

Ćwiczenie nr 31

**WYZNACZANIE CIEPŁA WŁAŚCIWEGO CIAŁ STAŁYCH
ZMODYFIKOWANĄ METODĄ NERNSTA**

I. WSTĘP

1. Ciepło właściwe

Ciepło właściwe substancji oznaczane w literaturze przedmiotu jako c , jest ważnym parametrem materiałowym, o dużym znaczeniu praktycznym i poznawczym. Dzięki znajomości wartości c , technicy mogą obliczyć, np. ile energii trzeba zużyć, aby podnieść temperaturę kawałka stali tak by go zahartować. Znaczenie poznawcze polega na tym, że pomiar c dostarcza informacji o mechanizmach absorpcji ciepła przez dane ciało w określonym przedziale temperatur.

Ciepło właściwe jest miarą ilości ciepła potrzebnego do ogrzania jednostki masy ciała (np. 1 kg) o 1°C . Jest ono zdefiniowane wzorem:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT} \quad (1)$$

gdzie δQ jest ilością ciepła, pobraną przez ciało, m , masą ciała, dT przyrostem jego temperatury, który nastąpił w wyniku pobrania przez ciało ciepła δQ . Wartości ciepła właściwego substancji są różne dla różnych jej faz skupienia. Tak np. ciepło właściwe wody w pobliżu 0°C wynosi ok. $4.2 \times 10^3 \text{ J/kg K}$, a lodu $2.04 \times 10^3 \text{ J/kg K}$, to jest ponad dwa razy mniej. Ponadto, ciepło właściwe substancji na ogół zależy od temperatury, szczególnie w obszarze niskich temperatur.

Aby móc porównać właściwości cieplne różnych ciał ale zawierających taką samą liczbę molekuł, wprowadza się wielkość zwaną ciepłem molowym C_m :

$$C_m = \frac{\delta Q}{n dT} = \mu c \quad (2)$$

gdzie n jest liczbą moli¹, a μ jest masą 1 mola badanej substancji.

Doświadczalnie stwierdzono (prawo Dulonga i Petita), że ciepła molowe pierwiastków znajdujących się w fazie stałej, zmierzone w dostatecznie wysokich temperaturach nie zależą od temperatury i są prawie jednakowe dla różnych substancji. Wynoszą one ok. $25 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ (dzieli na mol kelwin). Prawo Dulonga i Petita znalazło uzasadnienie na gruncie klasycznej teorii molekularno - kinetycznej. Założono, że kryształ zawierający N atomów stanowi układ N oscylatorów harmonicznym drgających w kierunkach trzech osi x, y, z , a całkowita energia kryształu (suma energii kinetycznej i potencjalnej) jest równa $E = 3Nk_B T$, gdzie k_B jest tzw. stałą Boltzmana, występującą w wielu równaniach termodynamiki.

Badania ciepła właściwego przeprowadzone w niskich temperaturach, zwłaszcza w pobliżu 0 K , przyniosły zaskakujące wyniki. Poniżej pewnej temperatury, charakterystycznej dla danego kryształu zwanej temperaturą Debye'a, ciepło molowe przy obniżaniu temperatury maleje, dążąc do zera w temperaturze zera bezwzględnego. Tego klasyczna teoria nie przewidywała. Przybliżone wytłumaczenie zjawiska znalazł A. Einstein, a dokładną teorię opracował P. Debye. Obaj oparli się na założeniach mechaniki kwantowej przyjmując, że energie drgań atomów w sieci krystalicznej mogą przybierać jedynie wartości dyskretne (skwantowane), a nie dowolne, jak w teorii klasycznej. Badania ciepła właściwego ciał stałych w niskich temperaturach dostarczyły wielu informacji o naturze drgań atomów w kryształach.

¹ (Molem nazywamy taką ilość substancji, której masa wyrażona w gramach jest liczbowo równa względnej masie cząsteczkowej tj. stosunkowi masy jednej cząsteczki danej substancji do masy $1/12$ atomu węgla ^{12}C . Jednostką masy molowej jest g/mol lub kg/mol. Jeden mol, niezależnie od rodzaju substancji zawiera taką samą liczbę cząsteczek $N = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, nazywamy ją liczbą Avogadro..

