

Nazwisko .....

Data .....

Nr na liście .....

Imię .....

Wydział .....

Dzień tyg. ....

Godzina .....

## Ćwiczenie 424

## Wyznaczanie ciepła topnienia lodu

Numer pomiaru			I	II	III
Masa kalorymetru z mieszadłem	$m_k$	[kg]			
Ciepło właściwe kalorymetru	$c_k$	[J/(kg·K)]		900	
Ciepło właściwe wody	$c_w$	[J/(kg·K)]		4190	
Masa kalorymetru z wodą	$m_1$	[kg]			
Masa wody w kalorymetrze	$m_w$	[kg]			
Temp. początkowa wody i kalorymetru	$t_0$	[°C]			
Temperatura końcowa układu	$t_k$	[°C]			
Masa kalorymetru z wodą i lodem	$m_2$	[kg]			
Masa stopionego lodu	$m_l$	[kg]			
Ciepło topnienia lodu	$l$	[J/kg]			
Średnie ciepło topnienia lodu	$\bar{l}$	[J/kg]			
Wartość tabl. ciepła topnienia lodu	$l_{tab}$	[J/kg]		$3,32 \cdot 10^5$	
Błąd bezwzględny wzgl. wartości tabl.	$\Delta l_{tab}$	[J/kg]			
Błąd względny wzgl. wartości tabl.	$\frac{\Delta l_{tab}}{l_{tab}}$	[%]			
Zmiana entropii układu	$\Delta S$	[J/K]			

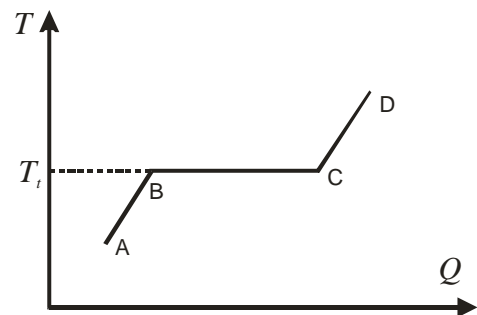
## Ćwiczenie 424. Wyznaczanie ciepła topnienia lodu

### Wprowadzenie

Topnienie jest przemianą fazową polegającą na przejściu ciała stałego w ciecz. Topnienie jest, zatem, związane ze zmianą stanu skupienia substancji. Procesem odwrotnym do topnienia jest *krzepnięcie*. Topnienie ciał krystalicznych zachodzi zawsze w określonej temperaturze, zwanej *temperaturą topnienia*, i równej temperaturze krzepnięcia. Temperatura topnienia zależy od ciśnienia. Dla większości ciał, które po stopieniu się mają większą objętość niż w stanie stałym, ze wzrostem ciśnienia wzrasta temperatura topnienia. W przypadku ciał, które zmniejszają swoją objętość podczas topnienia (np. lód) wzrost ciśnienia obniża temperaturę topnienia. Jednak, aby obniżyć temperaturę topnienia lodu od  $0^{\circ}\text{C}$  przy normalnym ciśnieniu atmosferycznym do  $-1^{\circ}\text{C}$  potrzebne jest ciśnienie około 135 razy większe od atmosferycznego.

Ciało stałe o budowie krystalicznej ma poszczególne atomy uporządkowane tak, że tworzą one określoną sieć przestrzenną. Ogrzewanie kryształu powoduje wzrost prędkości drgań atomów uwięzionych w węzłach sieci, co oznacza wzrost temperatury ciała. Zatem dostarczaniu ciepła towarzyszy wzrost temperatury ogrzewanego ciała.

Na rys. 1, na osi „x” zaznaczono ilość dostarczonego ciepła, a na osi „y” temperaturę. Odcinkowi AB wykresu odpowiada wzrost temperatury, zależny od ilości dostarczonego ciepła. Przechodząc punkt B, nadal dodajemy ciepła, kryształ je pochłania, a temperatura nie rośnie (odcinek BC). Dzieje się tak dlatego, że w punkcie B kryształ osiągnął temperaturę topnienia  $T_i$  i od tego momentu dostarczana energia przyczynia się do rozrywania wiązań pomiędzy atomami sieci krystalicznej. Im więcej ciepła tym więcej zerwanych wiązań.



