

Ćwiczenie 1. Wyznaczanie molowego ciepła rozpuszczenia i ciepła reakcji zobojętnienia.

Niemal wszystkim przemianom fizycznym i chemicznym zwykle towarzyszy wymiana energii na sposób ciepła, a także wykonywana jest praca objętościowa (związana z zmianą objętości układu) czy praca elektryczna. Dlatego też **pierwsza zasada termodynamiki** głosi, że energię wewnętrzną układu można zmienić jedynie dzięki oddziaływaniu z otoczeniem – poprzez wymianę ciepła lub wykonanie pracy. Ilość energii wymieniona na sposób ciepła zależy od wielu czynników: od rodzaju, ilości i stężeń reagentów, od ich stanów skupienia, od temperatury, ciśnienia czy warunków prowadzenia reakcji. Z uwagi na wpływ wielu czynników na ciepło reakcji zwykle normalizuje się warunki prowadzenia procesu, przeprowadzając daną reakcję w warunkach stałego ciśnienia, stałej temperatury, czy w stałej objętości. Obecnie obowiązujące wg. IUPAC*, *warunki standardowe* to: temperatura 273,15 K, ciśnienie zewnętrzne równe 10^5 Pa (1000 hPa), a reakcje prowadzi się tak, aby z czystych substratów powstawały czyste produkty. Natomiast *warunki normalne* zdefiniowane są wartościami: temperatura 273,15 K, ciśnienie 101 325 Pa (1013,25 hPa). Oczywiście pewne oznaczenia mogą być wykonywane przy innych wartościach, niż te określone jako warunki normalne czy standardowe. Przykładowo znacznie łatwiej jest przyjąć za punkt odniesienia temperaturę 20-25 °C, niż chłodzić laboratorium do temperatury 0 °C.

Dział techniki pomiarowej, który zajmuje się oznaczaniem ciepła wymienionego w procesach fizykochemicznych nazywa się **kalorymetrią** (łac. *calor* – ciepło). Kalorymetria dostarcza wielu cennych informacji o termodynamicznym przebiegu procesu. Pomiar ciepła przemiany umożliwia bowiem ustalenie wartości zmian innych wielkości termodynamicznych takich jak entalpia, entropia i wiele innych. Warto zaznaczyć, że także w organizmach żywych powstaje ciepło, (które następnie jest wykorzystywane jako praca mechaniczna, czy elektryczna), do aktywacji reakcji chemicznych zachodzących w organizmie, czy jako energia fal elektromagnetycznych. Ponieważ organizm człowieka utrzymuje stałą temperaturę (termoregulacja) część ciepła jest odprowadzana różnymi drogami na zewnątrz, co także wykorzystuje się w pomiarach kalorymetrycznych.

Zasada pomiarów kalorymetrycznych

Proces, którego efekt cieplny mamy oznaczyć prowadzimy bezpośrednio w kalorymetrze. Istnieje wiele rodzajów kalorymetrów, które są dostosowane np. do pomiarów efektów cieplnych zachodzących podczas spalania gazów (kalorymetr Junkersa) czy ciał stałych (tzw. bomba kalorymetryczna), pomiarów ciepła reakcji w roztworze (kalorymetr reakcyjny), pomiarów ciepła wydzielającego się podczas wzrostu bakterii itd. Pod względem zasady działania kalorymetry dzielimy na adiabatyczne i izotermiczne.