2. Metoda wyznaczania ciepła właściwego

Dawniej najczęściej stosowaną metodą pomiaru ciepła właściwego była znana ze szkoły metoda kalorymetryczna. Jest to metoda mało dokładna, a jej podstawową wadą jest to, że umożliwia wyznaczenie jedynie średniej wartości ciepła właściwego w dość szerokim przedziale temperatur. Nie pozwala ona stwierdzić czy, lub jak, ciepło właściwe zależy od temperatury. Lepszą metodę opracował Nernst. Próbką badanego materiału ma postać wydrążonego cylindra (patrz Rys. 2 w części eksperymentalnej). Wewnątrz cylindra umieszczono mały grzejnik elektryczny, o małej masie i tak małej pojemności cieplnej, że można zaniedbać straty ciepła na jego ogrzanie. Do cylindra przyspawano też małą termoparę, przy pomocy której można mierzyć zmiany temperatury cylindra w czasie przepływu prądu elektrycznego przez grzejnik. Badaną próbkę umieszczono w osłonie adiabatycznej. Jeżeli założymy, że nie ma strat ciepła do otoczenia, to ciepło dostarczone przez grzejnik spowoduje liniowy przyrost temperatury próbki w trakcie grzania. Korzystając z bilansu mocy dostarczonej przez grzejnik i mocy pobranej przez próbkę, możemy napisać:

$$P = U \cdot I = \frac{\delta Q_p}{dt} = mc \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

gdzie U - napięcie zasilania grzejnika, I - natężenie prądu płynącego przez grzejnik, δQ_p - ciepło pobrane przez próbkę w czasie dt , m - masa próbki, c -ciepło właściwe, $\frac{dT}{dt}$ -szybkość przyrostu temperatury. Stąd możemy obliczyć c

$$c = \frac{U \cdot I}{m \frac{dT}{dt}} \quad (4)$$

Okazuje się, że trudno jest uniknąć strat ciepła do otoczenia. Nawet najlepsze izolatory cieplne nie zapewniają idealnej osłony adiabatycznej. Dlatego można zmodyfikować metodę Nernsta i uwzględnić straty. Zakładamy, że część mocy dostarczonej przez grzejnik powoduje przyrost temperatury próbki, a druga część jest przekazywana do otoczenia. Wtedy bilans mocy będzie miał postać:

$$P = U \cdot I = \frac{\delta Q_p}{dt} + \frac{\delta Q_s}{dt} \quad (5)$$

gdzie $\frac{\delta Q_s}{dt}$ jest szybkością przekazywania ciepła do otoczenia (szybkością strat ciepła). Tę wielkość możemy wyznaczyć wykorzystując fakt, że po wyłączeniu zasilania grzejnika temperatura próbki będzie się obniżać, właśnie wskutek strat ciepła. A ponieważ szybkość przekazywania ciepła przez ciało zależy od jego temperatury i od temperatury otoczenia, to możemy założyć, że przy określonej temperaturze, straty ciepła są takie same zarówno podczas grzania, jak i podczas chłodzenia. Dlatego możemy napisać:

$$\frac{\delta Q_s}{dt} = mc \left| \frac{dT}{dt} \right| \quad (6)$$

W tym wzorze $\frac{dT}{dt}$ jest szybkością obniżania się temperatury w czasie chłodzenia. Znak wartości

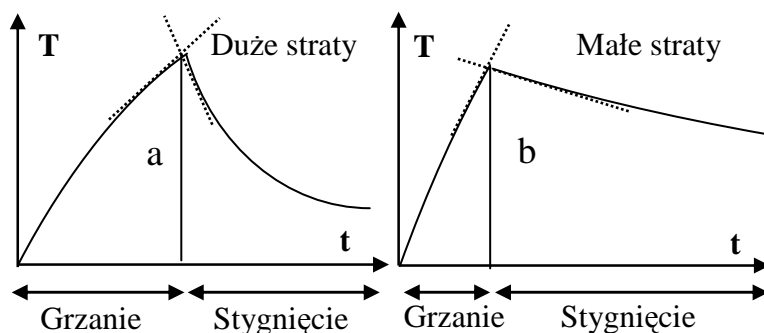
bezwzględnej „ $\left| \right|$ ” we wzorze (6) wyraża fakt, że $\frac{\delta Q_s}{dt}$ musi mieć ten sam znak, co $\frac{\delta Q_p}{dt}$. Ostatecznie mamy:

