Fyzikální praktikum 1

Úloha č. 6: Tepelné vlastnosti kapalin – elektrický kalorimetr

jarní semestr 2023

1 Úvod

Elektrický kalorimetr je zařízení, které dovoluje měřit tepelnou kapacitu kapalin i pevných látek. Na rozdíl od kalorimetru směšovacího dovoluje jednoduše určit měrnou tepelnou kapacitu absolutně a nikoliv jen relativně vzhledem ke kapacitě nějaké jiné látky.

Elektrický kalorimetr je tepelně izolovaná nádoba s elektrickou topnou spirálou, teploměrem a míchačkou. Energie, kterou topná spirála dodá do kalorimetru, se určí jednoduše z proudu, napětí a času, po který spirála pracovala. Pokud neuvažujeme tepelné ztráty, můžeme pro energetickou výměnu mezi spirálou a kalorimetrem s náplní psát:

$$(mc + K)(t - t_\mathrm{p}) = UI\tau \tag{1}$$

kde jednotlivé symboly mají standardní význam, tedy

m	– hmotnost náplně
c	– měrná tepelná kapacita náplně
K	– tepelná kapacita vlastního kalorimetru
t	– výsledná teplota
t_p	– počáteční teplota
U	– napětí
I	– proud
τ	– čas

Reálný elektrický kalorimetr je zatížen tepelnými ztrátami, jejichž existence není v rovnici zahrnuta. V následujícím textu si ukážeme dvě metody, jak tepelné ztráty popsat.

2 Přesné analytické řešení

Lze očekávat, že tepelné ztráty budou závislé na rozdílu teploty okolí a okamžité a stále se měnící teploty kalorimetru. Abychom tento efekt dokázali zohlednit, musíme přepsat rovnici (1) do diferenciálního tvaru:

$$(mc + K)dt + dQ_\mathrm{s} = UId\tau \tag{2}$$

do kterého jsme doplnili tepelné ztráty kalorimetru dQ_s za infinitezimálně krátký časový interval $d\tau$. Předpokládejme, že tepelné ztráty lze popsat tzv. Newtonovým zákonem ochlazování, podle kterého jsou tepelné ztráty (tedy energie odvedená do okolí za daný časový interval) přímo úměrné rozdílu teploty chladnoucího objektu t a teploty okolí t_o. Tedy:

$$dQ_\mathrm{s} = \beta(t - t_\mathrm{o})d\tau \tag{3}$$

kde β je konstanta úměrnosti, kterou nazýváme koeficient chladnutí. Dosazením z (3) do (2) dostaneme diferenciální rovnici pro hledanou funkci $t(\tau)$

$$(mc + K)dt + \beta(t - t_{\rm o})d\tau = UId\tau \tag{4}$$

Tuto rovnici lze řešit přímou integrací po separaci proměnných

$$\int_{t_{\rm p}}^{t} \frac{dt}{UI - \beta(t - t_{\rm o})} = \int_{0}^{\tau} \frac{d\tau}{mc + K} \tag{5}$$

jejíž řešením dostaneme

$$t = t_{\rm o} + \frac{1}{\beta}\left\{UI - [UI - \beta(t_{\rm p} - t_{\rm o})]\, e^{-\frac{\beta}{mc+K}\tau}\right\} \tag{6}$$

Změřením časové závislosti teploty při ohřevu konstantním výkonem topné spirály lze určit hledanou tepelnou kapacitu měřené látky c, nejlépe tak, že provedeme lineární regresi logaritmované rovnice (6). Směrnice fitované přímky je pak rovna výrazu $-\frac{\beta}{mc+K}$.

Rovnice (6) však kromě c obsahuje ještě dvě neznámé hodnoty, kapacitu kalorimetru K a koeficient chladnutí β. Ty musíme určit experimentálně, např. v nezávislém experimentu.

