

ĆWICZENIE NR 9 POMIAR CIEPŁA SPALANIA

1. Cel ćwiczenia:

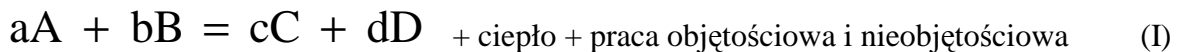
Celem ćwiczenia jest wyznaczenie ciepła spalania nieznanej substancji organicznej i zidentyfikowania jej na podstawie danych tabelarycznych

2. Podstawowe pojęcia

Termochemia jest działem chemii fizycznej zajmującym się badaniem efektów cieplnych reakcji chemicznych i powiązaniem ich z różnymi parametrami fizycznymi.

Dział termochemii zajmujący się pomiarami ciepła procesów nazywa się kalorymetrią.

Podczas reakcji chemicznej



gdzie A, B, C i D - reagenty, a, b, c, d – współczynniki stechiometryczne

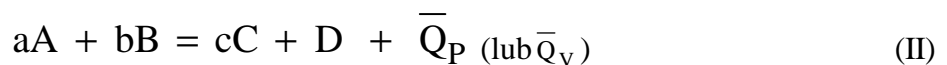
układ wymienia z otoczeniem ciepło, pracę objętościową konieczną do zmiany objętości, oraz inne rodzaje energii (na przykład elektryczną, promienistą) zwane ogólnie pracą nieobjętościową.

Podstawowymi pojęciami termochemii są: molowe ciepło reakcji \bar{Q}_P pod stałym ciśnieniem i molowe ciepło reakcji \bar{Q}_V w stałej objętości.

Molowe ciepło reakcji \bar{Q}_P (lub \bar{Q}_V) jest to ilość ciepła odniesiona do 1 mola reagenta (substratu lub produktu), wymieniona przez układ z otoczeniem podczas reakcji chemicznej przebiegającej w następujących warunkach:

- w izobaryczno - izotermicznych $P, T = \text{const.}$ (lub izochoryczno - izotermicznych $V, T = \text{const.}$),
- przy całkowitej przemianie substratów w produkty,
- gdy praca nieobjętościowa jest równa zero.

W termochemii stosuje się równania termochemiczne: jest to stechiometryczne równanie z podanym ciepłem molowym (dlatego należy równanie tak napisać, aby liczba moli odpowiedniego reagenta była równa 1). A zatem, gdy powyższe warunki są spełnione, równanie (I) przybiera postać (ciepło reakcji odnosi się tu do 1 mola reagenta D)



Reakcje mogą być endotermiczne (układ pobiera ciepło z otoczenia, $\Delta H > 0$) i egzotermiczne (układ oddaje ciepło do otoczenia $\Delta H < 0$). Dla potrzeb termochemii jest wygodnie przyjąć, że ciepło reakcji endotermicznych jest dodatnie ($\bar{Q}_P > 0$), a egzotermicznych – ujemne ($\bar{Q}_P < 0$) - z punktu widzenia układu.

Ciepło procesu jest pojęciem jednoznacznie określonym. Jeżeli reakcja osiąga stan równowagi chemicznej (a na ogół tak bywa), towarzyszący jej efekt z powodu niepełnej przemiany nie jest ciepłem reakcji. Również ciepło wymienione przez ogniwo dostarczające prąd elektryczny nie jest równe \bar{Q}_P lub \bar{Q}_V , gdyż praca nieobjętościowa nie jest równa zero.

3. Prawo Hessa

Prawo Hessa jest podstawowym prawem termochemii:

Molowe ciepło reakcji zależy tylko od rodzaju substratów i produktów, a nie zależy od drogi procesu.

Prawo Hessa umożliwia obliczanie ciepła reakcji na podstawie znanych efektów cieplnych, innych odpowiednich reakcji. Mianowicie, równania termochemiczne można traktować jak równania matematyczne np. dodawać lub odejmować stronami, mnożyć lub dzielić przez dowolną liczbę różną od zera.

Zależność pomiędzy wielkościami \bar{Q}_p i \bar{Q}_v , wyraża równanie:

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_v + \Delta v RT \quad (1)$$

gdzie $\Delta v = c + 1 - a - b$ jest różnicą sumy współczynników stechiometrycznych produktów i substratów (p. równanie (8.II))

$$\Delta v = \sum \Delta v_j (\text{produkty}) - \sum \Delta v_i (\text{substraty})$$

Obliczając różnicę współczynników stechiometrycznych Δv uwzględnia się tylko reagenty w fazie gazowej.

