

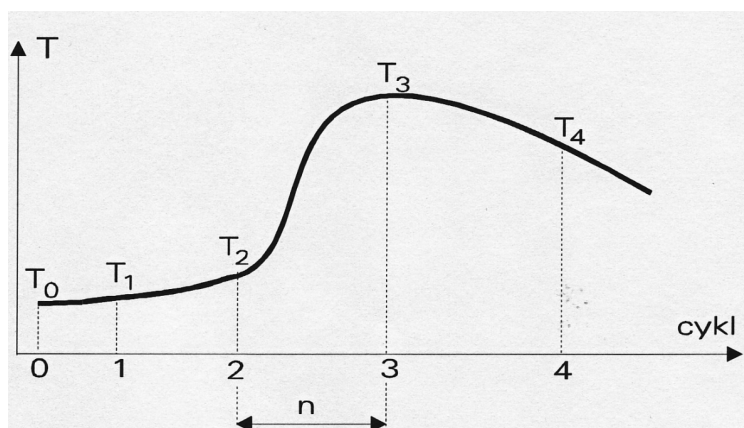
ĆWICZENIE NR 9

WYZNACZANIE CIEPŁA SPALANIA SUBSTANCJI STAŁYCH

Wyznaczanie ciepła spalania związków ciekłych i stałych w warunkach stałej objętości przeprowadza się metodą kalorymetryczną, w tzw. **bombie kalorymetrycznej**. Pomiaru efektu cieplnego dokonuje się w przyrządzie zwanym kalorymetrem.

Składa się on z kalorymetru właściwego (naczynie wypełnione wodą wraz z bombą kalorymetryczną) oraz płaszczem o stałej temperaturze. W wyniku przebiegu reakcji chemicznej temperatura w układzie zmienia się. Jednym ze sposobów wyznaczenia ciepła spalania jest tzw. *metoda w kalorymetrze diatermicznym*. Ten specyficzny typ kalorymetru charakteryzuje się małą wymianą ciepła pomiędzy kalorymetrem właściwym, a płaszczem. Wymianę tę uwzględnia się w obliczeniach w postaci tzw. poprawki na przekazywanie ciepła. Spalanie substancji w bombie kalorymetrycznej jest przemianą izochoryczną, w której układ nie wykonuje pracy objętościowej. Ciepło tej przemiany jest równe zatem zmianie energii wewnętrznej. Ponieważ energia wewnętrzna układu jest funkcją temperatury, więc pomiar ciepła przemiany izochorycznej polega na dokładnym oznaczeniu przyrostu temperatury.

Każdy pomiar kalorymetryczny można podzielić na **trzy okresy czasowe**. Przedział pierwszy, który nazywa się **wstępnym**, zaczyna się w chwili, gdy rozpoczyna się obserwację temperatury w kalorymetrze i kończy w chwili zainicjowania badanej przemiany. W tym przedziale (pomiędzy T_1 i T_2) temperatura wody, w której jest zanurzona bomba rośnie w wyniku pracy mieszadła). W momencie zainicjowania reakcji zaczyna się okres drugi, nazywany **głównym** (pomiędzy T_2 i T_3). Przedział ten kończy się w chwili, gdy temperatura w kalorymetrze osiągnie maksymalną wartość. Dalej zaczyna się przedział trzeci, zwany **końcowym**. Przedział końcowy trwa przez cały czas odczytywania temperatury po osiągnięciu przez nią wartości, w której zmiany zachodzą liniowo (pomiędzy T_3 i T_4), czasem równej wartości maksymalnej. Poniższy rysunek przedstawia zmiany temperatury w kalorymetrze KL-12Mn.



Cykl:

- 0 - Włączenie kalorymetru i ustabilizowanie temperatury wewnątrz kalorymetru (2min.)
- 1 - Przedział wstępny - rejestracja temperatury T_1 i odmierzenie pewnego odcinka czasu przed zainicjowaniem reakcji (5 min.)
- 2 - Przedział główny - rejestracja temperatury T_2 i zapłon próbki w bombie kalorymetrycznej (n min.)
- 3 - Przedział końcowy - rejestracja temperatury T_3 (T maksymalna) , (5 min.)
- 4 - Rejestracja temperatury T_4 i zakończenie pracy.