Rovnice (6) se poněkud zjednoduší, začneme-li s ohříváním na teplotě okolí ($t_{\rm p} = t_{\rm o}$)

$$t = t_{\rm o} + \frac{UI}{\beta}\left(1 - {\rm e}^{-\frac{\beta}{mc+K}\tau}\right) \tag{7}$$

V tomto případě pak snadno nahlédneme, že pro $\tau \to 0$ (teplota je v tomto případě blízká teplotě okolí) je ze dvojice β, c růst určen kapacitou c a pro časy $\tau \to \infty$ je růst teploty zastaven hodnotou β. Pro korektní vyhodnocení c a β z jediného experimentu ohřevu je tedy zapotřebí proměřit celou teplotní závislost $t(\tau)$. c a β potom stanovíme nelineární regresí.

3 Aproximativní řešení

V předchozím textu jsme si ukázali analytické „přesné“ řešení problému ohřevu kalorimetru se započtením tepelných ztrát. V tomto odstavci si popíšeme, jak získat přibližné řešení odlišnou cestou. Je zřejmé, že při znalosti přesného a nepříliš komplikovaného řešení nemají aproximativní postupy praktický smysl. Tento odstavec je tedy třeba chápat jako modelovou ukázku možného přístupu k řešení problému, který bychom mohli použít, pokud by přesné řešení nebylo k dispozici, nebo bylo příliš komplikované.

Při aproximativním popisu tepelných ztrát se chceme vyhnout nutnosti řešit diferenciální rovnici (v našem případě rovnice (4)). Tato matematická úloha bývá často hlavní překážkou při analytickém řešení fyzikálních problémů.

Ve shodě s rovnicí (3) vyjádříme tepelné ztráty jako

$$dQ_{\rm s} = \beta(t - t_{\rm o})d\tau \tag{8}$$

Přitom předpokládáme, že během ohřevu roste teplota kalorimetru lineárně s časem dle vztahu

$$t = \alpha\tau + t_{\rm p}, \qquad \text{kde} \quad \alpha = \frac{t_{\rm v} - t_{\rm p}}{\tau_m} \tag{9}$$

Teplota tedy roste lineárně z počáteční hodnoty $t_{\rm p}$ do výsledné $t_{\rm v}$ tak, že celková doba ohřevu je rovna $\tau_{\rm m}$. Předpoklad lineárního nárůstu teploty je zcela jistě nesprávný a na první pohled je jeho použití nelogické. Vždyť právě díky tepelným ztrátám teplota lineárně neroste! Pokud však jsou tepelné ztráty jen malé ve srovnání s výkonem topné spirály, skutečný časový průběh teploty se od přímky příliš neliší a jeho nahrazení lineární závislostí je jen malou chybou v malé opravě a tedy chybou druhého řádu malosti. Musíme ale mít stále na paměti, že tato aproximace je tím lepší, čím jsou tepelné ztráty méně významné a není s to dostatečně dobře popsat průběh teploty v neomezeném časovém intervalu, jak to dokazuje analytický model z předchozího odstavce.

Předpokládáme-li průběh teploty dle rovnice (9), můžeme celkové tepelné ztráty za dobu ohřevu τ_{m} určit jako

$$Q_{\mathrm{s}} = \int_0^{\tau_{\mathrm{m}}} \beta\,(t - t_0)\,d\tau \tag{10}$$

a tedy

$$Q_{\mathrm{s}} = \int_0^{\tau_{\mathrm{m}}} \beta\,\left(\frac{t_{\mathrm{v}} - t_{\mathrm{p}}}{\tau_m}\tau + t_{\mathrm{p}} - t_0\right)\,d\tau$$