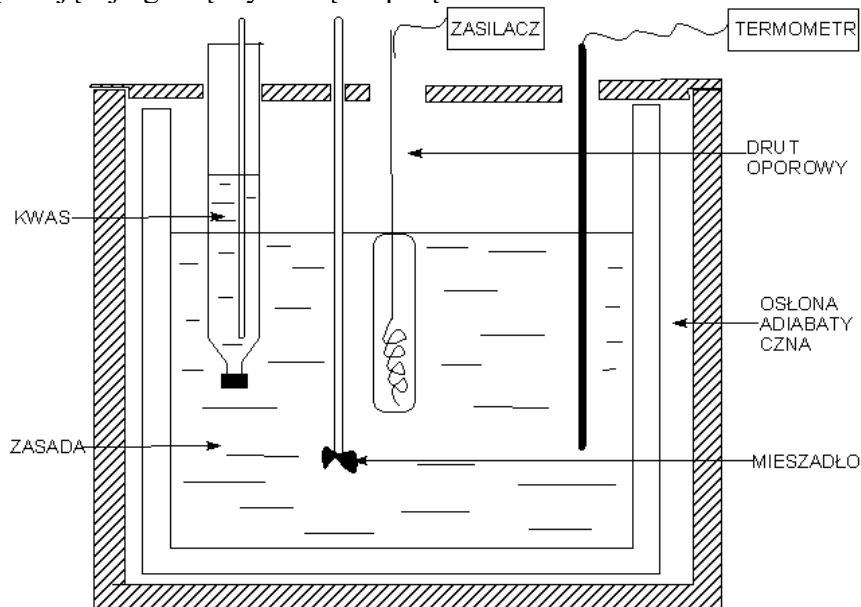
* IUPAC – Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej w 1982 r. zatwierdziła te wartości ($T=273,15\text{K}$, $p=10^5$ Pa) - wcześniej przyjmowano ciśnienie standardowe równe 101325 Pa (1 atm.) – zatem w starszych opracowaniach można spotkać się z wartością ciśnienia $p=1$ atm, dla warunków standardowych.

Narodowy Instytut Standaryzacji i Technologii określa natomiast jako warunki standardowe $T=293,15$ K (20°C); $p=1013,25$ hPa. Dodatkowo często w literaturze spotkać się można z definicją *stanu standardowego*, w którym przyjmuje się temperaturę $T=25^\circ\text{C}$ (298,15 K).

W kalorymtrze adiabatyicznym nie ma wymiany ciepłej pomiędzy kalorymetrem i otoczeniem, a ciepło procesu powoduje zmianę temperatury wewnątrz kalorymetru. Kalorymetr izotermiczny natomiast utrzymuje stałą temperaturę, a ciepło w nim wydzielone jest przekazywane do odpowiedniego odbieralnika i tam bezpośrednio mierzone.

Podziały kalorymetrów na adiabatyiczne i nieadiabatyiczne oraz izotermiczne i nieizotermiczne są niezależne od siebie, co oznacza że kalorymetr adiabatyiczny może być zarówno izotermiczny, jak i nieizotermiczny. Natomiast kalorymetry nieadiabatyiczne są prawie zawsze nieizotermiczne. Jeśli taki kalorymetr umieści się w termostatowanej kąpieli, która będzie stanowiła osłonę izotermiczną, to taki kalorymetr jest okreśłany mianem diatermicznego.

Pomiary kalorymetryczne polegają na dokładnym oznaczeniu zmiany temperatury wywołanej pobraniem lub wydzielaniem ciepła w badanym procesie. W większości przypadków kalorymetry (podobnie jak ten stosowany w ćwiczeniu, którego schemat przedstawiono na rys. 1) pracują w zmiennej temperaturze i nie są całkowicie zabezpieczone od wymiany ciepłej z otoczeniem. Z uwagi tylko na częściową izolację kalorymetru od otoczenia, należy określić poprawkę temperaturową, która uwzględnia wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem. Pomiary temperatury wykonane z dokładnością 0,001 K wykazują, że temperatura układu nie ustala się nawet po długim czasie obserwacji. Początkowo wahania temperatury są znaczne, lecz po mniej więcej kilku minutach tzw. bieg termometru ustala się i zmiany temperatury w jednostce czasu są niewielkie i prawie jednakowe. Obserwuje się albo powolny i stały wzrost temperatury wewnątrz kalorymetru, albo powolny i stały jej spadek, zależnie od temperatury otoczenia. Pomiary ustalonych już zmian temperatury w czasie umożliwiają obliczenie poprawki temperaturowej, uwzględniającej ogólną wymianę ciepłą z otoczeniem.



