

Časopis pro pěstování matematiky a fyziky

Petr Pecl

Přímá elektrická metoda k stanovení skupenského tepla kapalin při bodu varu

Časopis pro pěstování matematiky a fyziky, Vol. 37 (1908), No. 1, 58--67

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/122999>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1908

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Přímá elektrická metoda k stanovení skupenského tepla kapalin při bodu varu.

Dr. **Petr Pecl**, professor v Žižkově.

Methody a aparátů sloužící k stanovení skupenského tepla při vypařování kapalin a jich větší nebo menší komplikovanost řídí se jednak teplotou, při které se var děje, jednak intervallem teploturním, ve kterém lze skupenské teplo kapaliny tímž strojem stanovit, jednak procesem vypařovacím nebo kondenzačním, stanoví-li se totiž teplo přímo vypařováním kapaliny nebo kondensací její páry, a konečně též definicí jednotky tepelné, je-li tato definována specifickým teplem vody nebo zákonem Joule-ovým. Dle toho rozříděny jsou též kalorimetry k těmž účelům užívané na kalorimetry na vodu, na led, na páru a kalorimetry elektrické, při nichž se zahřívá kapalina teplem Joule-ovým, jež se vyvíjí z elektrické energie galvanického proudu. Kapaliny vypařené nebo kondensované páry měří se buď přímým vážením nebo měřením objemu.

Starší metody pro stanovení skupenského tepla varu nebo vypařování kapalin jsou metody kondenzační. Teplo skupenské určuje se kalorimetricky tím způsobem, že se páry vařící se kapaliny kondensují v kondensátoru, který se nalézá v kalorimetru naplněném zváženým množstvím vody m a chráněném před zářením tepla z hořáku vycházejícího deskou asbestovou. Kondensátor se váží před pokusem a po pokuse a z rozdílu těchto vážení se určí množství kondensované kapaliny M . Skupenské teplo S určí se pak z rovnice:

$$MS = m(\tau - t) - MC(T - \tau),$$

kde T je bod varu kapaliny, C její specifické teplo, t původní a τ výsledná teplota vody v kalorimetru. Množství vody m nutno zvětšiti o vodní hodnotu kondensátoru, teploměru, míchačky a kalorimetru.

Nejstarší z kalorimetrů k tomuto účelu užívaných je kalorimetr Rěgnaultův ¹⁾ zdokonalený později Berthelotem ²⁾ a zejména

¹⁾ V. Regnault: Expériences 1. 635, 1845, 2. 761. 1862.

²⁾ M. Berthelot: C. R. 85. 646. 1877.

Kahlenbergem¹⁾, který aparát pozměnil v tom smyslu, že kapalinu zahříval teplem Joule-ovým, k čemuž užíval spirály vnořené přímo do kapaliny ke dnu nádoby a zhotovené z látky, jejíž galvanický odpor málo se s teplotou mění. Apparátu tohoto užili též Mabery a Goldstein²⁾ k určování skupenského tepla varu pro řadu uhlovodíků.

Dieterici³⁾ užil poprvé kalorimetru na led pro stanovení skupenského tepla vypařování vody při $0^{\circ} C$; podobně určil též H. Jahn⁴⁾ skupenské teplo vypařování při $0^{\circ} C$ řady organických látek, jež se vypařovaly z kalorimetru na led, a Liebetanz⁵⁾ směsí alkoholu s vodou.

Skoro současně skonstroovali Joly⁶⁾, Bunsen⁷⁾ a Neesen⁸⁾ kalorimetr na páru, jímž provedl četná měření zejména K. Wirtz⁹⁾. Odváženou kapalinu nechal vypařovati za normálního tlaku z kalorimetru a ustanovil množství tepla, z něhož teprve počítal při známém specifickém teple kapaliny jak skupenské tak celkové teplo.

Celkové teplo (die Gesamtwärme) při teplotě t jest podle definice Regnaultovy ono množství tepla, kterým se 1 gram kapaliny zahřeje od $0^{\circ} C$ do $t^{\circ} C$ a při této teplotě se promění v páry $t^{\circ} C$.

Nelze upříti, že kalorimetry založené na kondensaci páry vedou k výsledkům velmi nespolehlivým, vedou k chybám uvážení hodným, které je těžko eliminovati. Tak teplo přechází přímo odváděcí trubici z balonu, v němž se kapalina vaří, do kondensátoru v kalorimetru, kapalina vypařuje se rychleji v balonu nežli se páry v kondensátoru srážejí, pročež se páry v balonu stávají přehřátými, následkem čehož kapalina vše při

¹⁾ L. Kahlenberg: Journ. phys. Chemistry 5. 1901.