Gdyby układ był idealnie izolowany cieplnie, to temperatury w przedziale wstępnym i końcowym rosłyby liniowo w funkcji czasu (rosłyby w wyniku pracy mieszadła). Całkowity wzrost temperatury układu byłby wówczas równy różnicy tych dwóch temperatur. W rzeczywistości temperatura układu podczas pomiaru zmienia się nieznacznie w przedziale pierwszym i znacznie w przedziale końcowym w wyniku wymiany energii na sposób ciepła między układem a otoczeniem. Wskutek tego maksymalna, zmierzona w kalorymetrze

temperatura jest niższa od temperatury, jaką osiągnąłby układ, gdyby wyrównanie temperatury nastąpiło w nieskończenie krótkim czasie.

W przypadku tego doświadczenia pomiar ciepła spalania wyznacza się metodą pomiarów porównawczych. Metoda polega na bezpośrednim porównaniu ciepła spalania substancji badanej z ciepłem spalania substancji wzorcowej. Oba wyniki muszą pochodzić z pomiarów wykonanych w identycznych warunkach. Podstawowym wzorcem termochemicznym, zatwierdzonym przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), jest **kwas benzoesowy**.

Obliczenia

Ciepło spalania Q_s [J/g] badanej substancji można wyrazić za pomocą równania:

$$-Q_s = K \cdot \Delta T$$

gdzie: K – stała kalorymetru, ΔT - skorygowany przyrost temperatury w procesie głównym reakcji.

Stałą kalorymetru obliczamy na podstawie spalania substancji wzorcowej. Znając jej ciepło spalania Q_w i $\Delta T = T_3 - T_2$ możemy obliczyć K

$$K = -\frac{Q_w}{\Delta T}$$

Wyznaczanie pojemności cieplnej (stałej K) kalorymetru.

Pojemność cieplną (stałą K) kalorymetru wyznacza się w sposób identyczny jak ciepło spalania próbki paliwa z tym tylko, że w miejsce badanej próbki stosuje się substancję o ściśle określonym cieple spalania - **kwasy benzoowy**. Próbkę do spalania powinna być przygotowana w postaci pastylki. Wszystkie warunki pomiaru (objętość wody, temperatura, ciśnienie itp.) ustalone w czasie oznaczania pojemności cieplnej **K** zobowiązują do dalszego ścisłego ich przestrzegania przy normalnej pracy z danym kalorymetrem.

Wartość ciepła spalania kwasu benzoowego w temperaturze 298,15 K i pod ciśnieniem 30 atm. wynosi $Q_w = -26433$ [J/g].

WYKONANIE POMIARÓW

1. Pomiar należy przeprowadzać w temperaturze ok. 25°C (temperatura płaszcza).
2. Przygotować pastylkę badanego paliwa według instrukcji do pastylkarki. Jeśli jest nowa substancja badana najpierw wykonać 3 pastylki bez drutu oporowego w celu wyczyszczenia pastylkarki.
3. W czystym tyglu należy umieścić pastylkę, tak by drut oporowy nie dotykał do ścianek tygla. Końce drutu oporowego należy zamocować do elektrod. W tym celu należy podnieść tulejki zaciskowe i wsunąć końcówki drutu w nacięcia elektrod i nasunąć z powrotem zaciski. Niedokładne przyleganie drutu oporowego do elektrod może spowodować tworzenie łuku elektrycznego zniekształcającego w sposób bardzo istotny wynik pomiaru.
4. Do bomby należy wlać 2 cm³ wody destylowanej, włożyć głowicę bomby i dokładnie zakręcić pierścień uszczelniający. Napełnienie bomby tlenem należy wykonywać w następującej kolejności (**tylko w obecności prowadzącego**):
 - a) połączyć wylot z butli tlenowej za pomocą kapilary z wlotem bomby
 - b) przedmuchać bombę tlenem w celu usunięcia powietrza - należy przepuścić niewielką ilość tlenu przez bombę z otwartym zaworem.
 - c) zamknąć zawór bomby
 - d) napełnić bombę tlenem aż do uzyskania żadanego ciśnienia, które odczytuje się na manometrze – **1,3 MPa (13 bar)**
 - e) zamknąć zawór butli po osiągnięciu żadanego ciśnienia w bombie;
 - f) odłączyć kapilarę od bomby.
5. Napełnić naczynie kalorymetryczne dokładną ilością wody, która zostanie podana przez prowadzącego. Należy posłużyć się wagą techniczną (najpierw zważyć puste naczynie, a następnie dodać określoną ilość wody). Ważenie należy wykonać z dokładnością do 0,5 g.