Rys. 1. Schemat budowy kalorymetru. Zasadniczą część stanowi naczynie Dewara, w którym znajduje się termometr i mieszadło. W kalorymtrze oddzielnie umieszcza się substancje, które mają ze sobą reagować. Jedną substancję, najczęściej w postaci rozcieńzonego roztworu, wprowadza się bezpośrednio do naczynia Dewara (jest to tzw. ciecz kalorymetryczna), a drugą umieszcza się w cienkościenną próbkę i wstawia do kalorymetru. W momencie gdy chcemy zainicjować bieg reakcji, rozbija się ścianki próbki – i substancje wchodzi w reakcję. Dodatkowo w takim kalorymtrze może być umieszczony element grzejny z drutu oporowego co pozwala wyznaczyć pojemność ciepłą kalorymetru (metodą elektryczną).

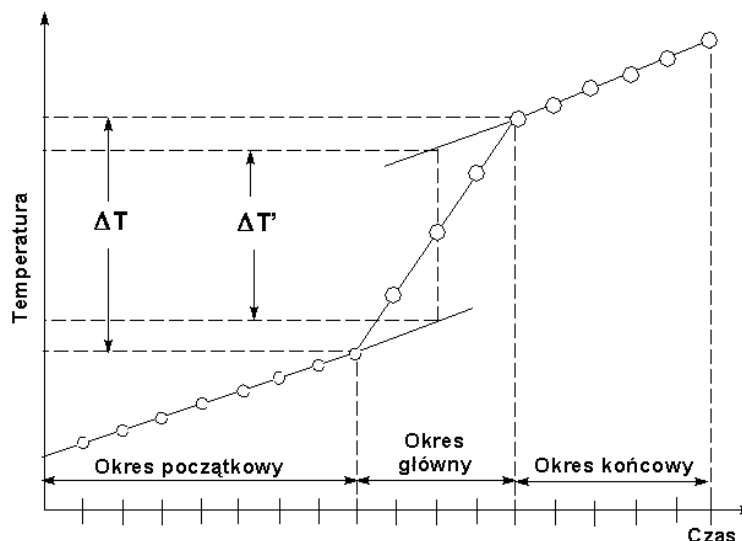
Oznaczenie kalorymetryczne obejmuje:

- pomiary temperatury
- obliczenie poprawki temperaturowej
- oznaczenie pojemności cieplnej kalorymetru
- obliczenie ciepła badanego procesu.

Pomiary temperatury

Temperaturę mierzy się w trzech okresach: początkowym, głównym i końcowym (rys. 2). W okresie początkowym i końcowym mierzy się ustalone zmiany temperatury i na ich podstawie wyznacza się poprawkę temperaturową. W okresie głównym określa się zmianę temperatury spowodowaną wydzielaniem ciepła w badanym procesie. Aby poprawnie dokonać pomiaru najlepiej mierzyć temperaturę w stałych (najczęściej półminutowych) odstępach. Początek okresu głównego ustala eksperymentator przez zainicjowanie procesu (zmieszanie odczynników). Za koniec okresu głównego przyjmujemy moment, po którym zmiany temperatury w jednostce czasu są już prawie jednakowe. Dla procesów szybkich (jak np. pomiar ciepła zobojętniania) okres główny nie przekracza zwykle 2 - 4 minut.

W okresie końcowym obserwuje się nieznaczny wzrost temperatury (podobnie jak w okresie początkowym) lub niewielki jej spadek (np. w przypadku gdy na skutek reakcji temperatura w kalorymetrze wzrosła powyżej temperatury otoczenia)



Rys. 2. Zmiany temperaturowe w kalorymetrze

ΔT - przyrost temperatury w okresie głównym; $\Delta T'$ - przyrost temperatury w okresie głównym po uwzględnieniu poprawki temperaturowej. *Warto zauważyć, że nachylenie początkowej i końcowej części wykresu charakteryzuje właściwości izolacyjne kalorymetru. Gdyby były doskonałe obie części wykresu byłyby poziome.*

Obliczanie poprawki temperaturowej

Dla procesów szybkich (tj. takich dla których okres główny trwa poniżej 4 min.) poprawkę temperaturową Σv oblicza się ze wzoru:

$$\Sigma v = v_0 + (n - 1) v_k \quad (1)$$

gdzie: v_0, v_k - wartości określające tzw. bieg termometru w okresie początkowym i końcowym (obliczanie tych wartości objaśniono na przykładzie),
 n - liczba odstępów półminutowych w okresie głównym.

