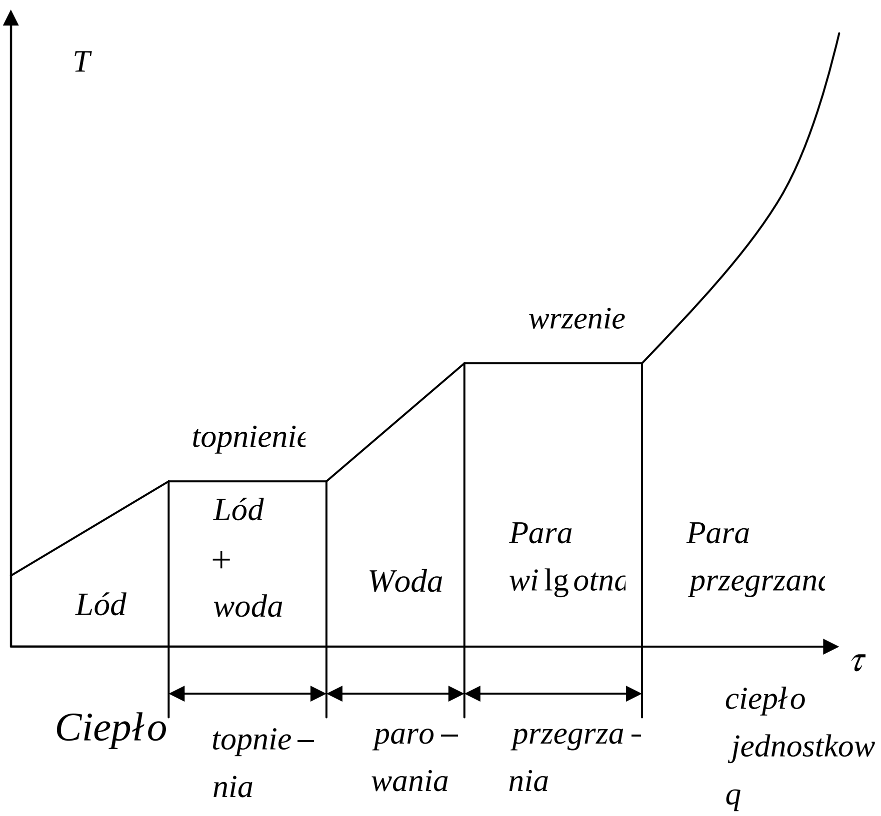
20. Wyznaczanie ciepła właściwego lodu c_{pL} i ciepła topnienia lodu L

I. Wprowadzenie

1. Ciepło właściwe lodu i ciepło topnienia lodu wyznaczymy metodą kalorymetryczną sporządzając odpowiedni bilans cieplny.

2. W bilansie cieplnym ujmujemy zjawiska przemiany fazowej wody krzepnięcie – topnienie rys.1.



Rys.1

Wykres zależności temperatury od czasu dla wody przechodzącej przemiany fazwe

Na wykresie przedstawiono obserwowalne zmiany temperatury wody na skutek doprowadzanego doń ciepła .
Płaskie odcinki wykresu oznaczają okresy przemian fazowych wody. Podczas przemiany fazowej temperatura jest **stała,** dopóki jedna faza w całości nie „przejdzie” w inną , tj. dopóki cały lód o masie **m** w temperaturze topnienia /krzepnięcia / nie zmieni się w wodę

o masie **m** o temperaturze krzepnięcia / topnienia/ lub w przypadku parowania - dopóki woda o masie **m** i temperaturze parowania/skraplania/ nie zmieni się w całości w parę nasyconą suchą o masie **m** i temperaturze parowania / skraplania/**.**

Uwaga!

- Para nasycona sucha to para o stopniu suchości x=1 oznacza stan przejściowy. W objętości zawartości pary nie ma frakcji ciekłej – „kropelek wody”. Całą objętość wypełnia tzw. para nasycona sucha.
- Jeśli tylko spróbujemy nieco obniżyć temperaturę , w objętości pojawią się kropelki wody.
- Mieszanina pary nasyconej suchej i cieczy nasyconej stanowi tzw. parę nasyconą mokrą. Parametry, które posiada odpowiednio ciecz nasycona, lub para nasycona sucha są do odczytania w tabeli „**parametry określające stan wody na linii granicznej x=0 lub x=1”.** Oznaczenia : indeks „prim” zarezerwowano dla cieczy nasyconej : i’, s’ lub indeks „bis” - dla pary nasyconej suchej np.: i'' , s''. Na wykresie i-s dla pary wodnej parametry te znajdują się odpowiednio na krzywej o stopniu suchości x=0 lub x=1 . Pomiędzy krzywymi x=0 i x=1 znajduje się obszar określający parametry pary mokrej , czyli zawierającej w sobie frakcję ciekłą i gazową.