²⁾ Ch. F. Mabery u. A. H. Goldstein: Amer. chem. Journ. 28. 66. 1902.

³⁾ C. Dieterici: Wied. Ann. 37. 494. 1-89.

⁴⁾ H. Jahn: Ztschr. f. phys. Chem. 11. 787. 1893.

⁵⁾ P. Liebetanz: Inaugural-Dissertation, Breslau 1892: Über die Verdampfungs- u. die Mischungsw. von Aethylalkohol-Wasser gemischen b. $0^{\circ} C$.

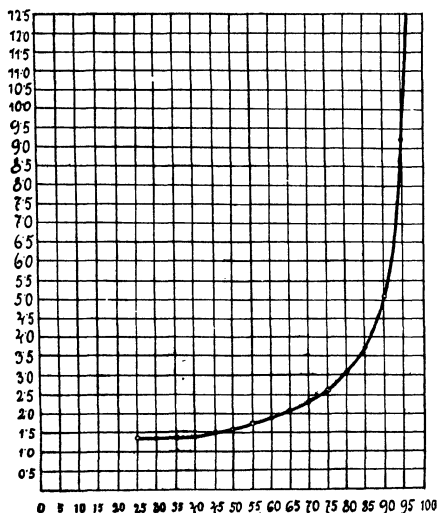
⁶⁾ Joly: Proc. Roy. Soc. 41. 352. 1-86.

⁷⁾ R. Bunsen: Wied. Ann. 31. 1887.

⁸⁾ F. Neesen, ibid. 39. 131. 1890.

⁹⁾ K. Wirtz, ibid. 40. 438. 1890.

vyšší teplotě nežli za normálních poměrů, páry však cestou ochlazené kondensují při teplotě nižší, neznámé a těžko stanovitelné. Musili bychom tudíž počítati skupenské teplo par z celkového tepla pozorovaného v kalorimetru, což však by vedlo u většiny kapalin zase k novým chybám pro nepostačitelnou znalost jich specifického tepla; ba ani Regnaultovu kalorii nelze akceptovati s naprostou jistotou. Regnault sám si byl dobře vědom oněch vad a nepřikládal tudíž příliš mnoho důvěry svým experimentálním výsledkům, zejména jichž se dodělal při teplotách nižších.



Obr. 1.

Nahradíme-li však process kondenzační processem vypařovacím, eliminujeme jednak chybu, která povstává odváděním tepla do kalorimetru a kromě toho stanovíme skupenské teplo par přímo, nikoli počtem z tepla celkového.

Již J. Black ¹⁾ r. 1760 pronesl myšlenku, že lze stanoviti skupenské teplo varu kapalin přímým vypařováním. Skutečně také, zahříváme-li vodu v kádince lihovým kahanem, objeví se

¹⁾ J. Black: Lectures on the Elements of chemistry 1.

překvapující zajímavosti. Čítáme-li na hodinkách dobu, již potřebuje kapalina ku svému zahřátí o $1^{\circ} C$ nebo pohodlněji o $5^{\circ} C$, s počátku tato doba málo se mění, později však asi od $45^{\circ} C$ roste urychleně; nanášíme-li teplotu na osu x -ovou, dobu na osu y -ovou, stoupá čára značící závislost teploty na době s počátku mírně, potom avšak asymptoticky se blíží ose y -ové, jakož patrně z přiloženého diagramu, kde každý díl ve směru osy x -ové značí $5^{\circ} C$ a stejný díl ve směru osy y -ové značí 30 min. V kádince vážící 40.07 g bylo 180.63 g destilované vody. Výhřevnost kahanu se zanedbáním vodní hodnoty kádinky a teploměru byla 10.62 cal, kteréžto teplo přijala voda v 1 sec.