$$U \cdot I = mc \frac{dT}{dt} + mc \left| \frac{dT}{dt} \right| \quad (7)$$

czyli

$$c = \frac{U \cdot I}{m \left(\frac{dT}{dt} + \left| \frac{dT}{dt} \right| \right)} \quad (8)$$

Na skutek strat ciepła do otoczenia wartość temperatury próbki T , nie zwiększa się w czasie grzania proporcjonalnie do czasu t (czyli wg zależności typu $T = \alpha t$), ale sposób wykładniczy (krzywa typu $T = T_0 [1 - \exp(-\beta_1 t)]$). Po wyłączeniu grzejnika temperatura próbki maleje także wykładniczo (krzywa typu $T = T_{\max} \cdot \exp(-\beta_2 t)$). Jeżeli straty ciepła są niewielkie, to przy małej różnicy temperatur krzywe grzania i stygnięcia, niewiele odbiegają od linii prostych. Pokazano to na Rys. 1. Tak się dzieje w tym ćwiczeniu i dlatego łatwo narysować styczne, nawet w pobliżu temperatury maksymalnej.

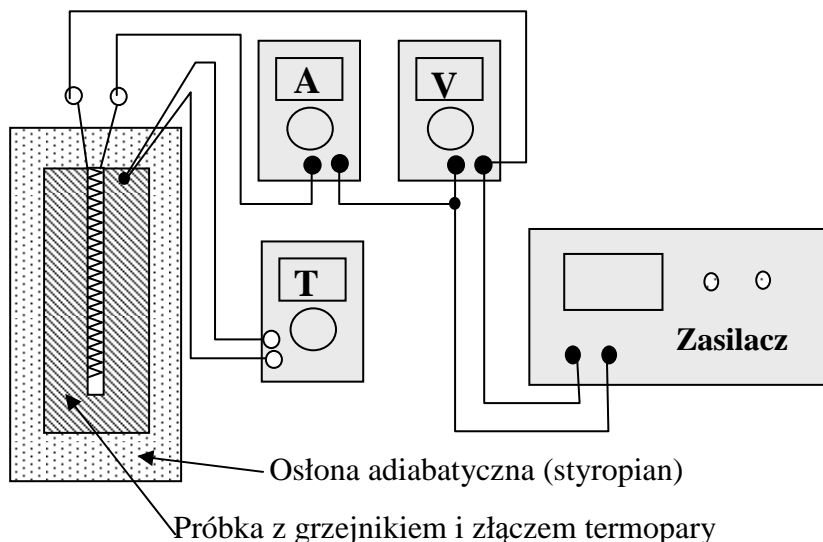


Rys. 1 Zmiany czasowe temperatury podczas grzania i stygnięcia próbki, przy dużych (a) i małych (b) stratach ciepła do otoczenia.

Wartości $\frac{dT}{dt}$ i $\left| \frac{dT}{dt} \right|$ potrzebne do podstawienia do wzoru (8) wyznacza się z nachylenia stycznych do krzywych, zaznaczonych na Rys. 1. liniami przerywanymi.

II. OPIS EKSPERYMENTU

Schemat aparatury pomiarowej pokazano na Rys. 2.



Rys. 2 Schemat aparatury do pomiaru ciepła właściwego

W pojemniku wyłożonym styropianem umieszczono 4 próbki wykonane odpowiednio z miedzi, mosiądzu, aluminium i grafitu. Mają one takie same rozmiary, a ich masy wynoszą odpowiednio: $m_{\text{Cu}} = 0.157$ kg, $m_{\text{mos.}} = 0.148$ kg, $m_{\text{Al.}} = 0.051$ kg, $m_{\text{C}} = 0.031$ kg. Masy i ciepło właściwe grzejników elektrycznych i termopar zanedbujemy. Każda próbka ma wyprowadzone niezależne od innych próbki przewody do grzejnika i od termopary. Przy badaniu kolejnych próbek należy przełączyć odpowiednie przewody.