3. Ważną rolę w ćwiczeniu odgrywa stosunkowo dokładny pomiar temperatury w tzw. stanie ustalonym /można przyjąć że temperatura po upływie tego czasu nie zmienia się w o więcej niż np. $\pm$ 0,25 K od temperatury ustalonej lub zadanej – wynika to głównie z dokładności odczytu temperatury / .

- W trakcie prowadzenia doświadczenia spotkamy się zawsze z temperaturą początkową oznaczaną jako $t_{p1,}$ $t_{p2\,;}$ temperaturą ustalona t_u identyczną dla czynników po tym jak wymienią się one ciepłem , temperaturą otoczenia $t_{o.}$

4. Wygodnie jest przed wykonaniem doświadczenia narysować wykres , na którym można wyodrębnić ciała oddające i pobierające ciepło.

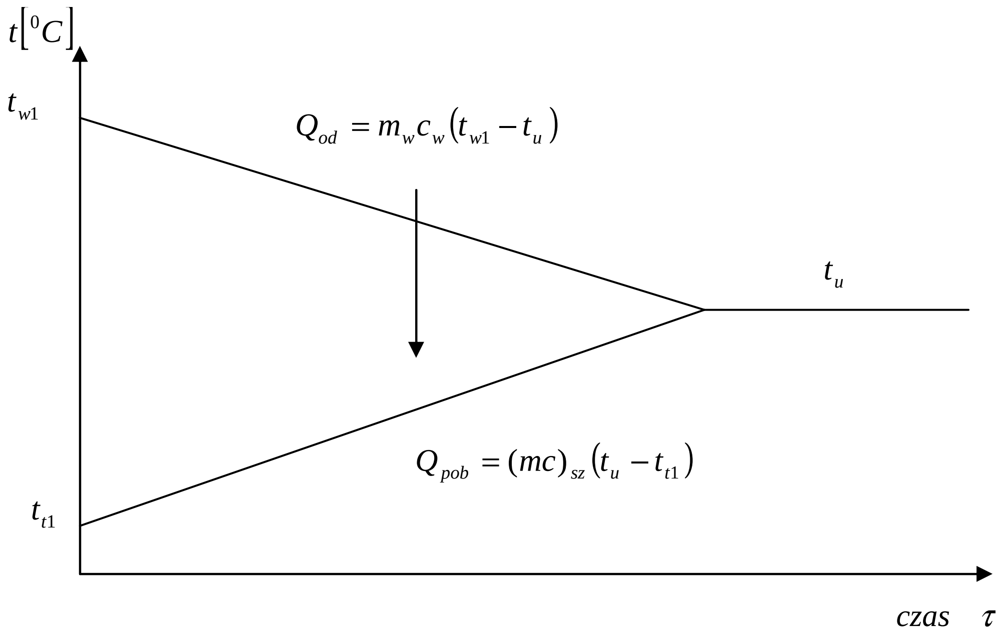
II. Przykłady na bilansowanie ciepła

a/ Określenia wartości $(mc)_{sz}$

Nalanie wody do termosu w celu jego „wygrzania” .

Do termosu o masie m_{sz} i cieple właściwym materiału z którego wykonano termos $c_{sz\,,}$ wlewamy określoną ilość wody o masie m_w i cieple właściwym $c_{w.}$
Określenie odpowiednich temperatur początkowych i temperatury ustalenia pozwoli na obliczeniu dla szkła iloczynu $m_{sz}c_{sz}=(mc)_{sz.}$ Jest to istotne ze względu na konieczność wykorzystania tej danej do obliczenia ciepła oddanego przez wkład termosu w zasadniczym ćwiczeniu.
Wprawdzie można szacować ilość tego ciepła określając „na oko” masę zanurzonego w wodzie szkła. Nie jest to jednak dokładne. Dodatkowo jeśli wkład termosu zamiast ze szkła-izolatora zostanie wykonany z metalu (termosy próżniowe) , to jest to niewykonalne. Ciepło „rozejdzie” się bowiem po całej masie wkładu.