4. Prawo Kirchoffa

Prawo Kirchoffa podaje zależność molowego ciepła reakcji od temperatury.

$$\text{dla } P = \text{const:} \quad \bar{Q}_{p2} = \bar{Q}_{p1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta \bar{C}_p dT \quad (2)$$

$$\text{dla } v = \text{const:} \quad \bar{Q}_{v2} = \bar{Q}_{v1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta \bar{C}_v dT \quad (3)$$

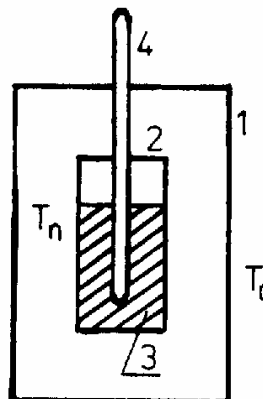
$$\text{gdzie:} \quad \Delta \bar{C}_p = \sum v_j \bar{C}_{pj} (\text{produkty}) - \sum v_i \bar{C}_{pi} (\text{substraty})$$

$$\Delta \bar{C}_v = \sum v_j \bar{C}_{vj} (\text{produkty}) - \sum v_i \bar{C}_{vi} (\text{substraty})$$

Wielkości \bar{C}_v i \bar{C}_p oznaczają molowe pojemności cieplne reagentów. Są to ilości ciepła potrzebne do ogrzania 1 mola substancji o 1 K w warunkach $v = \text{const}$. lub $P = \text{const}$.

5. Rodzaje kalorymetrów

Podstawowym przyrządem do pomiaru ciepła jest kalorymetr. Jego konstrukcja może być różna. Zasadniczymi jego częściami są (rys.8.2): osłona kalorymetryczna, naczynie kalorymetryczne z badaną próbką i czujnikiem termometrycznym np. z termometrem rtęciowym. Naczynie z próbką i czujnikiem nazywa się wewnętrzną częścią kalorymetru. Zadaniem osłony jest przeciwdziałanie wymianie ciepłej pomiędzy otoczeniem i naczynkiem z próbką.



Rys. 1. Ogólny schemat kalorymetru. 1 - osłona, 2 - naczynie kalorymetryczne, 3 - próbka, 4 - czujnik termometryczny T_0 i T_n - temperatury osłony i naczynka

Brak jest ogólnie przyjętej klasyfikacji kalorymetrów. Często stosowanym jest podział na trzy grupy:

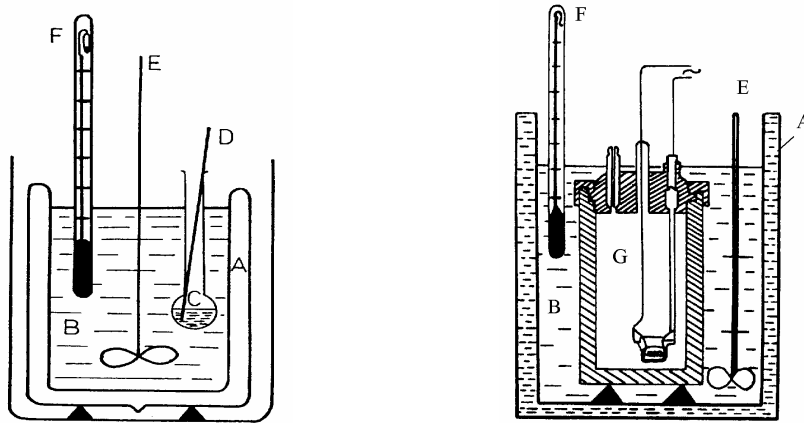
- **kalorymetry izotermiczne**, w których temperatury osłony T_0 i naczynka T_n są stałe podczas pomiaru ($T_0 = T_n = \text{const.}$, rys..1)

- **kalorymetry adiabatyczne**, w których temperatury osłony T_0 i naczynka T_n są sobie równe, lecz zmieniają się podczas pomiaru ($T_0 = T_n \neq \text{const.}$)

- **kalorymetry nieizotermiczne - nieadiabatyczne**, w których warunki prowadzenia pomiaru mogą być bardzo różne ($T_0 \neq T_n \neq \text{const.}$).