což po jednoduché integraci vede ke vztahu

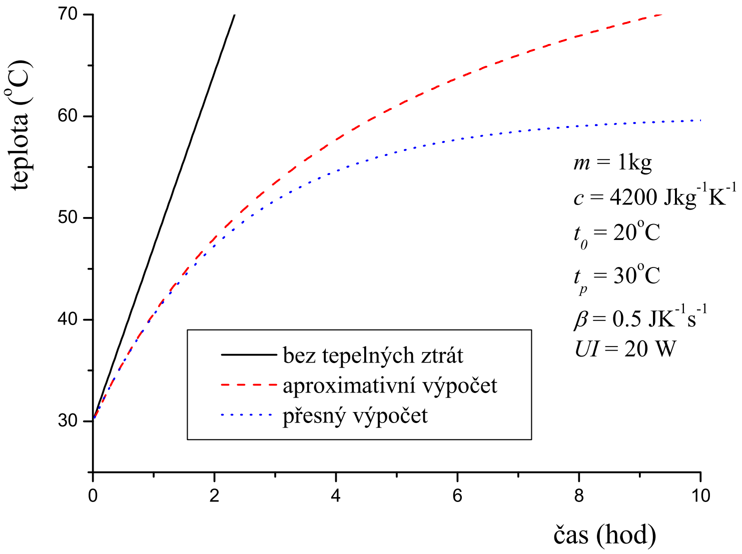
$$Q_{\mathrm{s}} = \beta\,\tau_{\mathrm{m}}\left(\frac{t_{\mathrm{v}} + t_{\mathrm{p}}}{2} - t_0\right). \tag{11}$$

Kalorimetrická rovnice po započtení tepelných ztrát touto aproximativní metodou přechází do tvaru

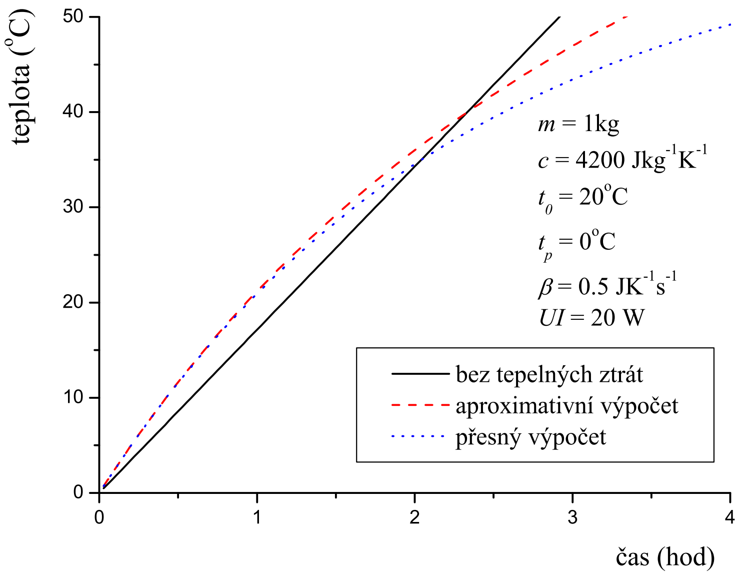
$$(mc + K)(t_{\mathrm{v}} - t_{\mathrm{p}}) + \beta\,\tau_{\mathrm{m}}\left(\frac{t_{\mathrm{v}} + t_{\mathrm{p}}}{2} - t_0\right) = UI\tau_{\mathrm{m}} \tag{12}$$

odkud již lze v případě potřeby algebraicky vyjádřit časovou závislost teploty $t(\tau)$, pokud ztotožníme výslednou teplotu t_{v} se závisle proměnnou t a celkový čas τ_{m} s nezávisle proměnnou τ.

Srovnání obou způsobů výpočtu je na obr. 1 a 2. Obr. 1 znázorňuje situaci, kdy je počáteční teplota kalorimetru vyšší než teplota okolí, na obr. 2 je výsledek výpočtu pro počáteční teplotu nižší než je okolní teplota. Vidíme, že aproximativní výpočet velmi dobře vystihuje počáteční stadia ohřevu kalorimetru a pro nepříliš vysoké doby ohřevu lze rozdíl mezi oběma přístupy jen stěží odlišit.



Obrázek 1: Ohřev kalorimetru z počáteční teploty $t_{\mathrm{p}} = 30^{\circ}\mathrm{C}$, teplota okolí $t_0 = 20^{\circ}\mathrm{C}$



Obrázek 2: Ohřev kalorimetru z počáteční teploty $t_\mathrm{p} = 0^\circ$C, teplota okolí $t_0 = 20^\circ$C

4 Měření kapacity kalorimetru

Tepelnou kapacitu kalorimetru elektrického můžeme měřit stejnou metodou, jakou měříme tepelnou kapacitu kalorimetru směšovacího. Do kalorimetru naplněného měřicí kapalinou o hmotnosti m_1 a teplotě t_1 dolijeme stejnou kapalinu o hmotnosti m_2 a teplotě t_2[1]. Zpravidla bývá $t_1<t_2$. Po promísení obou kapalin a vyrovnání teploty s kalorimetrem se teplota ustálí na výsledné hodnotě t. Tepelnou výměnu mezi oběma kapalinami a kalorimetrem lze popsat rovnicí:

$$(m_1c + K)(t - t_1) = m_2c(t_2 - t) \tag{13}$$

kde c je měrné teplo použité kapaliny.