Sposób obliczania poprawki temperaturowej przedstawiono na przykładzie. Pomiar temperatury wykonano co pół minuty i otrzymano następujące wyniki:

Okres początkowy	Okres główny	Okres końcowy
20,351	21,460	21,573
20,351	21,565	21,573
20,352	21,570	21,572
20,352	21,573	21,571
20,353		21,570
20,353		21,570
20,354		21,569
20,354		21,569

Liczba odstępów półminutowych w okresie początkowym wynosi 8, w głównym 4, a w końcowym 8.

Tzw. bieg termometru w okresie początkowym oblicza się w następujący sposób

$$v_0 = \frac{20,351 - 20,354}{8} = -0,0004^\circ$$

i odpowiednio bieg termometru w okresie końcowym:

$$v_k = \frac{21,573 - 21,569}{8} = 0,0005^\circ$$

Poprawka temperaturowa według wzoru ma wartość:

$$\Sigma v = (-0,0004) + (4-1) \times (0,0005) = 0,0011 \approx 0,001^\circ$$

Wzrost temperatury w okresie głównym wynosi

$$\Delta T = 21,573 - 20,354 = 1,219^\circ$$

Wzrost temperatury $\Delta T'$ spowodowany efektem cieplnym badanego procesu ma wartość nieco inną

$$\Delta T' = 1,219 + 0,001 = 1,220^\circ$$

Poprawka temperaturowa ma tu małą wartość z uwagi na krótki okres główny (2 min). Kierunek zmian temperatury w okresie początkowym, głównym i końcowym może być dowolny, lecz zasada postępowania przy obliczaniu poprawki temperaturowej pozostaje ta sama.

Obliczanie ciepła badanego procesu

Ciepło procesu wymienione w kalorymetrze oblicza się ze wzoru

$$Q = K (\Delta T + \Sigma v) \quad (2)$$

gdzie: K – pojemność cieplna kalorymetru - będąca ilością ciepła potrzebną do ogrzania badanego układu o jeden stopień. Sposób wyznaczenia pojemności cieplnej opisano poniżej.

Oznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru

Jedną z metod oznaczania pojemności cieplnej polega na pomiarze zmiany temperatury w kalorymetrze, gdy wydzielony w nim dokładnie znany ilość ciepła Q.

$$K = \frac{Q}{\Delta T + \Sigma v} \quad (3)$$

Jeśli w cieczy kalorymetrycznej umieścimy drut oporowy i połączymy go źródłem prądu stałego, to ilość ciepła, która się wydzieli w kalorymetrze, można obliczyć na podstawie ilości elektryczności przepływającej przez ten przewodnik

$$Q = U \times I \times t \quad (4)$$

gdzie:

Q – ciepło w dżulach.

I – natężenie prądu w amperach,

U – napięcie w voltach,

t – czas przepływu prądu w sekundach

Podczas przepływu prądu napięcie i natężenie powinny być możliwie stałe (stosuje się stabilizowane źródło prądu).

Podczas oznaczania pojemności cieplnej kalorymetru metodą elektryczną wykonuje się całą serię pomiarów co pół minuty, w okresie początkowym, głównym i końcowym. Wzrost temperatury w okresie głównym jest spowodowany włączeniem prądu i wydzieleniem ciepła. Wartość stałej K oblicza się ze wzoru:

$$K = \frac{U \times I \times t}{\Delta T + \Sigma v} \quad (5)$$

przy czym wartość ta wyrażona jest w [J/K]. Wzrost temperatury w okresie głównym ΔT oraz poprawkę temperaturową Σv oblicza się jak poprzednio. Stałą K wyznacza się po uprzednim przeprowadzeniu procesu zasadniczego. Wykres zmian temperatury w kalorymetrze podczas badania procesu zasadniczego i podczas oznaczania pojemności cieplnej metodą elektryczną przedstawiono na rysunku 2.