Dane pomiarowe na które zwrócimy uwagę to temperatura początkowa wody gorącej wlewanej do termosu t_{w1}, temperatura otoczenia decydująca o temperaturze wkładu szklanego termosu $t_{t1}=t_o$ oraz temperatura po „wygrzaniu się termosu", czyli temperatura ustalona, której wartość zmierzymy po ok. 5 min. Wykres zmian temperatur obydwu czynników w czasie, który powinien ułatwić nam określenie strumieni ciepła wymienianych miedzy poszczególnymi częściami układu jest jak na rys.2.



Rys.2

Q_{od} ciepło oddane przez wodę

Q_{pob} ciepło pobrane przez termos podczas „wygrzewania" termosu.

t_{w1} temperatura początkowa wody

t_{t1} temperatura początkowa termosu

t_u temperatura ustalona

Zauważmy, że gdybyśmy chcieli dokładnie zapisać bilans cieplny przy wykorzystaniu umowy, że wartość ciepła pobieranego przez czynnik jest dodatnia (ciało zwiększa wtedy swoją temperaturę, entalpię i entropię), a wartość ciepła oddawanego przez czynnik jest ujemna (ciało zmniejsza swoją temperaturę i entropię) to :

$$Q_{pob} - Q_{od} - Q_{strat} = 0 \tag{1}$$

Co po uporządkowaniu daje

$$Q_{pob} = Q_{od} + Q_{strat} \tag{2}$$

Zakładamy , ze straty są niemierzalne (np. z braku możliwości pomiarowych lub tak małe, że można je pominąć). Równanie powyższe upraszcza się wtedy do postaci :

$$Q_{pob} = Q_{od} \,. \tag{3}$$

W naszym przypadku daje to: $Q_{od} = m_w c_w (t_{w1} - t_u) = Q_{pob} = (mc)_{sz} (t_u - t_{t1})$. (4)

Stąd łatwo określić , że : $(mc)_{sz} = \frac{m_w c_w (t_{w1} - t_u)}{(t_u - t_{t1})} = const$. (5)

Ostatnia wyliczona wartość $(mc)_{sz} = const$ podana w postaci liczbowej o wymiarze $\frac{J}{K}$ i jest stałą wdanych warunkach i dla danego wkładu termosu . Zostanie ona wykorzystana w dalszej części doświadczenia.

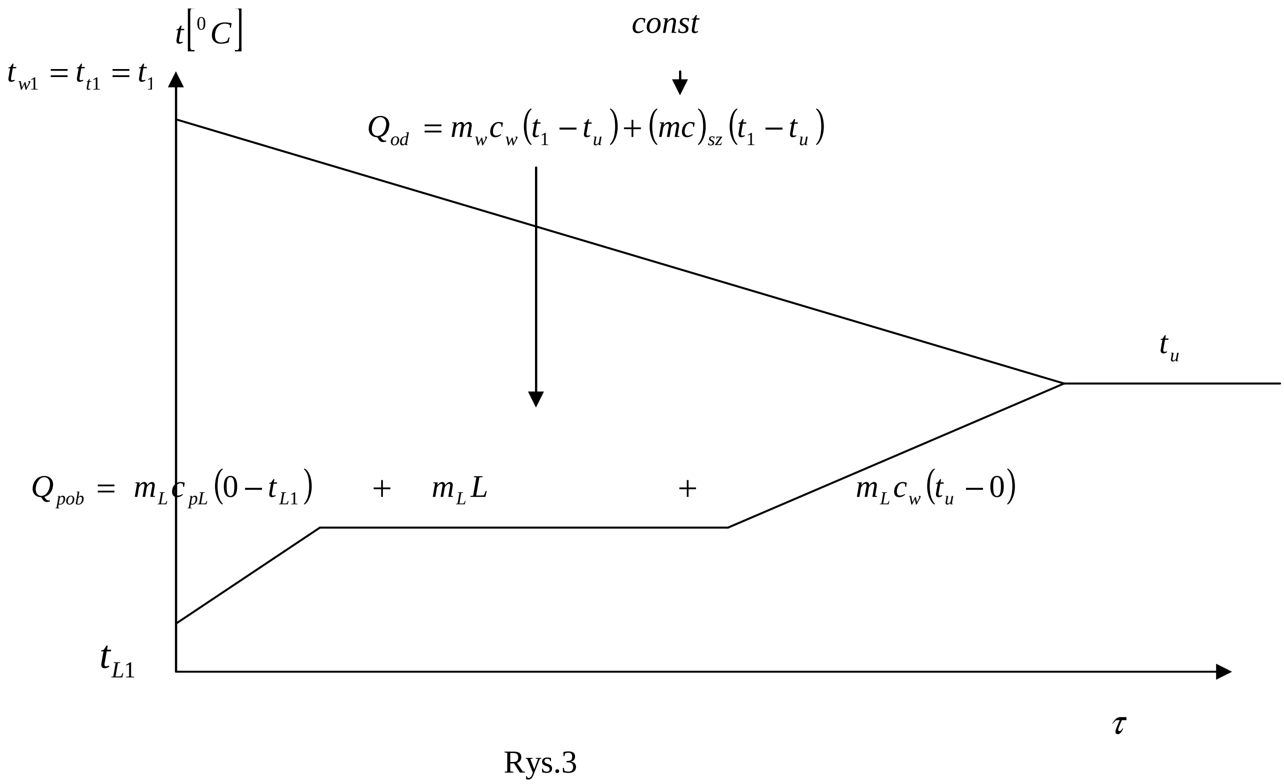
b/ Obliczenie ciepła właściwego lodu c_{pL} i ciepła topnienia lodu L .