Podrobnější data obsažena jsou v této tabulce:

180.63 g potřebují k zahřátí o $5^{\circ} C$				dobu v min. a sek.	
od	$20^{\circ} C$	do	$25^{\circ} C$	1 min.	25 sek.
"	25°	"	30°	"	"
"	30°	"	35°	"	"
"	35°	"	40°	"	"
"	40°	"	45°	"	30 "
"	45°	"	50°	"	35 "
"	50°	"	55°	"	45 "
"	55°	"	60°	"	50 "
"	60°	"	65°	2 "	03 "
"	65°	"	70°	"	20 "
"	70°	"	75°	"	40 "
"	75°	"	80°	3 "	07 "
"	80°	"	85°	3 "	40 "
"	85°	"	90°	5 "	05 "
"	90°	"	95°	9 "	15 "

Příčinou tohoto zjevu jsou dvě okolnosti: jednak ztráta tepelná v chladnějším okolí, jednak závislost rychlosti vypařování na výšce teplotní. Výhřevnost kahanu čili množství tepla odevzdané kahanem vodě za sec dlužno stanovití při

teplotách nižších, nejvýše, jakož z diagramu je patrné, do $40^{\circ} C$, kdy ztráty tepelné vody do okolí jsou poměrně malé a kdy se voda vypařuje ještě v míře nepatrné, tak že ji lze identifikovati s oteplením odvážené dřívě vody v kádince zvětšené o vodní hodnotu kádinky samé v 1 sec.

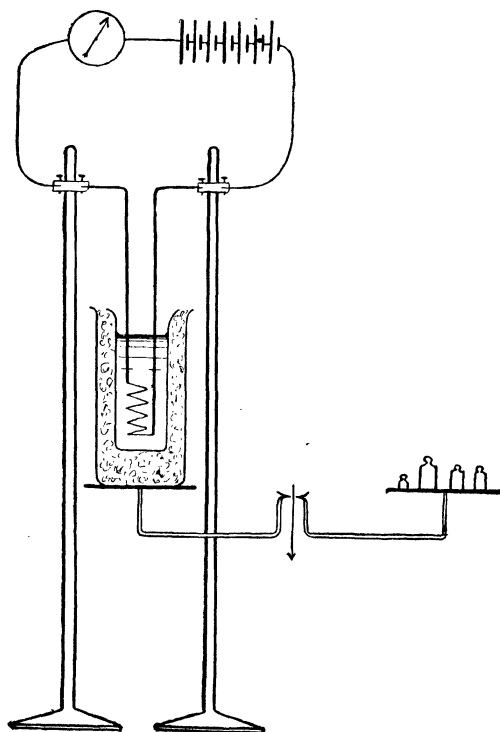
Definice tato mlčky předpokládá, že plamen hořáku je stálý, neproměnný. Tak nesmějí povstávat v experimentální místnosti i blízkosti našeho těla proudy vzduchové, které plamenem pohybují. Zdálo by se, že lze chrániti plamen kahanu před vnějšími vlivy kalorimetrem. Vnořil jsem obyčejný lihový kahan do větší nádoby z Meidingerova článku, přikryl jsem nádobu drátěnou sítkou, avšak za malou chvíli byla nádoba plna ohně. Teplem, které nemohlo ucházeti do okolí, vypařoval se v kahanu prudce líc, páry unikaly otvorem kol knotu a chytaly se v nádobě. Dostal jsem malou pec založenou na témže principu, na kterém spočívá kahan Berthelotův. Skutečně bylo by také možno tímto způsobem sestrojiti malou pec. Tímto způsobem nelze tedy chrániti kahan: jest lépe nechati plamen v prostoru úplně volném. Za to ovšem je lépe voliti hořák Bunsenův, jehož plamen je dosti intenzivní a konstantní.

Další obtíže spočívají ve vážení vypařené kapaliny. Postavil jsem kádinku vážící 77 g na asbestovou sítku zavěšenou na mosazném drátě vedeném přes frikční kladku a na druhém konci vyvážil na zavěšené misce. V kádince bylo 400 g destilované vody. Užil jsem k zahřívání Berthelotova kahanu. Výhřevnosti asbestu samého hořákem zahřívání odstraněny poněkud nepravdělností plamene. Výhřevnost hořáku nebo lépe asbestu obnášela 36·37 cal za sek. Za 7 min. 15 sek. vypařilo se 31 g vody teplem 36·37 · 435 cal = 15820·95 cal, 1 g vypařil se tudíž teplem 510·35 cal.

V některých případech byl výsledek ještě příznivější. Toto teplo liší se od přesné hodnoty asi o $4\frac{1}{2}\%$. Nicméně pro účely školské tento pokus je velice instruktivní. Chyba vězí ve vyzářování tepla do okolí a v malé citlivosti takto improvizovaných vah.