Pokud bychom chtěli měřit elektrickým kalorimetrem měrné teplo vody a současně bychom použili vodu pro stanovení tepelné kapacity kalorimetru, museli bychom předpokládat, že měrné teplo vody c v rovnici (13) neznáme. Pak lze rovnici (13) upravit do tvaru

$$c(m_1 + \kappa)(t - t_1) = m_2c(t_2 - t), \tag{14}$$

nebo-li

$$(m_1 + \kappa)(t - t_1) = m_2(t_2 - t), \tag{15}$$

kde $\kappa = K/c$ je tzv. redukovaná kapacita kalorimetru, pro jejíž určení již měrné teplo použité kapaliny nepotřebujeme znát[2]. Stejným způsobem je možné upravit i rovnici (4)

$$c(m + \kappa)dt + \beta(t - t_\mathrm{p})d\tau = UId\tau \tag{16}$$

a tak měření vyhodnotit „poctivě“ jako absolutní metodu bez předběžné znalosti tabelované hodnoty c.

[1] Není zcela lhostejné, jaká množství m_1 a m_2 kapalin použijeme. Přemýšlejte o tom!

[2] Redukovaná kapacita kalorimetru má neobvyklou jednotku: kilogram. Dokázali byste nalézt její fyzikální význam?

5 Měření koeficientu chladnutí β – metoda 1

Koeficient chladnutí β můžeme změřit tak, že necháme vyhřátý kalorimetr volně chladnout a měříme časovou závislost jeho teploty. Chladnutí kalorimetru je popsáno stejnou rovnicí, jako jeho ohřev s tím rozdílem, že výkon topné spirály je nulový, tj. $UI = 0$. Tak získáme vztah:

$$t = t_\mathrm{o} + (t_\mathrm{p} - t_\mathrm{o})\, e^{-\frac{\beta}{mc+K}\tau} \tag{17}$$

Z naměřené závislosti $t(\tau)$ určíme β nejlépe lineární regresí logaritmované rovnice (17).

6 Měření koeficientu chladnutí β – metoda 2

Pokud bychom nechali kalorimetr vyhřívat velmi dlouho, ustálila by se teplota na konstantní rovnovážné hodnotě t_r, při které tepelné ztráty právě vyrovnají výkon topné spirály. Pro tento případ z rovnice (6) plyne:

$$t_\mathrm{r} = t_\mathrm{o} + \frac{UI}{\beta} \tag{18}$$

odkud již jednoduše hledanou hodnotu β získáme. Tento postup nevyžaduje znalost měrné tepelné kapacity pracovní kapaliny, je však vhodné alespoň orientačně hodnotu β znát a nastavit výkon spirály tak, aby rovnovážná teplota t_r nebyla příliš vysoká (proč?).

Nevýhodou postupu, při kterém čekáme na ustálení teploty při konstantním výkonu, je jeho velká časová náročnost. Proto experiment realizujeme raději jinak: do kalorimetru dáme již ohřátou vodu (např. na 70 °C) a ladíme výkon zdroje tak, aby se teplota vody v kalorimetru neměnila.

Konečné hodnoty teploty a výkonu dosadíme do rovnice (18). Nalezení potřebného výkonu zdroje můžeme dále uspíšit metodou půlení intervalu.

