

Ogrzewacz chemiczny

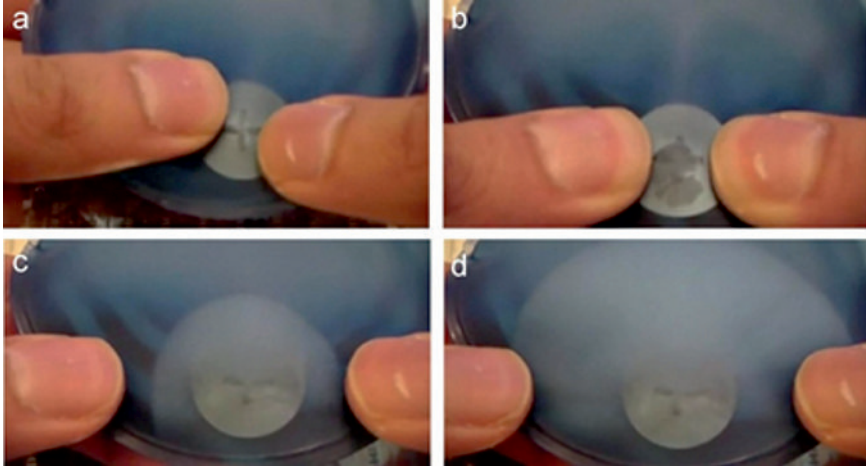
Ludzkie ciało jest dość dobrze przystosowane do ochrony przed upałami, natomiast dużo gorzej znosi mrozy. Dlatego zimowe spacery jednym kojarzą się z pięknymi widokami ośnieżonych budynków i drzew, a innym tylko i wyłącznie z zimnymi stopami albo dłońmi. Żeby zapobiec wychłodzeniu, oprócz odpowiedniego ubierania się, dzięki któremu można ograniczyć straty energii cieplnej, na zimowy spacer można też zabrać *ogrzewacz chemiczny*. Ogrzewacze te mają najczęściej postać plastikowych woreczków o różnych kształtach i rozmiarach: od małych, łatwo mieszczących się w dłoni saszetek, po kompresy i wkładki do butów.



Ogrzewacz chemiczny

Wewnątrz woreczka znajduje się przezroczysta ciecz – roztwór uwodnionego octanu sodu $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ lub uwodnionego tiosiarczanu sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Oprócz tego wewnątrz woreczka znajduje się mały, giętki metalowy krążek o lekko zakrzywionej powierzchni. Jego wygięcie zapoczątkowuje przemianę cieczy w ciało stałe. W ciągu kilkunastu sekund można prześledzić proces krystalizacji, obserwując stopniowe powiększanie się obszaru skrzepniętego roztworu.





Krystalizacja roztworu w ogrzewaczu chemicznym: a – naciśnięcie metalowego krążka powoduje uwolnienie kryształków znajdujących się w zagłębieniach jego powierzchni, b – rozpoczęcie procesu krystalizacji w pobliżu dysku, c i d – stopniowe powiększanie się obszaru zamrożonego roztworu.

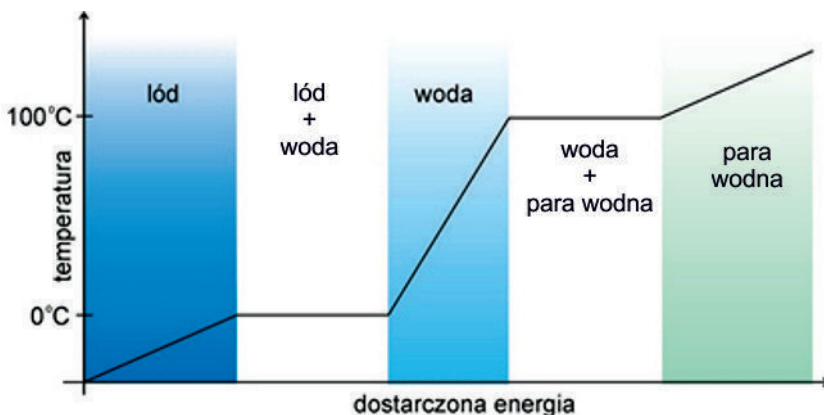
Krystalizacji towarzyszy wydzielanie się ciepła. Jest to tzw. *ciepło utajone*, czyli energia cieplna wymieniana przez układ z otoczeniem w trakcie przemiany fazowej (patrz ramka).

Przemiany fazowe

Podczas ogrzewania ciała stałego, cieczy lub gazu temperatura rośnie proporcjonalnie do ilości dostarczonego ciepła. Na poziomie mikroskopowym oznacza to stopniowe zwiększanie średniej prędkości ruchu cząstek danej substancji. W trakcie podgrzewania ciała bez zmiany jego stanu skupienia pochłonięta energia cieplna wyraża się wzorem

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T,$$

gdzie c oznacza ciepło właściwe, charakterystyczne dla danej substancji w określonym stanie skupienia, m oznacza masę, a ΔT różnicę temperatur.



Dla przykładu ciepło właściwe lodu wynosi 2100 J/(kg·K), co oznacza, że aby podnieść temperaturę jednego kilograma lodu o 1°C, należy dostarczyć 2100 J energii. Dla wody w stanie ciekłym ciepło właściwe wynosi 4190 J/(kg·K), więc aby podgrzać 1 kg wody o 1°C, należy dostarczyć aż 4190 J energii. Ciepło właściwe pary wodnej wynosi 1970 J/(kg·K), jest więc nieco niższe niż ciepło właściwe lodu.

W trakcie przemian fazowych, pochłanianie energii cieplnej następuje bez zmiany temperatury. Dzieje się tak dlatego, że pochłonięta energia jest wykorzystywana na zrywanie wiązań pomiędzy cząsteczkami substancji, a nie na zwiększenie ich średniej prędkości.