W dwóch pierwszych grupach, ze względu na równość temperatur $T_0 = T_n$, nie ma wymiany ciepła wewnątrz kalorymetru. Nadają się one do pomiaru małych efektów cieplnych.

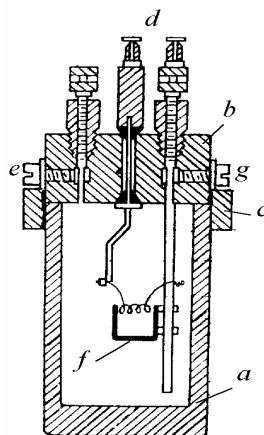
Przykładem kalorymetru nieizotermicznego - nieadiabatycznego jest bardzo rozpowszechniony kalorymetr diatermiczny ($T_0 = \text{const.}$, $T_n \neq T_0$). Jego schemat jest podany na rysunku 2.



Rys.2. Schemat kalorymetru diatermicznego dla procesów a) w fazie ciekłej i b) spalania.

A- osłona izolacyjna, B- ciecz kalorymetryczna, D- bagietka do rozbijania ampulek, C- ampulka z badaną substancją, E- mieszanina, F- termomet Beckmana

Służą one do oznaczania ciepła reakcji chemicznych przebiegających w fazie ciekłej, ciepła spalania itd. Osłonę zewnętrzną kalorymetru może stanowić naczynie Dewara, które ma na celu zmniejszyć wymianę ciepła między kalorymetrem a otoczeniem. Naczynie wypełnia się odpowiednią cieczą lub roztworem (cieczą kalorymetryczną). Układ jest wyposażony w mieszaninę i czujnik termometryczny. Substraty badanej reakcji znajdują się początkowo: jeden w roztworze (B), a drugi w ampulce szklanej (C).



Rys.3. Schemat bomby kalorymetrycznej

Ciecz kalorymetryczna wraz z wszystkimi zanurzonymi w niej częściami jest odpowiednikiem naczynka kalorymetrycznego. Zapoczątkowanie reakcji następuje po przebiciu w odpowiednim momencie dna ampułki (C) za pomocą szklanej bagietki (D) lub wrzuceniu kryształka itd. Mieszadło zapewnia zarówno szybkie wymieszanie reagentów jak i utrzymanie równomierności rozkładu temperatury w kalorymetrze. W przypadku pomiaru ciepła spalania zamiast naczynia Dewara stosowana jest osłona metalowa, wewnątrz której umieszcza się bombę kalorymetryczną zamiast ampułki z badanym reagentem.

Schemat bomby został przedstawiony na rys.3. Główną jej częścią jest cylindryczne naczynie z nierdzewnej stali (a) zamykane w górnej części pokrywą (b) i dociskane za pomocą nagwintowanego pierścienia (c). W pokrywie umieszczone są dwa zawory: doprowadzający tlen (e) i odprowadzający gazy po spaleniu (g). Osadzone są także elektrody (d) doprowadzające prąd elektryczny do wnętrza cylindra. Zważoną próbkę badanej substancji w postaci sprasowanej pastylki z umieszczonym w jej środku drucikiem służącym do zapłonu próbki, umieszcza się w naczynku (f) i podłącza się drucik do elektrod. Do stalowego cylindra wprowadza się tlen pod ciśnieniem około $0,6 \text{ MN/m}^2$. Przygotowaną w ten sposób do pomiaru bombę zanurza się w wodzie wypełniającej naczynie kalorymetryczne, zaopatrzone w mieszadło i termometr (rys.2b). Całość otoczona jest płaszczem izolacyjnym (osłoną).

6. Pomiar ciepła w kalorymetrze diatermicznym

Każdy pomiar ciepła spalania składa się więc z dwóch części:

- 1- wyznaczania pojemności cieplnej (stałej) kalorymetru K (na podstawie pomiaru z substancją wzorcową)
- 2- oznaczania ciepła spalania Q_{mierz} dla badanej substancji

Po zestawieniu układu pomiarowego jak na rys. 3 należy włączyć mieszadło. Po kilku minutach (5-10 min), gdy temperatury poszczególnych części wyrównają się, można przystąpić do właściwego pomiaru.