7 Automatizované měření teploty

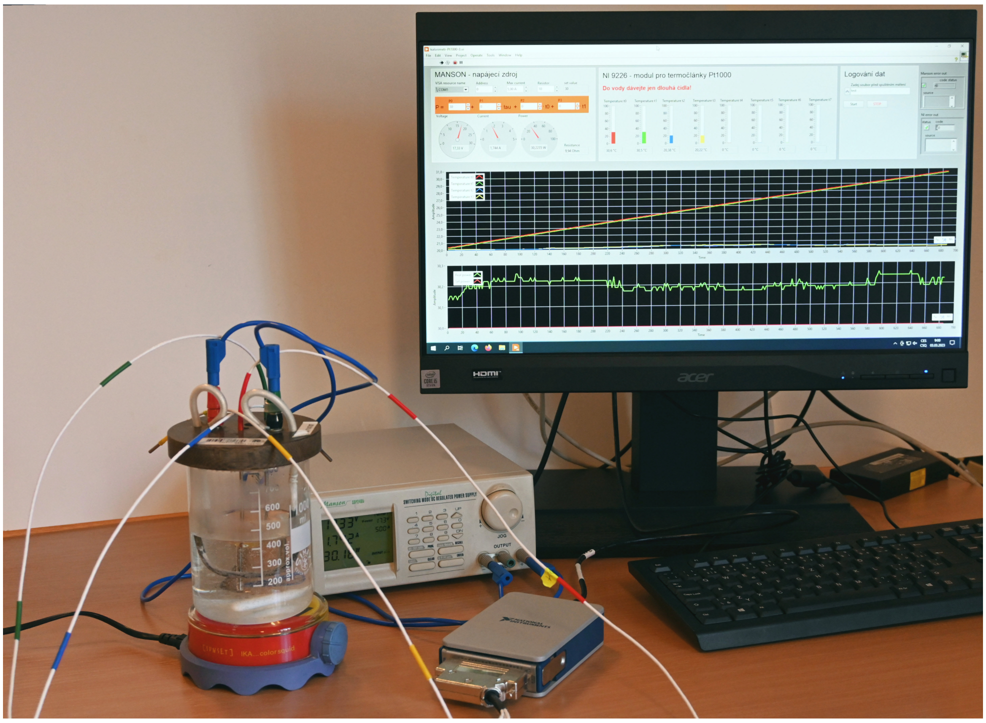
Kalorimetrická měření bývají zatížena velkou chybou měření. (Dokážete to vysvětlit?) Chybu lze snížit dobrým promícháváním náplně kalorimetru, vhodným a stabilním umístěním teploměru v lázni a velmi přesným měřením teploty. Z tohoto důvodu je měření teploty v kalorimetru automatizováno a je použit vysoce přesný měřicí modul NI 9226 dovolující měřit teplotu RTD čidly Pt1000, viz obrázek 3. Použití platinových čidel poskytuje řádově lepší přesnost ve srovnání s běžným měřením teploty termistory, je však vykoupeno vyšší cenou čidel. Vysoký odpor 1000 Ω (ve srovnání s levnějšími 100 Ω čidly) poskytuje vyšší citlivost a omezuje samoohřev čidel. Modul dokáže měřit na osmi kanálech s vzorkovací frekvencí 50 S/s/ch.

K modulu jsou připojena čtyři čidla Pt1000. Dlouhá čidla jsou určena do vody, krátká pouze pro měření okolí. Doporučená hloubka ponoru je aspoň 60 mm. Čidla jsou třídy přesnosti 1/10 B (ČSN EN 60 751 pro třídu B požaduje $\pm(0{,}3 + 0{,}005|t|)$ °C). V celém teplotním intervalu 0 – 100 °C by tedy chyba měření teploty měla být do 0,08 °C. Samotný výrobce pouzder čidel, firma Sensit, však čidla dokáže ověřit jen jako čidla 1/5 B.

Modul je ovládán z počítače programem *Kalorimetr.vi*, napsaném v software LabView. Software dovoluje z počítače řídit i stejnosměrný zdroj pro napájení spirály kalorimetru. Zadává se elektrický příkon do spirály jako funkce času či teploty na vstupech.

Problémy (student řeší jen jeden z problémů):

1. Určete koeficient chladnutí β kalorimetru pro dva různé stupně tepelné izolace (jednoduchá nádoba a dvojitá nádoba) oběma výše popsanými metodami. Výsledky porovnejte a komentujte.
2. Určete měrné teplo vody ryze absolutní metodou s použitím analytické „přesné“ teorie.