W trakcie przemian fazowych pochłonięta energia cieplna opisywana jest wzorem

$$\Delta Q = L \cdot m,$$

gdzie L oznacza utajone ciepło przemiany.

Ciepło topnienia lodu wynosi 334 kJ/kg, a ciepło parowania w temperaturze wrzenia wody 2257 kJ/kg. Oznacza to, że aby stopić kawałek lodu o masie 1 kg należy dostarczyć aż 334 000 J energii. Natomiast odparowanie 1 kg wody w temperaturze 100°C wymaga dostarczenia 2 257 000 J.

Powyższy wykres opisuje również przebieg ochładzania substancji. W miarę utraty energii cieplnej przez gaz spada jego temperatura, aż do momentu, gdy rozpoczyna się skraplanie. Następnie temperatura cieczy maleje aż do osiągnięcia temperatury krzepnięcia. Ciepło skraplania jest liczbowo równe ciepłu parowania. Podobnie, ciepło topnienia jest równe ciepłu krzepnięcia.

W przypadku czystego uwodnionego octanu sodu ciepło krzepnięcia jest równe 260 kJ/kg, a dla uwodnionego tiosiarczanu sodu wynosi ono 210 kJ/kg.

Temperatura ogrzewacza podnosi się miejscowo do nominalnej temperatury krzepnięcia roztworu. W przypadku roztworów standardowo wykorzystywanych w ogrzewaczach (o stężeniu około 20%) dla octanu sodu temperatura ta wynosi około 54°C, a dla tiosiarczanu sodu około 45°C. Ogrzewacz pozostaje ciepły przez około 20 min. Żeby ponownie go użyć należy zanurzyć go w gorącej wodzie i poczekać aż jego zawartość się stopi. W tym czasie następuje magazynowanie energii w ogrzewaczu.

Obserwacja procesu krzepnięcia roztworu, a następnie jego topnienia po włożeniu ogrzewacza do gorącej wody mogą prowadzić do dwóch ważnych pytań. Po pierwsze, skoro roztwór octanu sodu krzepnie w temperaturze 54°C, to jak to możliwe, że przed wygięciem metalowego krążka, w temperaturze pokojowej, zawartość ogrzewacza była płynna? Po drugie, co takiego dzieje się w trakcie naciskania metalowego dysku i dlaczego zapoczątkowuje to proces krystalizacji?

Żeby odpowiedzieć na te pytania, spróbujemy przyglądnąć się bliżej procesowi zamrażania na poziomie mikroskopowym. Aby ciecz mogła zamrażać konieczne jest spełnienie pewnych warunków. Przede wszystkim temperatura nie może być wyższa niż temperatura krzepnięcia substancji przy danym ciśnieniu. Ponadto, konieczna jest obecność tzw. *zarodków krystalizacji*. Czym są te zarodki? Otóż, zderzające się ze sobą cząsteczki cieczy mogą spontanicznie tworzyć skupiska – małe kryształki ciała stałego. To właśnie te małe kryształki odpowiedzialne są za zapoczątkowanie procesu krzepnięcia. Tworzenie zarodków ułatwia obecność zanieczyszczeń w roztworze. Zarodki tworzą się również przy powierzchni ścianek naczynia i to tym łatwiej, im bardziej porowata jest

ich powierzchnia. Małe skupiska cząstek rozpadają się jednak równie łatwo, jak się tworzą. Jeśli temperatura nie jest wystarczająco niska, żaden ze spon-tanicznie utworzonych zarodków nie osiąga krytycznego rozmiaru koniecznego do zapoczątkowania krystalizacji całego roztworu. Jeśli będziemy powoli ochład-dzać bardzo czystą ciecz w naczyniu o bardzo gładkich ściankach, to może-my dzięki temu obniżyć jej temperaturę dużo poniżej temperatury zamarzania i mimo tego pozostanie ona w stanie ciekłym. O takiej cieczy mówimy, że jest *przechłodzona*. Jeśli do przechłodzonej cieczy wrzucimy odpowiednio duży za-rodek, to nastąpi jej gwałtowne zamarznięcie. To właśnie ten proces obserwu-jemy w przypadku ogrzewacza chemicznego.

Gwałtowne zamarzanie przechłodzonej cieczy można również sprowokować poprzez zaburzenie mechaniczne, na przykład poprzez nagłe trącenie pojemni-ka lub jego ściśnięcie, a także poprzez wystawienie go na działanie fali dźwię-kowej. Jednak w przypadku roztworu zawartego w ogrzewaczach chemicznych konieczne do wywołania krystalizacji zaburzenie mechaniczne musiałoby być bardzo duże (ciśnienie rzędu 5000 atmosfer w temperaturze 20°C). Jest to praktyczne, ponieważ nie trzeba się martwić o to, że roztwór w ogrzewaczu za-marznie pod wpływem nagłego wstrząsu lub hałasu. W związku z tym musimy jednak odrzucić hipotezę, że zamarzanie cieczy w ogrzewaczu następuje na skutek naciskania metalowego dysku.

Co więc powoduje zamarzanie roztworu? Otóż metalowy dysk jest pokryty mikroskopijnymi rysami. W małych szczelinach na powierzchni tworzą się za-rodki krystalizacji. Na skutek wygięcia metalowego krążka zarodki te dostają się do roztworu i zapoczątkowują proces zamarzania. Ze względu na warun-ki panujące w zagłębieniach powierzchni metalowego krążka niektóre zarodki krystalizacji mogą przetrwać nawet podczas ogrzewania saszetki w celu jej ponownego użycia. Dzięki temu ogrzewacz może być używany wielokrotnie.

KC

Polecamy wykonanie doświadczenia z przechłodzoną wodą opisanego na s. 19.