Běží tedy v prvé řadě o zabránění vyzářování tepla z kapaliny. Patrné zase, že bude lépe, když konstantní zdroj tepelný nebude mimo kapalinu, nýbrž přímo v kapalině samé, jíž odevzdá všecko teplo. Takovým zdrojem je Joule-ovo teplo vyvinuté na

útraty elektrické energie proudovodu, jehož odpor málo se s teplotou mění. Lze tu s prospěchem užití slitin, jichž se užívá k realizaci odporových jednotek. Užíval jsem spirály reotánové navinuté na skleněném válci a upevněné pomocí dvou silných přívodních drátů měděných Bunsenovými stativy tak, aby byla tato spirála na vážení bez vlivu. Odpor drátu již navinutého



Obr. 2.

byl v jednom případě $1\cdot907 \Omega$, ve druhém 4Ω . Válec byl pod hladinou kapaliny v kádince o průměru 10 cm a část přívodních měděných drátů o průměru 3 mm vystupujících z kapaliny při vypařování působila na rovnováhu jen dle zákona Archimedova při vytčených rozměrech pranepatrně, a chybu bylo by lze při přesných vahách snadno korigovati. Kádinka pak obalena je

tlustou vrstvou vaty a vložena do kádinky jiné značně širší; čím více vaty, tím izolace dokonalejší, neboť vata je špatný vodič tepla. Vnější kádinka působí jako zrcadlo, o čemž se lze snadno orientovati, provádí-li se měření s kádinkou jen vatou obalenou, kdy vzniknou rozdíly až 3%. Nejlepší jest ovšem adiathermanní, evakuovaná kádinka Devarova, jejíž vnější plášť jest stříbřen. Pro jistotu lze tuto nádobu ještě obaliti vatou a vložití do kádinky širší. Vyložíme pak jednu misku rovno-ramenných vah vatou a na ní postavíme právě popsany kalori-metr. Ke dnu vložíme spirálu; dlužno toho dbáti, aby spirála nebyla značných rozměrů, nebo pak sahá i do vrstev kapaliny vyšších, a jakž se lze teploměrem přesvědčiti, kapalina vře pak hlavně při hladině, nastává var lokální, kdežto u dna je až o 30° nebo 40° C chladnější.

Dobu, po kterou se určité množství kapaliny vypařovalo, odčítal jsem na hodinkách.

Zjednáme-li si na vahách rovnováhu a odečteme-li dobu na hodinkách, sejmeme-li pak závaží na př. 20 g a necháme vypařovati kapalinu v kádince, vahadlo vrací se do rovnovážné polohy téměř bez kývání, aperiodicky, ježto se kapalina vypařuje spojitě v malých quantech; jakmile nastane znovu rovnováha, odečteme opět dobu, čímž si zjednáme dobu, za kterou se vypařilo 20 g kapaliny. Množství tepla k tomu potřebné počítáme ze zákona Joule-ova, dle kterého vyvine se v sekundě množství tepla $Q = 0.24 RJ^2 cal$, k čemuž stačí ještě jen odečísti na ampermetru intenzitu proudu J v *Amp* a násobiti teplo Q dobou t v sekundách nutnou k vypaření 20 g. Dělením tohoto tepla vahou vypařené kapaliny stanovíme skupenské teplo kapaliny. Měření korigujeme opakováním měření doby potřebné pro vypaření na př. 20 g. Zanedbaná chyba vzniklá vypořádáním se drátů z kapaliny eliminuje se částečně sama malou citlivostí určitých vah.

Jsou-li váhy citlivější, jest lépe spirálu staviti přímo do evakuované kádinky a kontakt sprostředkovati rtuťí.

Výsledek měření skupenského tepla varu vody jest obsažen v následující tabulce 1. a 2. V tabulce 2. užito vnější kádinky širší a větší vrstvy vaty, čímž izolace byla dokonalejší, pročež stačil k zahřívání kapaliny proud mnohem slabší.

1. Voda.

Intensita proudu v Amp.	Galvan. odpor v Ω	Teplo v cal, vyvinuté za sec	Hmota vypař. vody v g	Doba k vypař. potřebná v sec	Skupen. teplo pro 1 g	Počet opak. měření
14·9	4	213·13	50	126	537·09	3
15·0	"	216·00	100	249	537·84	3
15·5	"	230·64	50	116	535·09	4
15·6	"	239·63	100	224	536·76	3
15·9	"	242·70	"	222	537·75	4
16·0	"	245·76	"	219	538·21	3
16·25	"	253·50	"	213	539·96	2
16·50	"	261·36	"	205	537·79	4
16·75	"	269·34	"	200	538·68	3
16·80	"	270·95	"	198	539·18	2
17·00	"	277·44	"	195	541·00	1
17·10	"	280·71	"	192	538·97	3
17·50	"	294·00	"	183	538·02	3
18·50	1·907	156·64	"	345	540·41	2
19·50	"	174·03	"	308	536·02	3
"	"	"	"	309	537·75	4