Rys. 1. Zmiana temperatury ciała krystalicznego podczas ogrzewania

Atomy uwolnione z sieci nie zwiększają swojej energii kinetycznej, więc temperatura pozostaje bez zmian — uśredniona energia kinetyczna poszczególnych cząsteczek pozostaje stała. Tak będzie się działo dopóki nie zostaną zerwane węzły sieci. Na prawo od punktu C wszystkie cząsteczki ciała tworzą już ciecz; mówimy, że kryształ uległ stopieniu. W stanie ciekłym atomy powiązane są tylko ze swymi najbliższymi sąsiadami i to na tyle słabo, że mogą one łatwo zmieniać swoje otoczenie. Dalsze dodawanie ciepła zwiększy prędkość ruchu tych prawie swobodnych cząsteczek, czyli wzrośnie ich energia kinetyczna i, co za tym idzie, temperatura otrzymanej cieczy (odcinek CD).

Z powyższej analizy wynika, że proces topnienia związany jest z pobieraniem ciepła. Celem niniejszego ćwiczenia jest pomiar ciepła topnienia lodu. *Ciepło topnienia* jest to ilość ciepła, jaką należy dostarczyć jednostce masy ciała stałego, znajdującego się w temperaturze topnienia, aby zmieniło się ono w ciecz o tej samej temperaturze. Jeśli w celu stopienia  $m$  kilogramów ciała dostarczono ciepła w ilości  $Q$ , to ciepło topnienia  $l$  można wyrazić wzorem

$$l = Q/m. \quad (1)$$

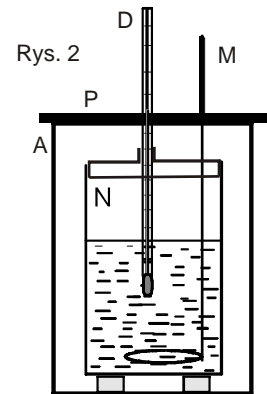
W układzie SI ilość ciepła mierzymy w dżulach [J], więc jednostką ciepła topnienia jest  $1 \text{ J/kg}$ .

### Wyznaczanie ciepła topnienia za pomocą kalorymetru

Kalorymetr (rys. 2) skonstruowany jest tak, aby ciała znajdujące się w nim były odizolowane termicznie od otoczenia. Składa się on z naczynia wewnętrznego N (razem z wieczkiem), nazywanego często kalorymetrem właściwym oraz naczynia zewnętrznego A i pokrywy P, które pełnią rolę osłony adiabaticznej, chroniącej kalorymetr właściwy przed wymianą ciepła z otoczeniem. Do pomiaru temperatury we wnętrzu kalorymetru służy termometr D, a mieszadło M umożliwia przyspieszenie wyrównywania temperatury ciał wprowadzonych do kalorymetru.

Naczynia są izolowane od siebie za pomocą podstawek nie przewodzących ciepła. Naczynia kalorymetryczne powinny mieć małą pojemność cieplną (pojemność cieplna jest to iloczyn masy ciała i jego ciepła właściwego) i często wykonane są z aluminium.

W celu wyznaczenia ciepła topnienia lodu wprowadzimy określoną ilość lodu, o temperaturze topnienia, do kalorymetru z wodą o temperaturze początkowej  $T_0$ , nieco wyższej od temperatury otoczenia. Wskutek różnicy temperatury między lodem i wodą znajdującą się w kalorymetrze, lód pobiera ciepło od wody i kalorymetru, co powoduje jego topnienie. Woda powstała z lodu, mająca w chwili początkowej temperaturę topnienia, również pobiera ciepło od kalorymetru i zawartej w nim wody. Procesy przepływu ciepła kończą się w chwili wyrównania temperatury — ustala się wówczas pewna temperatura końcowa  $T_k$ .



Rys. 2

Aby otrzymać równanie, które posłuży do wyznaczenia ciepła topnienia, musimy ułożyć *bilans cieplny*, czyli przyrównać ciepła oddane z pobranymi przez ciała w układzie odizolowanym termicznie od otoczenia. Przypomnijmy tutaj wzór na ilość ciepła  $Q$  pobranego lub oddanego przez ciało przy zmianie jego temperatury o  $\Delta T$ :

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T, \quad (2)$$

gdzie  $c$  jest ciepłem właściwym danego ciała (jest to ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1kg ciała o jednostkę temperatury). Podczas układania bilansu, wszystkie ciepła będziemy zapisywać tak, aby miały wartości dodatnie. Oznacza to, że przy obliczaniu różnicy temperatury  $\Delta T$  należy od temperatury wyższej odejmować temperaturę niższą.

Ponieważ pomiędzy temperaturą  $T$  (w kelwinach) i  $t$  (w stopniach Celsjusza) zachodzi związek  $T = t + 273,15$ , wartość liczbowa przyrostu temperatury jest taka sama w jednej i drugiej skali,  $\Delta T = \Delta t$ . Można, zatem, przy pomiarach różnicy temperatury posługiwać się termometrem wyskalowanym w stopniach Celsjusza.

