rozrywanie wiązań pomiędzy cząsteczkami lodu, a więc na zwiększenie energii potencjalnej, a nie kinetycznej cząsteczek. Temperatura lodu pozostanie stała aż do całkowitej przemiany w ciecz.

Jeżeli całe ciało przejdzie w stan ciekły, to przy dalszym dostarczaniu ciepła temperatura znowu zaczyna wzrastać, aż do osiągnięcia temperatury wrzenia. Dalsze ogrzewanie cieczy nie zmienia jej temperatury, powodując tylko gwałtowne parowanie cieczy (proces wrzenia). Po zamianie całej cieczy w parę, przy dalszym dostarczaniu ciepła temperatura układu (składającego się już tylko z pary) zaczyna ponownie rosnąć. Przebieg zmian temperatury w procesie ogrzewania lodu, a potem wody i pary wodnej przedstawiony jest na Rys. 1.



Rys. 1: Krzywa ogrzewania substancji krystalicznej na przykładzie wody.

## Przepływ ciepła, pierwsza zasada termodynamiki

Z zasady zachowania energii wynikają prawa rządzące przekazywaniem ciepła. W układzie termicznie izolowanym od otoczenia ilość ciepła oddanego przez ciało jest równa ilości ciepła pobranego przez otaczające je ciała. Ilość ciepła pobranego przez ciało przy ogrzewaniu o  $\Delta T$  jest równa ilości ciepła oddanego przy chłodzeniu o  $\Delta T$ . Prawo zachowania energii w termodynamice, zwane **pierwszą zasadą termodynamiki**, możemy zapisać w formie równania:

$$\Delta U = W + Q \quad (1.3)$$

gdzie  $\Delta U$  jest zmianą energii wewnętrznej układu,  $W$  jest makroskopową pracą wykonaną nad układem, a  $Q$  ciepłem przekazany do układu. Inaczej mówiąc, cała energia wewnętrzna układu pochodzić musi z pracy wykonanej nad układem lub z ciepła przekazanego bezpośrednio do układu.

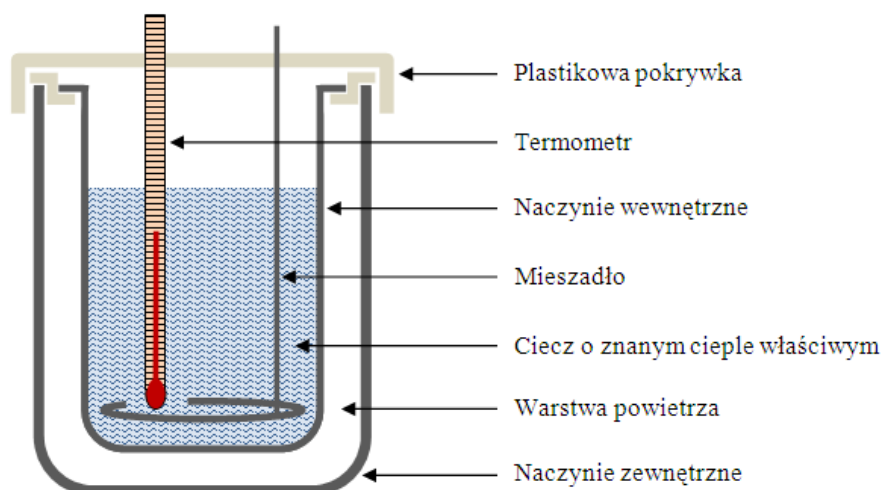
## Pomiar ciepła topnienia lodu metodą kalorymetryczną

Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki w układzie odizolowanym termicznie od otoczenia, na którym nie jest wykonywana żadna praca makroskopowa, całe ciepło oddane przez część układu musi zostać pobrane przez pozostałe części układu. Tak sformułowaną zasadę zachowania energii dla układu izolowanego nazywamy **bilansem cieplnym**.