Wrzucenie kostek lodu do wygrzanego termosu z wodą .

Przeprowadzamy analogiczne rozumowanie z tym , że teraz temperatura po wygrzaniu termosu jest temperaturą początkową zarówno wody w termosie, jak i samego termosu / termos ogrzał się ciepłem pobranym od wody w procesie opisanym w punkcie a/ . Temperatura ustalona jest temperaturą, którą otrzymamy po wrzuceniu lodu i odczekaniu co najmniej kilkunastu minut. Narysujmy wykres zmian temperatury w czasie dla poszczególnych ciał. Na wykresie można określić kierunek przepływu ciepła.
Równanie bilansowe jest zgodnie w postaci:

$$m_w c_w (t_1 - t_u) + (mc)_{sz} (t_1 - t_u) = m_L c_{pL} (0 - t_{Li}) + m_L L + m_L c_w (t_u - 0) \qquad \text{i=1,2} \qquad (6)$$

Ponieważ wielkościami szukanymi są dwie wielkości tj. ciepło właściwe lodu i ciepło topnienia, musimy mieć możliwość dwukrotnego wykonania ćwiczenia. Z otrzymanego układu dwóch równań z dwiema niewiadomymi : c_{pL} i L wyliczamy ich wartości. Rys.3.



Rys.3

t_1 temperatura początkowa termosu i wody

t_{L1} temperatura początkowa lodu

III. Opis doświadczenia

a) Określamy wartość $(mc)_{sz}$ termosów

1. Wodę podgrzewamy w czajniku elektrycznym od temperatury otoczenia do 70 ^{0}C (z uwagi na BHP), wlewamy ostrożnie do 2-ch menzurek z tworzywa sztucznego po 300 ml wody.
2. Mieszając menzurkami doprowadzamy do stanu ustalonej temperatury wody z menzurką, następnie mierzymy termometrem temperaturę wody.
3. Przygotowane na stanowisku pomiarowym 2-a termosy są w stanie ustalonym i ich temperaturą początkową jest temperatura otoczenia.
4. Wlewamy wodę z menzurek do termosów zakrywamy wieczkami i co jakiś czas poruszamy nimi ruchem obrotowym na stole celem szybszej wymiany ciepła pomiędzy wodą a szkłem termosu (czas ustalenia się temperatury około 15 min).
5. Odkrywamy wieczko i mierzymy temperaturę wody i szkła termosu.

b) Wyznaczamy ciepło właściwe lodu c_{pL} i ciepło topienia L

1. Do przygotowanych tak termosów wrzucamy po kostce lodu (m_L = 120 g), do termosu A kostka z zamrażarki, do termosu B kostka z zamrażalnika chłodziarki.
2. Przed wzięciem kostek notujemy ich temperaturę mierzoną czujnikami oporowymi Pt100, odczytując na omomierzu wielkość oporu czujnika w omach. Następnie z tabeli aproksymując wyznaczamy temperaturę w stopniach Celsjusza z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.
3. W czasie ustalania się temperatury końcowej, systematycznie poruszamy termosami ruchem obrotowym, po około 10 – 15 min w zależności od temperatury początkowej termosu otwieramy wieczko termosu i mierzymy termometrem termoparowym temperaturę końcową.
4. Następnie należy wylać wodę z termosów, wytrzeć je i pozostawić na stole nie zakryte.