Ciepło rozpuszczania

W procesie rozpuszczania substancji krystalicznych zniszczeniu ulega sieć krystaliczna pomiędzy cząsteczkami substancji rozpuszczanej, kosztem pobrania z otoczenia energii równej tzw. energii sieciowej (E_s). Energia sieciowa ciała krystalicznego jest energią niezbędną do przeprowadzania 1 mola ciała stałego (np.: kryształu soli) w stan gazowy (proces endoenergetyczny). Następnie, powstałe w wyniku rozpuszczenia wolne cząsteczki lub jony ulegają procesowi solwatacji (otaczania przez cząsteczki rozpuszczalnika, np. wody), czemu towarzyszy wydzielanie się energii (proces egzoenergetyczny) – określanej jako entalpia solwatacji (ΔH_{solw}). Zgodnie z prawem Hessa, entalpię rozpuszczenia (ΔH_s) można zatem przedstawić jako sumę energii sieciowej i entalpii solwatacji: $\Delta H_s = E_s + \Delta H_{solw}$. Ciepło procesu sumarycznego może mieć znak dodatni (proces endotermiczny) lub ujemny (egzotermiczny), w zależności od tego który efekt przeważa. Jeżeli temperatura powstałego roztworu wzrośnie oznacza to, że zachodzący proces jest egzotermiczny, gdzie ΔH_{solw} jest większe od E_s ($\Delta H_{solw} > E_s$). Natomiast w przypadku przeciwnym gdy temperatura obniży się (proces endotermiczny) $\Delta H_{solw} < E_s$.

Znając efekt cieplny rozpuszczania jednego mola dowolnej soli w jednym litrze (kilogramie) wody moglibyśmy wyznaczyć molowe ciepło rozpuszczania (czyli ciepło

wydzielane podczas rozpuszczania jednego mola substancji). Oczywiście, w praktyce znając objętość wody oraz masę dodanej substancji i jej masę molową (a zatem wiedząc jaka liczba moli przypada na daną objętość wody), łatwo można wyliczyć ciepło molowe (molarne) rozpuszczania dowolnej soli.

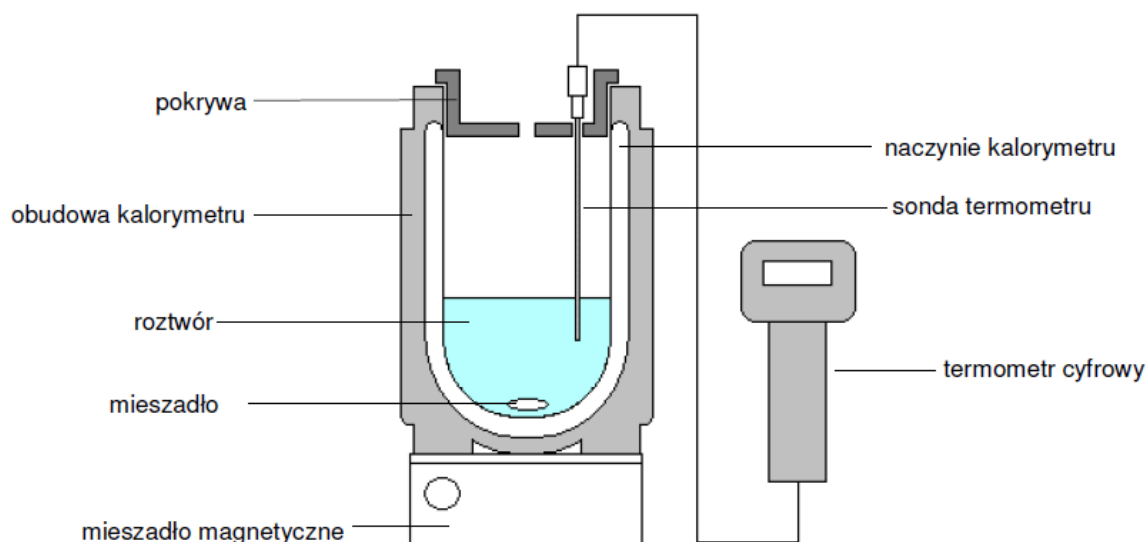
WYKONANIE ĆWICZENIA:

Uwagi początkowe:

W trakcie wszystkich pomiarów, badane roztwory w kalorymetrze powinny być mieszane!

Wyznaczanie molowego ciepła reakcji rozpuszczania wybranych soli

Odczynniki: NaNO_2 ($M= 69,0 \text{ g/mol}$), KCl ($M= 74,55 \text{ g/mol}$), NaHSO_4 ($M= 120,06 \text{ g/mol}$), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($M= 133,15 \text{ g/mol}$), NaOH ($M= 40 \text{ g/mol}$)



Rys. 3. Schemat zestawu wykorzystywanego do pomiaru ciepła rozpuszczania.