Pomiar kalorymetryczny składa się z trzech okresów: **początkowego, głównego i końcowego**. Podczas tych okresów odczytuje się i zapisuje temperaturę układu co 0,5 minut z dokładnością do 0,001 K. W okresie początkowym należy wykonać co najmniej 10 odczytów temperatury. Po odczytaniu ostatniej temperatury okresu początkowego, a przed pierwszym odczytem okresu głównego, w czasie 0,5 min. należy zainicjować badany proces (stłuc ampułkę z badaną substancją, spalić pastylkę itd). Następnie systematycznie co 0,5 min. dokonuje się dalszych odczytów, aż zmiany temperatury (tzw. bieg termometru) staną się małe lub temperatura będzie stała. Jest to końcowy okres pomiaru. W okresie tym należy wykonać co najmniej 10 odczytów, aby wykazać, że rzeczywiście temperatura zmienia się nieznacznie lub pozostaje stała. Wówczas pomiar można zakończyć.

Uwaga 1. Robienie przerwy po okresie początkowym jest niedopuszczalne. Zainicjowanie badanego procesu musi być wykonane w ciągu 0,5 min przed kolejnym odczytem.

Uwaga 2. Może się zdarzyć, że rozpoczęcie procesu nie zostanie wykonane odpowiednio szybko lub po jego zapoczątkowaniu temperatura rośnie zbyt szybko i jej odczyt jest niemożliwy. Wówczas w tabeli zapisów odczytów należy to zaznaczyć (np. w miejsce nieodczytanej temperatury postawić kreskę), a nie podawać odczytów później dokonanych.

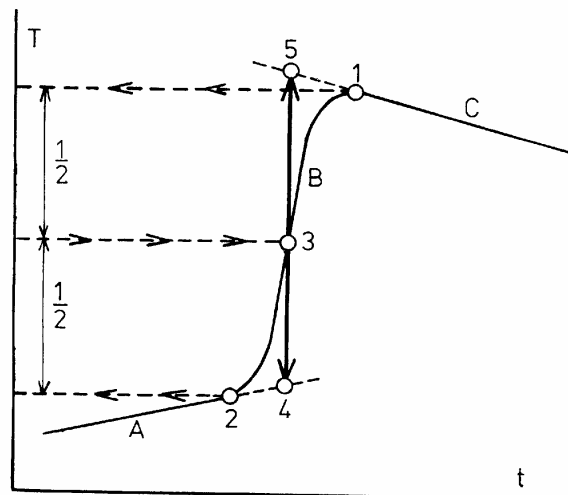
Podstawą obliczenia mierzonych efektów cieplnych jest **bilans cieplny**: ciepło dostarczone do kalorymetru (lub w nim wydzielone) jest równe sumie ciepła zużytego na podgrzanie układu i ciepła wymienionego z otoczeniem (oddanego do otoczenia lub z niego pobranego). A zatem, ilość ciepła mierzonego Q_{mierz} w badanym procesie jest równa:

$$Q_{\text{mierz}} = — K (\Delta T + \Sigma v) \quad (4)$$

gdzie K - pojemność cieplna lub stała kalorymetru, ΔT - zmiana temperatury układu spowodowana ciepłem badanego procesu, Σv - poprawka na wymianę ciepła.

Znak „minus” we wzorze wynika stąd, że w przypadku procesu egzotermicznego $Q_{\text{mierz}} < 0$, a zmiana temperatury $\Delta T > 0$.

W celu znalezienia wartości $\Delta T + \sum v$ sporządza się na podstawie otrzymanych odczytów wykres zależności zanotowanej temperatury T od czasu t (rys.4).



Rys. 4. Wykres zależności temperatury T wewnętrznej części kalorymetru od czasu t podczas pomiaru kalorymetrycznego
A, B, C - odpowiednio okresy: początkowy, główny i końcowy

Odczytu dokonuje się następująco:

- przedłużając linie proste odpowiadające okresom początkowemu i końcowemu otrzymuje się punkty 1 i 2 (są to punkty zakrzywienia na linii prostej)
- przez punkty 1 i 2 prowadzi się linie poziome do przecięcia z osią rzędnych
- wyznacza się środek odcinka pomiędzy poprowadzonymi liniami poziomymi
- przez ten punkt środkowy prowadzi się linię poziomą do przecięcia z krzywą $T = f(t)$, otrzymując punkt 3
- przez punkt 3 prowadzi się linię pionową do przecięcia z liniami prostymi odpowiadającymi okresom początkowemu i końcowemu, wskazanymi powyżej w pkt.a. Otrzymuje się punkty 4 i 5. Wartość rzędnej pomiędzy tymi punktami odpowiada szukanej wartości $\Delta T + \sum v$.