6. Umieścić bombę kalorymetryczną w naczyniu z wodą, a następnie nałożyć na elektrody końcówki przewodów od zapłonu. Zamknąć pokrywę kalorymetru.
7. Należy odczekać 15 minut przed załączeniem cyklu pomiarowego, aby temperatura układu ustabilizowała się
8. Włączyć komputer i uruchomić program sterujący kalorymetrem KL-12Mn.
9. Uruchomić pomiar (przy użyciu programu). Dane pomiaru, które należy wpisać: **numer próby**, **rodzaj paliwa**, **operator**, (opcjonalnie: **masa pastylki** (po odliczeniu masy drutu oporowego) oraz pojemność cieplną (**stała K**) kalorymetru). Do obliczeń stosowane będą wyniki T_{1-4} oraz n . Należy zwrócić uwagę, czy wprowadzony jest numer bomby.
10. Pomiar powtórzyć kilkakrotnie (przy oznaczaniu pojemności cieplnej 3-5 spaleń substancji wzorcowej, przy badaniu substancji badanej 2-3 pomiarów).

Opracowanie wyników

1. Na podstawie pomiarów ciepła spalania substancji wzorcowej wyznaczyć stałą K kalorymetru

Lp	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	ΔT	m [g]	Q _{mW} [J/g _m]	Q _w [J/g] kw. benzoesowy	K _i	K _{śr}
1										
2										
3										
n										

Obliczenia:

$$Q_w = \frac{Q_{mW}}{m}$$

$$K_i = \frac{-Q_w}{\Delta T}$$

- | | |
|----|----|
| 1) | 1) |
| 2) | 2) |
| 3) | 3) |

2. Obliczyć ciepło spalania badanej substancji i na podstawie obliczonej wartości zidentyfikować ją.

Lp	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	ΔT	m [g]	Q _{mB} [J/g _m]	Q _{mBi} badana substancja	Q _{Bśr} [J/g]
1									
2									
3									
n									

Obliczenia: $Q_{mB} = \Delta T \cdot K$ $Q_B = \frac{Q_{mB}}{m}$ [J/g]

Badana substancja

Ciepło spalania (z literatury)

(podać źródło)

Masa molowa.....Wzór chem. strukturalny:

Opracowanie wyników

3. Na podstawie pomiarów ciepła spalania substancji wzorcowej wyznaczyć stałą K kalorymetru

Lp	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	ΔT	m [g]	Q _{mW} [J/g _m]	Q _W [J/g] kw. benzoesowy	K _i	K _{śr}
1										
2										
3										
n										

Obliczenia (przyjąć K_w podaną w instrukcji aparatu):

$$Q_{mW} = \Delta T \cdot K_W \quad \text{gdzie } K_W = 12560 \text{ J}^\circ\text{C} \quad Q_W = \frac{Q_{mW}}{m} \quad K_i = \frac{-Q_W}{\Delta T}$$

1) 1) 1)

2) 2) 2)

3) 3) 3)

4. Obliczyć ciepło spalania badanej substancji i na podstawie obliczonej wartości zidentyfikować ją.

Lp	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	ΔT	m [g]	Q _{mB} [J/g _m]	Q _{mBi} badana substancja	Q _{Bśr} [J/g]
1									
2									
3									
n									

Obliczenia: $Q_{mB} = \Delta T \cdot K$ $Q_B = \frac{Q_{mB}}{m}$ [J/g]

Badana substancja

Ciepło spalania (z literatury)

(podać źródło)

Masa molowa.....Wzór chem. strukturalny: