

Paweł Laskoś

I rok fizyki ogólnej

poniedziałek, 10:30-12:45

14 marca 2005

prowadzący: dr Maria Błaszczyszyn

## Ćwiczenie 29

### Anomalia rozszerzalności cieplnej wody

Przyrządy pomiarowe:

- Rurka włosowata o przekroju  $\Phi = 1,7\text{mm}$ , wyskalowana co  $\Delta h = 1\text{mm}$ .
- Termometr elektroniczny z sondą, dokładność pomiaru  $\Delta T = 0,1^\circ\text{C}$ .

*Uwaga: Zaparafowany oryginał zapisów pomiarów – w załączniku.*

Pomiary wysokości słupka wody podczas obniżania i podwyższania temperatury:

$t[^\circ\text{C}]$	$h^\downarrow[\text{cm}]$	$h^\uparrow[\text{cm}]$	$t[^\circ\text{C}]$	$h^\downarrow[\text{cm}]$	$h^\uparrow[\text{cm}]$
19,3	27,3	—	5,6	13,7	13,3
11,0	16,7	16,1	5,4	13,7	13,3
10,8	16,5	15,9	5,2	13,7	13,3
10,6	16,4	15,8	5,0	13,6	13,3
10,4	16,2	15,6	4,8	13,6	13,3
10,2	16,0	15,4	4,6	13,6	13,2
10,0	15,8	15,3	4,4	13,6	13,2
9,8	15,7	15,1	4,2	13,6	13,2
9,6	15,6	15,0	4,0	13,6	13,3
9,4	15,4	14,9	3,8	13,6	13,3
9,2	15,3	14,8	3,6	13,7	13,3
9,0	15,2	14,6	3,4	13,7	13,4
8,8	15,0	14,5	3,2	13,7	13,4
8,6	14,9	14,4	3,0	13,8	13,4
8,4	14,8	14,3	2,8	13,8	13,5
8,2	14,7	14,2	2,6	13,9	13,6
8,0	14,6	14,1	2,4	13,9	13,6
7,8	14,5	14,0	2,2	14,0	13,7
7,6	14,4	13,9	2,0	14,1	13,8
7,4	14,3	13,8	1,8	14,2	13,9
7,2	14,2	13,7	1,6	14,2	14,0
7,0	14,1	13,7	1,4	14,3	14,0
6,8	14,0	13,6	1,2	14,4	14,4
6,6	14,0	13,5	1,0	14,5	14,6
6,4	13,9	13,5	0,8	14,6	14,7
6,2	13,8	13,5	0,6	14,7	14,8
6,0	13,8	13,4	0,4	14,8	14,9
5,8	13,8	13,4	0,2	15,0	—

*Wyniki:* Temperatura, dla której woda osiąga największą gęstość:  $4,4 \pm 0,16^\circ\text{C}$ .  
Względna różnica gęstości między  $10^\circ\text{C}$  a  $4^\circ\text{C}$ :  $-0,00016$ .

## Opis teoretyczny

Jednym z częściej obserwowanych w życiu codziennym zjawisk związanych z cząsteczkową naturą materii jest rozszerzalność cieplna – zarówno liniowa jak i objętościowa – ciał. Większość substancji zmienia swą objętość zgodnie ze wzorem

$$V = V_0(1 + \gamma T)$$

gdzie  $T$  jest temperaturą ciała zmierzoną w stopniach Celsjusza,  $V_0$  – objętością ciała w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ , zaś  $\gamma$  – stałym współczynnikiem rozszerzalności objętościowej, zależnym od rodzaju i stanu skupienia substancji.

Jednak nie wszystkie substancje podlegają temu prawu. W tej liczbie znajduje się też najpopularniejsza ciecz na ziemi – woda. Jej odmienność pod tym względem wynika ze specyficznej budowy cząsteczkowej.

Zjawisko rozszerzalności cieplnej wynika z oddziaływań elektromagnetycznych pomiędzy cząstkami substancji. Dla każdej cząsteczki istnieje położenie o minimalnej energii potencjalnej względem pozostałych cząsteczek, zaś jej energia wewnętrzna przekłada się na oscylacje wokół tego położenia. Wzrost temperatury, czyli wzrost energii wewnętrznej zwiększa amplitudę oscylacji, a co za tym idzie – średnią odległość pomiędzy sąsiednimi cząstkami. W cząsteczce wody występują wiązania kowalencyjne – polegających na uwspólnieniu par elektronowych pomiędzy związanymi atomami. Orbital  $1s$  atomu wodoru łączy się z orbitalem  $2p$  atomu tlenu we wspólny orbital  $\sigma$ . Duża różnica elektroujemności atomów przesunęła wspólne orbitale w kierunku atomu tlenu, z czego wynikają dwa fakty: polarność cząsteczki (po stronie atomu tlenu znajduje się względny ładunek ujemny, po stronie atomu wodoru – dodatni) oraz zmiana jej organizacji przestrzennej – kąt  $90^\circ$  między orbitalami  $\sigma$  zostaje rozsunięty do ok.  $104,5^\circ$  przez odpychające się, jednoimienne atomy wodoru.

Polarność cząsteczki wody sprawia, że nawet w stanie ciekłym jej budowa ma pewne cechy krystaliczne – cząsteczki łączą się nietrwałym wiązaniem wodorowym (pomiędzy atomami wodoru i tlenu różnych cząsteczek, o charakterze przyciągania elektromagnetycznego) w tzw. agregaty. W wodzie powyżej  $4^\circ\text{C}$  istnieją zarówno agregaty, jak i cząsteczki niezwiązane. Poniżej tej wartości zmniejsza się zawartość wolnych cząsteczek w wodzie, zaś zwiększa – agregatów. Agregaty są strukturami o dość rzadkim upakowaniu, co sprawia, że objętość próbki rośnie.

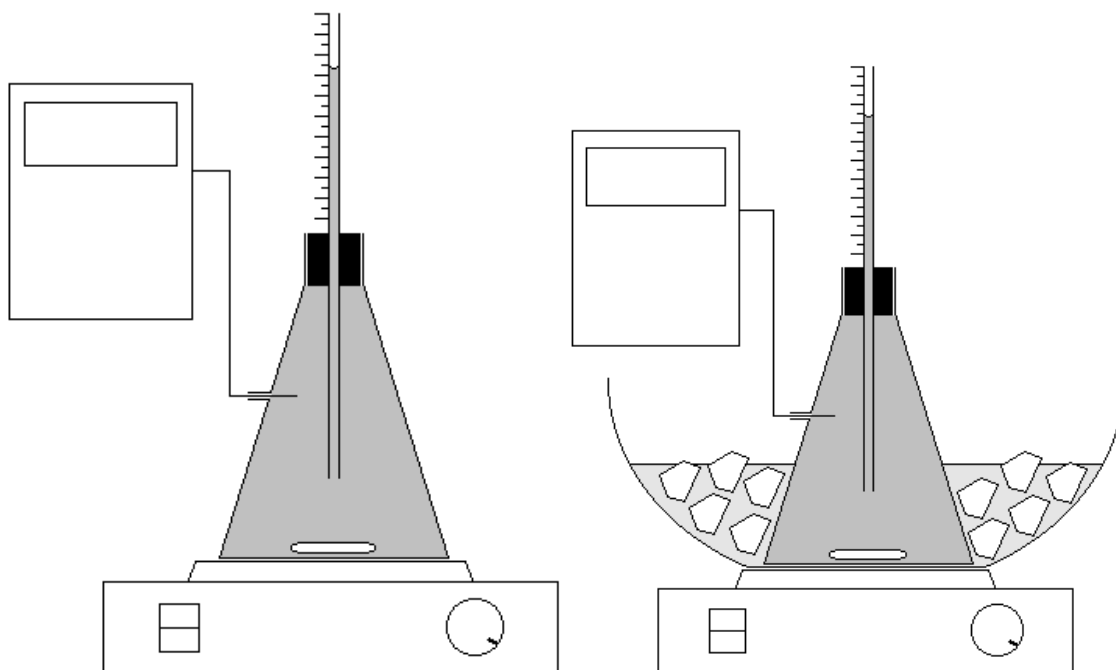
## Opis doświadczenia

W kuwecie z chłodziwem – lodem z solą kuchenną – umieszczona jest kolba z próbką wody destylowanej. Kolba wyposażona jest w wyskalowaną rurkę włosowatą oraz otwór, przez który wprowadzono sondę termometru elektronicznego. Kuweta umieszczona jest na mieszałce magnetycznym, by wywołać ruch wody w kolbie, a co za tym idzie, przyspieszyć wymianę ciepła z chłodziwem.

Zmiany objętości wody zadane są wzorem

$$\Delta V = \frac{\pi}{4} \Phi^2 h,$$

gdzie  $\Phi$  to przekrój kapilary, a  $h$  to zmierzona zmiana wysokości słupka wody w kapilarze.



Powyższe schematy przedstawiają układ pomiarowy. W kuwecie przygotowano mieszaninę chłodzącą – ok. 450g pokruszonego lodu z kilkoma łyżkami soli kuchennej. W zakorkowanej kolbie znajduje się woda destylowana o objętości ok.  $V_k = 310\text{cm}^3$  oraz dipol mieszadła magnetycznego. Do kolby wprowadzona jest sonda termometru elektronicznego. W pierwszej fazie doświadczenia kolba umieszczona jest w kuwecie z chłodziwem, ustawionej na mieszadle. Chłodziwo ma ujemną temperaturę, zatem temperatura wewnątrz kolby spada stopniowo aż do zera, kiedy to kolba zostaje wyciągnięta z kuwety. W miarę ochładzania się kolby, zapisywana jest wysokość słupa wody w kapilarze w momentach, gdy wskazanie termometru chwilowo stabilizuje się na wartościach co  $0,2^\circ\text{C}$ . Następnie kuweta zostaje zdjęta z mieszadła, zamiast niej umieszcza się na nim kolbę – tym razem ogrzewaną otaczającym powietrzem atmosferycznym. Do osiągnięcia temperatury  $11^\circ\text{C}$  w ten sam sposób zapisywane zostają odczyty ze skali kapilary.