III. POMIARY

Przed pomiarem ustawiamy wartość napięcia wyjściowego zasilacza na 7 V, a zasilacz wyłączamy. Następnie łączymy próbkę grafitową z zasilaczem i miernikami, według Rys. 2. Włączamy ponownie zasilacz i co 30 s odczytujemy i notujemy w tabeli wartości temperatury, napięcia i natężenia prądu. Gdy temperatura podniesie się o ok. 10°C , wyłączamy grzejnik i kontynuujemy pomiary zmian temperatury podczas ochładzania się próbki, aż obniży się, co najmniej o 3°C . Następnie wykonujemy analogiczne pomiary dla drugiej próbki, wskazanej przez prowadzącego.

IV. OPRACOWANIE WYNIKÓW POMIARÓW

Sporządzić wykresy zależności temperatury próbki T od czasu t , dla obu próbek: na osi odciętych odłożyć czas, a na osi rzędnych temperaturę T . Narysować styczne do krzywych zarówno w przedziale rosnących wartości T , jak i malejących, w sposób pokazany na Rys. 1. Przyjmując, że obie styczne można opisać równaniami prostej typu $Y(g) = A(g) + B(g) \times X$ (dla procesu ogrzewania próbki), oraz $Y(ch) = A(ch) - B(ch) \times X$ (straty wskutek chłodzenia próbki), wyznaczyć współczynniki kierunkowe obu prostych, czyli wartości $B(g)$, oraz $B(ch)$. Parametry obu prostych jak i niepewności ich wyznaczenia określić metodą prostej regresji (patrz: Instrukcja ONP, rozdz. 4.1.1). Na podstawie znanych wartości napięcia i natężenia prądu, obliczyć średnią moc dostarczaną do próbki. Obliczyć wartość ciepła właściwego w pobliżu

temperatury maksymalnej korzystając ze wzoru $c = \frac{U \cdot I}{m \left(\frac{dT}{dt} + \left| \frac{dT}{dt} \right| \right)}$, gdzie $\frac{dT}{dt}$ jest szybkością grzania próbki,

a $\left| \frac{dT}{dt} \right|$ szybkością jej chłodzenia. (...) Obliczyć ciepło molowe badanej próbki korzystając ze wzoru $C_m = \mu c$, gdzie μ jest masą molową. Podobne obliczenia wykonać dla drugiej próbki. Otrzymane wyniki porównać z wartościami wynikającymi z prawa Dulonga i Petita. Wskazać na możliwe przyczyny różnic pomiędzy uzyskanymi wynikami, a danymi literaturowymi (z tablic fizycznych). Obliczyć, jaką wartość ciepła właściwego otrzymalibyśmy, gdyby nie uwzględnić strat na chłodzenie próbki, (gdzie $\left| \frac{dT}{dt} \right| = 0$).

Rachunek niepewności obliczonej wartości ciepła właściwego c oraz ciepła molowego C_m opieramy na niepewności maksymalnej. Najpierw obliczamy niepewności maksymalne Δx_k wszystkich wielkości mierzonych bezpośrednio (patrz: Instrukcja ONP, rozdz. 4.2.) a następnie obliczamy niepewności maksymalne Δc oraz ΔC_m korzystając z prawa przenoszenia niepewności maksymalnych (patrz: Instrukcja ONP, wzór nr 18).

V. LITERATURA

- [1]. I. W. Sawieliew, Kurs Fizyki, Tom I, PWN Warszawa 1989, str. 314 i nast.
- [2]. S. Szczeniowski, Fizyka Doświadczalna, PWN Warszawa, 1976.
- [3]. H. Szydłowski, Pracownia fizyczna, PWN Warszawa 1999, str. 68

VI. ZAGADNIENIA DO KOLOKWIUM

Ciepło właściwe. Ciepło molowe.

Zasada ekwipartycji energii. Prawo Dulonga – Petita; ciepło Joule’a – Lenza.

Metody wyznaczania ciepła właściwego; opis metody Nernsta.