W ogólnym przypadku bilans cieplny można zapisać następująco:

$$Q_{\text{oddane}} = Q_{\text{pobrane}} \quad (1.4)$$

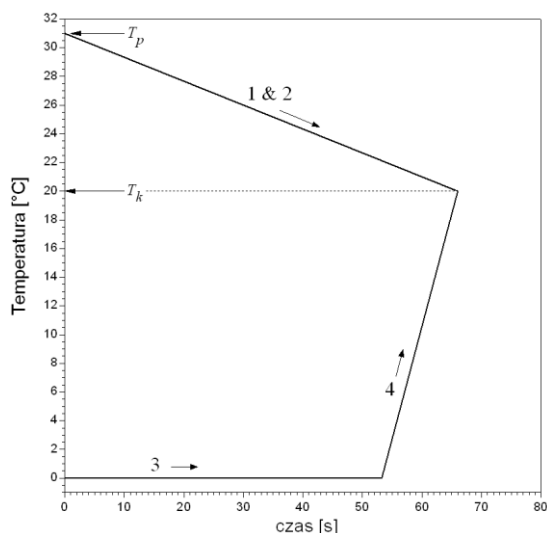
W oparciu o bilans cieplny dokonujemy pomiarów ciepła przy użyciu tzw. kalorymetru. Kalorymetr jest naczyniem zbudowanym w taki sposób, aby zminimalizować kontakt termiczny z otoczeniem. Zazwyczaj jest to termos lub naczynie w obudowie izolującej termicznie, wewnętrzne ścianki naczynia najczęściej są posrebrzane w celu wyeliminowania strat na skutek promieniowania cieplnego. Na Rys. 2 przedstawiono przykładowy schemat budowy kalorymetru.



Rys. 2: Schemat budowy kalorymetru.

Kalorymetr wypełniamy cieczą o znanym ciepłe właściwym – na przykład wodą. Jeśli w układzie zachodzą jakieś procesy związane z przepływem ciepła (np. do kalorymetru wrzucono pewną masę lodu o znanej temperaturze), to mierząc zmianę temperatury znanej masy wody w kalorymetrze możemy ustalić, ile otrzymała bądź oddała ciepła. Należy pamiętać, iż wewnętrzne naczynie kalorymetru i mieszadło również oddają lub pobierają ciepło. Ciepło właściwe kalorymetru

możemy wyznaczyć wykonując odpowiedni pomiar w oparciu o bilans cieplny lub założyć, że jest ono znane (używany w doświadczeniu kalorymetr jest wykonany z aluminium (glinu), którego ciepło właściwe można znaleźć w tablicach).



**Rys.3:** Zmiany temperatury w układzie pomiarowy m 1&2 – proces ochładzania naczynia wewnętrznego kalorymetru wraz z mieszadłem i wlaną wodą, 3 – topnienie lodu, 4 – ogrzewanie wody powstałej z roztopionego lodu. Ciepła oddane i przyjęte w procesach 1 do 4 oznaczono w tekście odpowiednio  $Q_{ok}$ ,  $Q_{ow}$ ,  $Q_{pl}$ ,  $Q_{pw}$

Jeżeli przygotujemy kalorymetr z wodą o znanej masie  $m_w$  w temperaturze  $T_p$  i wrzucimy do niego masę  $m_l$  topniejącego lodu (czyli w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ ), to w ciągu kilku minut lód roztopi się i ustali się temperatura końcowa  $T_k$ .