IV. Rachunek błędów

1. Maksymalny błąd bezwzględny metody pomiarowej

Przypuśćmy , ze funkcja y jest funkcją jednej zmiennej , czyli $y = f(x)$. Jeśli chcielibyśmy określić wartość tej funkcji w punkcie (x+dx) to zaszłaby zależność : $y + dy = f(x + dx)$.

Prawą stronę ostatniego równania rozwijamy w szereg Taylora i otrzymujemy w ten sposób równanie : $y + dy = f(x) + dx * f^{'}(x) + \frac{(dx)^2}{2} f^{''}(x) + \frac{(dx)^3}{2*3} f^{'''}(x) + \frac{(dx)^4}{2*3*4} f^{IV}(x) + ...$

Z prawej strony równania zostawiamy jedynie pierwsze dwa człony , ponieważ następne składniki są tak małe , że można je pominąć. Z równania $y + dy = f(x) + dx * f^{'}(x)$ wynika ,

ze jeśli $y = f(x)$, to $dy = dx * f^{'}(x)$, co zgadza się z definicją pochodnej . Jeśli do ostatniego równania wprowadzi się zamiast dx, dy wielkości błędów pomiaru $\Delta x, \Delta y$ i skorzystamy z tego , że: $f^{'}(x) = \frac{dy}{dx}$
to otrzymamy wzór :

$$\Delta y = \Delta x * \frac{dy}{dx} \tag{7}$$

Wzór ostatni informuje nas o tym , że błąd bezwzględny pomiary wielkości y zależnej od jednej tylko zmiennej jest równy wielkości błędu tej zmiennej niezależnej pomnożonej przez pochodną zmiennej y względem x. Rozważania można uogólnić. Udowadnia się , że dla funkcji wielu zmiennych $y = f(x_1, x_2, ...)$ maksymalny błąd bezwzględny związany z zastosowaną metodą pomiarową wyniesie :

$$\Delta y = \pm\left[\left|\frac{\partial f}{\partial x_1} * \Delta x_1\right| + \left|\frac{\partial f}{\partial x_2} * \Delta x_2\right| + ...\right]. \tag{8}$$

2. Maksymalny błąd względny metody pomiarowej

Uwzględniając , że :

$$\frac{dy}{y} = dlnf(x) \cong \frac{\Delta y}{y} = \delta \tag{9}$$

$$\delta = \pm dlnF(x, u, w \dots) \tag{10}$$

Maksymalny błąd względny funkcji $y = \frac{axw}{z}$ oblicza się tak , że logarytmuje się obie strony równania. Wtedy :

$$\ln y = \ln a + \_\ln x + \ln w - \ln z$$

$$d\ln y = \frac{dy}{y} = \frac{dx}{x} + \frac{dw}{w} - \frac{dz}{z}$$

$$\delta = \frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta w}{w} + \frac{\Delta z}{z} \tag{11}$$

Sumując . Aby znaleźć maksymalny względny błąd pomiaru należy zróżniczkować logarytm naturalny funkcji, która przedstawia zależność wielkości badanej od parametrów wpływających na wielkość badaną.

3. Przykład

Ciepło właściwe ciał c zmierzone metodą kalorymetryczną , można wyznaczyć ze wzoru:

$$c = \frac{m_w\,(t_{pw} - t_u)}{m_c(t_u - t_{pc})} c_w \tag{12}$$

Gdzie: m_w -masa wody kalorymetrycznej, $t_u$temperatura końcowa wspólna dla całego układu, tzw. temperatura ustalona, t_{pw}-temperatura początkowa wody , m_c-masa badanego, t_{pc}temperatura początkowa ciała, c_w ciepło właściwe wody (J/(gK))

Przykładowe wartości danych doświadczalnych uwzględniające dokładności przyrządów które użyto w doświadczeniu dla badanego ciała jakim jest np. aluminium są następujące:

t_{pw}=(70 $\pm$ 0,02)C, t_{pc}=(18$\pm$ 0,02)C , m_c=(467$\pm$ 1)g, m_w =(300$\pm$ 1)g , t_u=(62$\pm$ 0,02)C

Uwaga!