Po wrzuceniu lodu do kalorymetru pobierane jest ciepło ( $Q_1$ ) na stopienie masy  $m_l$  lodu oraz ( $Q_2$ ) na podgrzanie wody z lodu od temperatury topnienia  $t_l$  do temperatury końcowej  $t_k$ .

Zakładamy, że ciepło dostarczone w tym celu pochodzi: w ilości  $Q_3$  od wody o masie  $m_w$  wlanej do kalorymetru i w ilości  $Q_4$  od wewnętrznego naczynia kalorymetru (wraz z wieczkiem i mieszadłem) o masie  $m_k$ . Ciała te ulegają przy tym schłodzeniu od temperatury początkowej  $t_0$  do temperatury końcowej  $t_k$ .

Ciepło pobrane,  $Q_p = Q_1 + Q_2$ , przyrównujemy do oddanego,  $Q_{od} = Q_3 + Q_4$ , czyli:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4. \quad (3)$$

Wykorzystując wzory (1) i (2), poszczególne ciepła możemy wyrazić następująco:

$$Q_1 = m_l \cdot l, \quad Q_2 = m_l \cdot c_w (t_k - t_l), \quad Q_3 = m_w \cdot c_w \cdot (t_0 - t_k), \quad Q_4 = m_k \cdot c_k \cdot (t_0 - t_k),$$

gdzie  $c_w$  i  $c_k$  są to ciepła właściwe wody i kalorymetru. Po podstawieniu powyższych wzorów do równania (3) i przekształceniach, otrzymujemy wzór na poszukiwane ciepło topnienia lodu:

$$l = \frac{(m_k c_k + m_w c_w) \cdot (t_0 - t_k) - m_l c_w (t_k - t_l)}{m_l}. \quad (4)$$

## Zmiana entropii układu lód – woda – kalorymetr

W ćwiczeniu niniejszym badane są zjawiska przenoszenia ciepła, czyli zagadnienia termodynamiczne. Przepływ ciepła, wraz z towarzyszącymi mu zmianami energii wewnętrznej ciał biorących udział w wymianie ciepła, nazywamy *procesem termodynamicznym*. Tak się składa, że procesy te przebiegają w kierunku bardziej prawdopodobnym. Dla przykładu, w naszym ćwiczeniu lód zanurzony w ciepłej wodzie topi się, dążąc do wyrównania swojej temperatury z wodą — nie zmierza zaś do obniżenia własnej temperatury, oddając ciepło wodzie. W kryształach lodu cząsteczki  $H_2O$  są rozmieszczone w uporządkowanej strukturze, a tymczasem w wodzie ich ruch stał się chaotyczny, ponieważ taki stan układu jest o wiele bardziej prawdopodobny aniżeli uporządkowany. Stan chaosu może wystąpić na znacznie więcej sposobów niż stan uporządkowany. Istnieje funkcja termodynamiczna, zwana *entropią*, która ujmuje ilościowo prawdopodobieństwo przejścia układu od jednego stanu do drugiego w tzw. *procesach nieodwracalnych*. W układzie odosobnionym, a takim jest mieszanina wody z lodem zamknięta w kalorymetrze, uporządkowanie maleje i entropia wzrasta. Stwierdzenie, że w układzie odosobnionym entropia nie zmienia się lub rośnie, stanowi treść jednego z wielu równoprawnych sformułowań drugiej zasady termodynamiki.

W układzie o stałej temperaturze zmianę entropii  $\Delta S$  określa się jako stosunek ciepła  $\Delta Q$ , dostarczonego do układu, do temperatury bezwzględnej  $T$  (w kelwinach):

$$\Delta S = \Delta Q/T, \quad [J/K]$$

W naszym doświadczeniu trzy ciała stanowią układ zamknięty, tj. odizolowany od otoczenia. W układzie tym zmieniają one swoje stany termodynamiczne, więc, pełną zmianę entropii układu obliczamy przez zsumowanie zmian entropii poszczególnych składników:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3; \quad (5)$$

$\Delta S_1$  jest zmianą entropii lodu w procesie topnienia,  $\Delta S_2$  — zmianą entropii wody ze stopionego lodu,  $\Delta S_3$  — zmianą entropii kalorymetru wraz z wodą, wlaną przed wrzuceniem lodu.

Zmianę entropii każdego ze składników otrzymamy sumując (całkując) bardzo małe przyrosty entropii  $dQ/T$ , w zakresie zmian temperatury dotyczących danego składnika.