Procesy zachodzące w omawianym układzie ilustruje Rys. 3. W procesach 1&2 ciepło jest oddawane przez wodę (1), którą waliśmy do kalorymetru ( $Q_{ow} = c_w m_w |T_p - T_k|$ ) i naczynie wewnętrzne kalorymetru (2) wraz z mieszadłem ( $Q_{ok} = c_k m_k |T_p - T_k|$ ). Natomiast w procesach 3 i 4 ciepło jest pobierane przez topniejący lód ( $Q_{pl} = q_t m_l$ ) oraz wodę powstałą z roztopionego lodu ( $Q_{pw} = c_w m_l |T_k - 0^\circ\text{C}|$ ). Możemy napisać bilans cieplny według równania 1.4:

$$Q_{ow} + Q_{ok} = Q_{pl} + Q_{pw} \quad (1.5)$$

Ostatecznie równanie bilansu cieplnego można zapisać w postaci:

$$c_w m_w |T_k - T_p| + c_k m_k |T_k - T_p| = q_t m_l + c_w m_l |T_k - 0^\circ\text{C}|$$

Gdzie  $c_w$  i  $c_k$  to odpowiednio ciepło właściwe wody i kalorymetru, a  $q_t$  jest ciepłem topnienia lodu. Równanie (1.5) można przekształcić do postaci:

$$q_t = \frac{(m_w c_w + m_k c_k)(T_p - T_k)}{m_l} - c_w T_k \quad (1.6)$$

## 2. Przebieg pomiarów

Przed przystąpieniem do pomiarów należy sprawdzić, czy waga jest wypoziomowana, po czym uruchomić ją i sprawdzić, czy jest odpowiednio wytarowana. Po zważeniu naczynia wewnętrznego kalorymetru razem z mieszadłem należy wytarować wagę z ustawionym kalorymetrem, po czym nalać do kalorymetru odstanej wody i zanotować jej masę. Następnie należy złożyć kalorymetr, umieścić w nim termometr, ciągle mieszając wodę mieszadłem poczekać, aż temperatura się ustabilizuje i zanotować temperaturę początkową układu. Kilka przyniesionych z kostkarki kostek lodu o temperaturze  $0^\circ\text{C}$  należy dokładnie osuszyć bibułą i wrzucić do kalorymetru. Ciepło topnienia lodu jest bardzo duże ( $332 \cdot 10^3 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), więc wprowadzenie do kalorymetru lodu nawet z odrobiną wody na jego powierzchni daje duże błędy w bilansie cieplnym. Powoli poruszając mieszadłem w górę i w dół należy ciągle mieszać wodę w kalorymetrze i co 30 sekund zapisywać temperaturę w kalorymetrze. Po roztopieniu się

wszystkich kawałków lodu należy zapisać temperaturę końcową, jaka ustabilizuje się w kalorymetrze. Możliwe jest, że temperatura w kalorymetrze spadnie do pewnej wartości, po czym zacznie lekko wzrastać. Wtedy jako temperaturę końcową należy zanotować najniższą zarejestrowaną temperaturę. Po zapisaniu wszystkich w/w parametrów należy zważyć kalorymetr wraz z wodą i roztopionym lodem w celu wyznaczenia masy roztopionego lodu. Procedurę tę należy powtórzyć kilkakrotnie.

### 3. Wskazówki do opracowania wyników

W czasie eksperymentu bezpośrednio mierzymy temperaturę początkową  $T_p$  i końcową  $T_k$  wody oraz masy: kalorymetru  $m_k$ , wody  $m_w$  oraz kalorymetru z wodą i lodem  $m_{kwl}$ . Na tej podstawie możemy pośrednio wyznaczyć masę lodu  $m_l$ . Powyższe wielkości możemy zestawić w tabeli:

$i$	$m_k$ [g]	$m_w$ [g]	$T_p$ [°C]	$T_k$ [°C]	$m_{kwl}$ [g]	$m_l$ [g]	$q_t$ [ J ]	$\Delta q_t$ [ J ]
1								
2								
⋮								

Korzystając z równania 1.6 wyznaczamy ciepło topnienia lodu.

W obliczeniach przyjmujemy wartości tablicowe ciepła właściwego wody i kalorymetru (wykonanego z aluminium) równe odpowiednio  $c_w = 4190 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$  oraz  $c_{Al} = 900 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ . Zakładamy, że wartości te nie są obciążone niepewnością pomiarową.