Obrázek 3: Kalorimetr s měřicím modulem NI 9226 v popředí. Vzadu stejnosměrný zdroj Manson řízený z počítače.

3. Určete měrné teplo vody ryze absolutní metodou s použitím aproximativní teorie.
4. Navrhněte takové uspořádání experimentu, při kterém principiálně nedojde ke zkreslení výsledku vlivem tepelných ztrát. Experiment proveďte, vyhodnoťte a porovnejte s popisem dle vztahu (1). Řešením tohoto úkolu se nemyslí maximální tepelná izolace nádoby kalorimetru.
5. Určete měrné teplo vody pomocí elektrického kalorimetru. Pro měření teploty máte k dispozici digitální teploměr Checktemp, pro měření proudu a napětí analogové ručkové přístroje a pro měření času obyčejné hodinky s vteřinovou ručkou. Snažte se minimalizovat náhodnou chybu výsledné hodnoty tak, že jeden měřicí přístroj vyměníte za přesnější. Zvolte který a měření proveďte. Volbu přístroje zdůvodněte. Pokud je to významné, tak při vyhodnocení použijte některou teorii zohledňující tepelné ztráty kalorimetru.
6. Navrhněte takové uspořádání experimentu, při kterém se výsledná teplota po určité době ohřevu odchýlí o 2 °C od hodnoty předpovězené teorií nezohledňující tepelné ztráty. Experiment proveďte a porovnejte s vaší předpovědí.
7. Navrhněte takové uspořádání experimentu, při kterém se výsledná teplota po určité době ohřevu odchýlí o 2 °C od hodnoty předpovězené aproximativní teorií tepelných ztrát. Experiment proveďte a porovnejte s vaší předpovědí.
8. Navrhněte postup, jak určit hledané parametry c a β současně pouze z jediného experimentu ohřevu elektrického kalorimetru (tj. bez určení koeficientu chladnutí nějakým jiným doplňkovým experimentem). Experiment proveďte a vyhodnoťte.

   Pro proklad teoretické závislosti můžete použít program *QtiPlot*, pro který je připravena teoretická fitovací funkce (ke stažení zde). Po načtení měřených dat zvolte *Analysis – Fit Wizard – User defined – Choose models folder*. Nastavte známé parametry funkce na konstantní podle vašeho experimentu, neznámé odhadněte a spusťte fitovací algoritmus.

9. Určete, jak je třeba měnit okamžitý výkon zdroje elektrického napětí, aby růst teploty byl v daném časovém intervalu lineární i při ohřevu špatně tepelně izolovaného kalorimetru. Experiment proveďte a porovnejte s vaší předpovědí. Výkon zdroje můžete řídit buď

   (a) ručně,

   (b) počítačem pomocí programu *Kalorimetr.vi*. Program dovoluje nastavovat výkon zdroje Manson podle funkce

   $$P(\tau, t_1, t_2) = P_0 + P_1 \cdot \tau + P_2 \cdot t_1 + P_3 \cdot t_2 \quad (W),$$

   kde P_0 až P_3 jsou nastavitelné konstanty, τ čas v sekundách a t_1, t_2 dvě teploty snímané termočlánky na vstupech modulu NI 9226.

10. (*) Určete kapacitu kalorimetru pomocí několika měření s odlišnou kapacitou systému. Kapacitu kalorimetru obdržíte extrapolací změřené kapacity systému $mc + K$ pro $m \to 0$. Při experimentech použijte metodu korigující tepelné ztráty.

11. (*) Řešte rovnici (4) numericky a řešení porovnejte s přesným analytickým řešením. Komentujte vliv různé volby parametrů numerického řešení – délky časového kroku. Výpočet proveďte pro dané reálné hodnoty vstupních parametrů a výsledek porovnejte s experimentem.

12. (*) Předpokládejte, že výkon topné spirály harmonicky kolísá s nezanedbatelně velkou amplitudou. Numerickým řešením rovnice (4) určete časovou závislost teploty kalorimetru. Sestavte počítačový program pro řízení napěťového zdroje, který zajistí požadovaný průběh elektrického výkonu. Realizujte experiment a porovnejte s numerickým výpočtem.