7. Wskazówki do wykonania ćwiczeń

I. Wyznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru – stałej K

1. Po zważeniu na wadze analitycznej (z dokładnością do 0,0001g) pastylkę substancji wzorcowej umieścić w bombie kalorymetrycznej jak na rys. 3. Konieczne jest zwrócenie bacznej uwagi na umocowanie drucików umocowanych w pastylce, tak by z jednej strony istniało dobre połączenie z elektrodami bomby, a z drugiej - druciki nie dotykały tygielka lub obudowy.

Uwaga: Wszystkie prace należy wykonywać delikatnie, aby nie doprowadzić do zniszczenia pastylki bądź ulamania drucików.

2. Następnie po zmontowaniu bomby i sprawdzeniu obwodu elektrycznego zapłonu, napełnić ją tlenem pod ciśnieniem około $0,6 \text{ MN/m}^2$.

Uwaga. Napełnianie bomby jest dopuszczalne tylko pod kierunkiem pracownika laboratorium.

Bombę umieścić w naczyniu kalorymetrycznym tak, by była całkowicie zanurzona. Woda powinna mieć temperaturę wskazaną w instrukcji (w razie konieczności wodę należy podgrzać lub oziębić).

3. Po zmontowaniu układu jak na rys.2, tzn. po napełnieniu wodą, połączeniu przewodów z końcówkami elektrod, wstawieniu termometru Beckmanna, nakryciu kalorymetru oraz

uruchomieniu mieszadła, układ pomiarowy jest gotowy do rozpoczęcia pomiaru kalorymetrycznego.

4. Po wykonaniu co najmniej 10 odczytów okresu początkowego rozpocząć okres główny przez wciśnięcie odpowiedniego włącznika zapłonu, co spowoduje spalenie próbki za pomocą iskry elektrycznej.

5. Po zakończeniu pomiarów wyłączyć mieszadło i układ zasilania, a następnie wyjąć bombę. Za pomocą klucza odkręcić śrubę znajdującą się w bocznej ścianie głowicy bomby, aby umożliwić wylot gazów spalinowych. Po rozkręceniu bomby przemyć ją małą ilością wody destylowanej.

6. Stałą **K** obliczyć ze wzoru (5), przy czym ciepło Q_w jest równe:

$$Q_w = g q_{spw}$$

gdzie g - masa pastylki substancji wzorcowej [g], q_{spw} - gramowe ciepło spalania substancji wzorcowej (dla kwasu benzoowego $q_{spw} = -26,51$ w 20°C i $-26,47$ kJ/g w 25°C). Wartości $\Delta T + \sum v$ należy odczytać z rysunku sporządzonego dla spalanej substancji wzorcowej.

II. Pomiar ciepła spalania substancji badanej

1. Z drucika stalowego wykonać spiralę i umieścić wewnątrz tulei przyrządu do prasowania pastylek, tak by końce drucika znajdowały się na zewnątrz. Do tulei wsypać około 0.7 - 1 g substancji badanej. Po sprasowaniu pastylkę zważyć na wadze i następnie wykonać wszystkie czynności przygotowawcze identycznie jak w pierwszej części ćwiczenia (pkt.I), w której opisano metodę wyznaczania pojemności cieplnej kalorymetru.

Uwaga. W tej części ćwiczenia nie wolno dolewać lub odlewać wody z kalorymetru, gdyż zmieni to jego pojemność cieplną.

2. Wykonać pomiar kalorymetryczny.

3. Mierzone ciepło Q_{mierz} obliczyć ze wzoru (4). Wartość $\Delta T + \sum v$ należy odczytać z rysunku sporządzonego dla spalanej substancji badanej.

4. Wynik podać w [kJ/mol] i zidentyfikować substancję spaloną na podstawie danych tabelarycznych.

Wyniki pomiarów zestawić w tabeli

	Tabletka wzorcowa.....		Tabletka badana.....	
	Masa=.....[g]; q_{spw} =.....[kJ/g]		Masa=.....[g]	
	Czas [s]	T [K]	Czas [s]	T [K]
Okres początkowy	1		1	
	2		2	
	.		.	
	.		.	
	10		10	
Okres główny	1		1	
	2		2	
	.		.	
	.		.	
	10		10	
Okres końcowy	1		1	
	2		2	
	.		.	
	.		.	
	10		10	