### Opracowanie wyników pomiarów

Najmniejszą wysokość słupa wody (a zatem największą gęstość) odnotowano w trakcie ochładzania dla temperatur  $3,8 \div 5,0^\circ\text{C}$  oraz w trakcie ocieplania dla temperatur  $4,2 \div 4,6^\circ\text{C}$ . Średnia arytmetyczna pomiarów w obu przypadkach jest równa  $4,4^\circ\text{C}$ , zaś niepewności standardowe to odpowiednio

$$u^\downarrow(x) = \sqrt{\frac{1}{42}(0,6^2 + 0,4^2 + 0,2^2 + 0 + 0,2^2 + 0,4^2 + 0,6^2)} \approx 0,16$$

$$u^\uparrow(x) = \sqrt{\frac{1}{6}(0,2^2 + 0 + 0,2^2)} \approx 0,12.$$

Względna zmiana gęstości pomiędzy temperaturami 10°C i 4°C wynosi

$$\begin{aligned}\frac{\rho_{10^{\circ}\text{C}} - \rho_{4^{\circ}\text{C}}}{\rho_{10^{\circ}\text{C}}} &= 1 - \frac{\rho_{4^{\circ}\text{C}}}{\rho_{10^{\circ}\text{C}}} = 1 - \frac{V_{10^{\circ}\text{C}}}{V_{4^{\circ}\text{C}}} = 1 - \frac{V_k + \Delta V_{10^{\circ}\text{C}}}{V_k + \Delta V_{4^{\circ}\text{C}}} = 1 - \frac{V_k + \frac{\pi}{4}\Phi^2 h_{10^{\circ}\text{C}}}{V_k + \frac{\pi}{4}\Phi^2 h_{4^{\circ}\text{C}}} = \\ &= 1 - \frac{310 + \frac{\pi}{4}(0,17)^2 15,8}{310 + \frac{\pi}{4}(0,17)^2 13,6} \approx -0,00016.\end{aligned}$$

Dokładności pomiarowe wysokości słupka i temperatury to odpowiednio  $\Delta h = 0,1\text{cm}$  i  $\Delta T = 0,1^{\circ}\text{C}$ . Wynikające z nich niepewności standardowe to odpowiednio  $u(h) = \frac{\Delta h}{\sqrt{3}} \approx 0,57\text{cm}$  oraz  $u(T) = \frac{\Delta T}{\sqrt{3}} \approx 0,57^{\circ}\text{C}$ .

## Wnioski

Zgodnie z danymi zawartymi w literaturze, woda powinna osiągać swą najwyższą gęstość w temperaturze 4°C, jednak dane doświadczalne dały wynik zawyżony o 10%. Jedną z przyczyn tego faktu mogło być położenie sondy termometru wewnątrz kolby – dotykała ona ścianki naczynia, przez co temperatura wskazywana przez termometr mogła być wyższa niż w środku kolby.

Spaczone mogły być też odczyty z podziałki na kapilarze – wprawdzie wyskalowana była co 1mm i taki też powinien być maksymalny błąd paralaksy, ale ścianki rurki były bardzo grube, a zatem promienie światła doznawały większego przesunięcia w stosunku do pozornego miejsca widoczności powierzchni wody w słupku. Błąd wynikający z tego faktu zmienił się razem z położeniem oczu eksperymentatora, które z powodu długiego czasu trwania eksperymentu musiało się zmieniać. Zmiany kąta obserwacji wynikały również z niestabilnego umieszczenia kolby podczas pierwszej fazy doświadczenia – kolba przekrzywiała się w kuwecie z lodem i co pewien czas trzeba było ją przywracać do pionowego położenia.

Całe doświadczenie opiera się na założeniu, że próbka wody zawiera stałą jej masę – zaś porównanie krzywych ochładzania i ocieplania pokazuje, że warunek ten nie był spełniony. Na prawie całej rozpiętości temperatur wysokość słupka przy ocieplaniu jest niższa o ok.  $0,3 \div 0,7\text{cm}$  od analogicznej wartości podczas ochładzania. Taka różnica wysokości słupków oznacza ok.  $0,016\text{cm}^3$  różnicy objętości. Mogła być ona spowodowana parowaniem wody.