Niepewność pojedynczego pomiaru wyznaczamy metodą różniczki zupełnej:

$$\Delta q_i = \left| \frac{\partial q_i}{\partial m_w} \right| \Delta m_w + \left| \frac{\partial q_i}{\partial m_k} \right| \Delta m_k + \left| \frac{\partial q_i}{\partial m_l} \right| \Delta m_l + \left| \frac{\partial q_i}{\partial T_p} \right| \Delta T_p + \left| \frac{\partial q_i}{\partial T_k} \right| \Delta T_k \quad (1.7)$$

gdzie „ $i$ ” oznacza numer kolejnego pomiaru, zaś  $\Delta m_w$ ,  $\Delta m_k$ ,  $\Delta m_l$ ,  $\Delta T_p$ ,  $\Delta T_k$  są niepewnościami pomiarowymi zmierzonych wielkości. Kolejne pochodne zapisane w powyższym wzorze wynoszą odpowiednio:

$$\frac{\partial q_i}{\partial m_w} = \frac{c_w \Delta T}{m_l}, \quad \frac{\partial q_i}{\partial m_k} = \frac{c_k \Delta T}{m_l}, \quad \frac{\partial q_i}{\partial m_l} = \frac{-(c_w m_w + c_k m_k) \Delta T}{m_l^2} \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial T_p} = \frac{c_w m_w + c_k m_k}{m_l}, \quad \frac{\partial q_i}{\partial T_k} = \frac{-c_w m_w + c_k m_k}{m_l} - c_w$$

gdzie  $\Delta T = T_p - T_k$ . Wyliczona w ten sposób niepewność pojedynczego pomiaru zdaje nam sprawę z niepewności pomiarowej wynikającej z dokładności użytych przyrządów i wybranej metody pomiaru. Należy zwrócić uwagę, który człon w sumie 1.7 wnosi największy wkład do niepewności pojedynczego pomiaru. W jaki sposób moglibyśmy przeprowadzić doświadczenie, aby zminimalizować jego wkład ?

Wartość oczekiwana ciepła topnienia lodu (wynik naszego eksperymentu) jest równa średniej arytmetycznej wartości  $q_i$  otrzymanych w wyniku poszczególnych pomiarów:

$$\bar{q}_t = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n q_i \quad (1.9)$$

W przypadku, gdy dysponujemy dużą liczbą pomiarów (np. 10 lub kilkanaście) niepewność statystyczną pomiarów wyznaczamy jako odchylenie standardowe średniej:

$$S_{\bar{q}_t} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (q_i - \bar{q}_t)^2} \quad (1.10)$$

gdzie:

$n$  – liczba pomiarów,

$q_i$  – wartość ciepła topnienia lodu wyznaczona w  $i$ - tym pomiarze,

$\bar{q}_t$  – wartość średnia ciepła topnienia lodu.

W przypadku małej liczby pomiarów niepewność wyznaczenia wartości średniej ciepła topnienia lodu obliczamy jako wartość maksymalną różnicy pomiędzy wartością średnią a wynikami uzyskanymi w pomiarach  $\Delta q_{\bar{t}} = \max |q_i - \bar{q}_t|$

Wyznaczone ciepło topnienia lodu możemy więc zapisać w postaci:

$$q_t = -\bar{q}_t \pm S_{\bar{q}_t} \pm \Delta q_{tmax} \quad (1.11)$$

Dla dużej liczby pomiarów, w przypadku gdy  $S_{\bar{q}_t} \geq \Delta q_i$  możemy zapisać, iż wynik jest obarczony niepewnością statystyczną:

$$q_t = \bar{q}_t \pm S_{\bar{q}_t} \quad (1.12)$$

podając dodatkowo informację o niepewności pojedynczego pomiaru  $\Delta q_i$ .

**Uwaga:** W obliczeniach nie uwzględniamy wartości  $q_i$  obarczonych błędem grubym, znacznie odbiegających od pozostałych wartości.