2. Voda.

Intensita proudu v Amp.	Galvan. odpor v Ω	Hmota vypařené kapal. v g	Doba k vypař. potřebná v sec	Skupenské teplo přímo pozorované v cal	Skupen. teplo pro 1 g	Počet opak. měření
9·00	4	50	345	26827·20	536·544	1
		20	138	10730·88	"	3
9·75	"	20	118	10768·68	538·434	3
10·25	"	20	106·5	10741·59	537·079	5
11·50	"	20	84·5	10728·12	536·406	5

Střední hodnota: 537·99 cal.

3. *Aethylaether.*

Intensita proudu v Amp.	Galvan. odpor v Ω	Hmota vypař. kapal. v g	Doba k vypař. potřebná v sec	Skup. teplo přímo pozorov. v cal	Skupen. teplo pro 1 g	Počet opak. měření
8·4	4	30	39	2645·67	88·16	3
"	"	20	26	1763·84	88·19	5
9·5	"	50	51	4418·64	88·375	3

Střední hodnota 88·24 cal.

4. *Chloroform.*

Intensita proudu v Amp.	Galvan. odpor v Ω	Teplo v cal vyvinuté za sec	Hmota vypař. kapal. v g	Doba k vypař. nutná v sec	Skupen. teplo pro 1 g	Počet opak. měření
8·5	4	69·36	20	17	58·456	5
8·9	"	76·04	50	38·5	58·552	3
"	"	"	"	39	59·31	2

Střední hodnota: 58·66 cal.

5. *Alkohol.*

Intensita proudu v Amp.	Galvan. odpor v Ω	Teplo v cal vyvinuté za sec	Hmota vypař. kapal. v g	Doba k vypař. nutná v sec	Skupen. teplo pro 1 g	Počet opak. měření
19	1·907	165·22	100	130	214·79	3
16·5	"	124·60	"	175	218·06	3

Střední hodnota: 216·45 cal.

Malé difference těchto dat spočívají hlavně v malé citlivosti užitých vah. Poněkud větší difference nastala porušením izolace částečným promočením vaty kondensovanou na ní parou.

Výsledky stanovení skupenského tepla varu aethylaetheru, chloroformu a alkoholu obsaženy jsou v tab. 3., 4. a 5.

Zvláště u alkoholu nutno toho dbáti, aby se páry nekondensovaly na vahách a vatě. Páry alkoholu jsou těžké, padají k zemi, a dlužno tedy obložiti kádinku chlorovým vápnem při její ústí na zvláštní věncové misce, anebo nalíti do podobné mísy koncentrovanou kyselinu sírovou. Látky tyto páry hned při jich výstupu z kádinky pohlcují.

Již Regnault provedl některá měření skupenského tepla vypařování kapalin principem vypařovacím. Podobně učinili při $0^{\circ} C$ kalorimetrem na led Dieterici a Liebetanz. (Viz práce dříve cit.) Přímé metody užili též Marshall a Ramsay ¹⁾ k stanovení skup. tepla kapalin při varu. Zvláště zasluhují povšimnutí práce J. C. Browna ²⁾ a A. C. Smitha ³⁾ týkající se rovněž skup. tepla kapalin jen při varu. Brown a Smith proháněli páru kapaliny, jejíž skupenské teplo vypařování stanovili, dvojitým pláštěm kalorimetru. Jinak metoda právě uvedená jest oběma zmíněným metodám, jež jsem původně neznal, příbuzná.

V měření pokračuji; užiji přesných, jemných měřících strojů, jimiž ustanovím během příštího roku skupenské teplo par i při jiných teplotách, což může býti s prospěchem zase pro thermodynamiku. Ustanovím též teplo odvedené různými látkami.

¹⁾ Dorothea Marshall u. W. Ramsay: *Phil. Mag.* (5) 41. 38. 1896.

²⁾ J. C. Brown: *Eine direkte Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme*; *J. chem. Soc.* 83. S. 987—994. 1903.

³⁾ A. C. Smith: *Eine direkte elektrische Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme beim Siedepunkt*; *Edinb. Proc.* 24. S. 450—459. 1903.