Dla lodu temperatura  $T$  jest stała i równa temperaturze topnienia  $T_t = 273,15$  K, natomiast ilość ciepła pobranego do stopienia wynosi  $\Delta Q = Q_1 = m_l \cdot l$ , a wtedy na  $\Delta S_1$  otrzymamy wyrażenie:

$$\Delta S_1 = \frac{m_l \cdot l}{T_t}.$$

Dla wody z lodu temperatura ulega zmianie od  $T_t$  do  $T_k$  i elementarny przyrost ciepła wynosi  $dQ_2 = m_l c_w dT$ , a  $\Delta S_2$  równe jest:

$$\Delta S_2 = m_l c_w \int_{T_t}^{T_k} \frac{dT}{T} = m_l c_w \ln \frac{T_k}{T_t}.$$

W trzecim przypadku,  $dQ_3 = (m_w c_w + m_k c_k) dT$  zatem  $\Delta S_3$ :

$$\Delta S_3 = (m_w c_w + m_k c_k) \int_{T_0}^{T_k} \frac{dT}{T} = (m_w c_w + m_k c_k) \ln \frac{T_k}{T_0},$$

$T_0$  — temperatura początkowa wody wlanej do kalorymetru i naczynia kalorymetrycznego.

Ponieważ rozpatrywany układ jest izolowany cieplnie, całkowita zmiana entropii, obliczona jako suma określona wzorem (5), powinna być dodatnia.

## Wykonanie ćwiczenia

Ważymy wewnętrzne naczynie kalorymetru (suche) wraz z wieczkiem i mieszadełkiem —  $m_k$ .

Napełniamy kalorymetr (do połowy objętości) ciepłą wodą ( $25 \div 30$  °C) i ważymy —  $m_1$ .

Naczynie z wodą wkładamy do osłony kalorymetrycznej i mierzymy temperaturę początkową wody —  $t_0$ .

Wrzucamy do kalorymetru bryłkę lodu (wielkości zbliżonej do pudełka od zapalek), doprowadzoną uprzednio do temperatury topnienia i osuszoną ligniną (bezpośrednio przed wrzuceniem).

Mieszamy zawartość kalorymetru mieszadełkiem i zapisujemy najniższą temperaturę wody, jaka ustali się po stopieniu lodu —  $t_k$ .

Ważymy kalorymetr z całą zawartością —  $m_2$ .

Obliczamy masę wody wlanej do kalorymetru  $m_w = m_1 - m_k$ , masę lodu  $m_l = m_2 - m_1$  oraz ciepło topnienia lodu, podstawiając dane do wzoru (4).

Pomiary ciepła topnienia lodu powtarzamy jeszcze dwukrotnie i obliczamy średnie ciepło topnienia lodu.

Dla jednego z pomiarów obliczamy zmianę entropii układu i przeprowadzamy rachunek błędów (tylko w odniesieniu do ciepła topnienia lodu). Pomiar każdej wielkości fizycznej jest obarczony błędem pomiaru, który należy na bieżąco ustalać, np. dokładność ważenia.

## Rachunek błędów

Błąd bezwzględny pomiaru ciepła topnienia  $\Delta l$  obliczamy *metodą różniczki zupełnej*, wykorzystując dokładność pomiarów pośrednich. W naszym doświadczeniu ciepło topnienia lodu  $l$  jest funkcją zmiennych, takich jak masy  $m_k$ ,  $m_w$ ,  $m_l$  i temperatury  $t_k$ ,  $t_0$ . Po obliczeniach otrzymamy wzór:

$$\Delta l = \left| \frac{c_k (t_0 - t_k)}{m_l} \Delta m_k \right| + \left| \frac{c_w (t_0 - t_k)}{m_l} \Delta m_w \right| + \left| \frac{(m_k c_k + m_w c_w) \cdot (t_0 - t_k)}{m_l^2} \Delta m_l \right| + \\ + \left| \frac{m_k c_k + m_w c_w + m_l c_w}{m_l} \Delta t_k \right| + \left| \frac{m_k c_k + m_w c_w}{m_l} \Delta t_0 \right|;$$

$\Delta m_k = \Delta m_w = \Delta m_l = 2 \cdot \Delta m$ , gdzie  $\Delta m$  oznacza dokładność ważenia,

$\Delta t_k = \Delta t_0$  — dokładność odczytu temperatury.

Uwaga. Przy mniej starannych pomiarach dokładność pomiaru może być znacznie mniejsza niż dokładność wskazań przyrządu. Ma to miejsce np. gdy lód wkładany do kalorymetru jest pokryty warstwą wody albo w chwili wrzucenia lodu trochę wody uległo wychłapaniu na zewnątrz. Elektroniczny miernik temperatury wyświetla wartości z dokładnością do  $0,1^\circ\text{C}$ , ale wiarygodność jego wskazań może być np.  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Należy to wszystko uwzględnić przy szacowaniu  $\Delta m$  i  $\Delta t$ .