Dokładność pomiarowa różnic pomiarów np. sumuje się :

$$\Delta(t_u - t_{pc}) = 0{,}02 + 0{,}02 = 0{,}04K$$

3.1 Procedura obliczania błędu bezwzględnego:

1. Znajdujemy pochodne cząstkowe różnice traktując jak zmienne :

$$\Delta c = \pm\left(\frac{(t_{pw}-t_u)}{m_c(t_u-t_{pc})}\Delta m_w + \frac{m_w}{m_c(t_u-t_{pc})}\Delta(t_{pw}-t_u) + \frac{m_w\,(t_{pw}-t_u)}{{m_c}^2(t_u-t_{pc})} + \frac{m_w\,(t_{pw}-t_u)}{m_c(t_u-t_{pc})^2}\Delta(t_u-t_{pc})\right) =$$
$$= \pm\left(\frac{8}{467*44}*1 + \frac{300}{467*44}*0{,}04 + \frac{300}{467*467*44}*1 + \frac{300*8}{467*44*44}*0{,}02\right) = \pm(0{,}0004 + 0{,}0006 + 0{,}00003 + 0{,}00005)$$
$$= \pm 0{,}0045\,J/(gK)$$

3.2 Procedura obliczenia błędu względnego :

1. Logarytmujemy wyrażenie :
$$lnc = ln(m_w) + \ln(t_{pw}-t_u) - \ln(m_c) - ln(t_u - t_{pc})$$
2. Różniczkujemy obie strony powyższego równania
3. Ze względu na to , ze interesuje nas błąd maksymalny , zastępujemy znaki odejmowania znakami dodawania
4. W miejsce różniczek wstawiamy znak przyrostu Δ, który tu jest dokładnością wykonania pomiaru.
5. Ostatecznie jest : $\delta_c = \pm\left[\frac{\Delta m_c}{m_c} + \frac{\Delta(t_{pw}-t_u)}{(t_{pw}-t_u)} + \frac{\Delta m_w}{m_w} + \frac{\Delta(t_u-t_{pc})}{(t_u-t_{pc})}\right] = \pm\left[\frac{1}{467} + \frac{0{,}04}{8} + \frac{1}{300} + \frac{0{,}04}{44}\right] = \pm[0{,}0021 + 0{,}005 + 0{,}0033 + 0{,}0009] = \pm 0{,}0113 = \pm 1{,}13\%$

Proszę zauważyć , że w zależności od wartości poszczególnych wielkości błędy względne mogą osiągać stosunkowo duże wartości. Przykład ten powinien uwrażliwić na sposób dokonywania pomiaru temperatury . W tym wypadku jest on stosunkowo największy dla $\frac{\Delta(t_{pw}-t_u)}{(t_{pw}-t_u)}$ i wynosi 0,5%.

V. Opracowanie wyników

1. Sporządzić wykres $t = f(\tau)$ dla ciał biorących udział w procesie.
2. Sporządzić bilans cieplny dla w celu wyznaczenia stałej $(mc)_{sz}$ dla obu termosów
3. Obliczyć wartość ciepła właściwego lodu i ciepła topnienia lodu
4. podstawie sporządzonego bilansu cieplnego odpowiednio: c_{pL} i L (Rozwiązujemy układ równań z dwiema niewiadomymi (ciepło właściwe i ciepło topnienia lodu) dla dwóch wartości temperatury lodu).
5. Obliczyć błąd względny i błąd maksymalny metody pomiaru dla wyznaczonych tą metodą wielkości.

VI. Pytania

1. Co to jest bilans cieplny i jak się go sporządza?
2. Czy pęcherzyki powietrza zawarte w lodzie wpływają istotnie na uzyskany wynik?
3. Co to jest ciepło topnienia i zamarzania lodu?
4. Narysuj i objaśnij wykres T-p przemian fazowych dla wody?
5. Co to jest punkt potrójny i krytyczny dla wody , podaj ich parametry?
6. Czy temperatura krzepnięcia i topnienia są takie same , jeśli tak to dlaczego, co to jest równowaga dynamiczna?
7. Czy objętości właściwe lodu i wody są takie same, jakie mogą być przypadki szczególne?