Zstawiamy układ pomiarowy według rysunku 3, wlewając do kalorymetru 150 ml wody destylowanej i wkładając do niego mieszadło (element magnetyczny). Następnie zakręcamy pokrywę, a przez niewielki otwór znajdujący się na obrzeżach pokrywy wprowadzamy sondę/czujnik termometru. Po włączeniu mieszadła należy odczekać ok. 2 minuty, tak aby układ się ustabilizował, a przez kolejne 2-3 minuty (co 30 s) zapisujemy wartość temperatury (z dokładnością do $0,01^\circ\text{C}$). Niewielkie zmiany temperatury świadczą o niecałkowitej izolacji układu i wymianie ciepła z otoczeniem. Na ogół są one na tyle nieznaczne, że w pewnych przypadkach mogą być nawet pominięte. Jeśli są one wyraźne mogą być wykorzystane do wyliczenia poprawki temperaturowej (okres początkowy) – można skonsultować z prowadzącym ćwiczenia, czy niezbędne jest wyliczenie poprawki temperaturowej.

Po wyznaczeniu zmian ciepła w okresie początkowym, przechodzimy do pomiarów w okresie głównym. Rozpoczyna on się wprowadzeniem substancji (sól nr 1) wskazanej przez

asystenta (naważka przygotowanej substancji na stole jest podpisana z dokładnością do 0,01 g), przy czym wyjściową wartością temperatury (T_0) jest temperatura, jaką zarejestrowano przed dodaniem tej substancji. Po wprowadzaniu/przesypaniu całej naważki soli do mieszanej wody notować wartości temperatury przez 2-3 minuty (okres główny - najlepiej w odstępach co 30 s – patrz Tabela poniżej). Już w kilka sekund po dodaniu powinno obserwować się gwałtowną zmianę temperatury – zaleca się zanotować pierwszy wynik po 5-10 sekundach od dodania. Notować zmiany temperatury co 30 s, aż do momentu kiedy zmiany będą nieznaczne ($\sim 0,01 \div 0,03^\circ\text{C}$) – uznajemy wtedy okres główny za zakończony. Obserwujemy jeszcze zmiany temperatury przez kolejne 2 minuty (okres końcowy), zapisując odczytane wartości temperatury co 30 s. Wartości zanotowane w okresie końcowym i początkowym są niezbędne do wyliczenia poprawki temperaturowej – jeżeli asystent prowadzący ćwiczenia nakazał jej wyznaczenie.

Tabela. Pomiar temperatury wodnych roztworów powstałych wyniku rozpuszczenia soli

Czas [s]	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Czas [s]	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
Woda (150 ml)		okres początkowy	Woda (150 ml)
0		0	
30		30	
60		60	
90		90	
120		120	
Sól 1:		okres główny	Sól 2:
10		10	
30		30	
60		60	
90		90	
120		120	
150		150	
180		180	
....		
		okres końcowy	

Uwaga: dodawana substancja powinna być drobnokrystaliczna – ewentualne „grudki” należy rozdrobnić przed dodaniem (jeżeli nie było dużych kryształów soli – zwykle okres główny nie trwa dłużej niż 2 minuty – obecność dużych kryształów wydłuża czas rozpuszczania soli)

Na podstawie wyznaczonej wartości zmiany temperatury w okresie głównym (ΔT) wyliczyć wartość ciepła molowego rozpuszczania soli (ΔH_s). Należy wyliczyć ilość moli dodanej soli ($n = m/M$), oraz uwzględnić objętość wody w kalorymetrze (150 ml). Ponieważ

w kalorymetrze może odbywać się wymiana ciepła z otoczeniem do dokładnego określenia zmiany temperatury wskazane jest wyliczenie poprawki temperaturowej (szczegóły ustala asystent prowadzący ćwiczenia[†]):

$$\Delta T' = \Delta T + \Sigma v$$

Ciepło rozpuszczania wyliczmy z następującej zależności:

$$\Delta H = \frac{-(m \cdot c_w + K) \cdot \Delta T'}{m_{\text{wody}}}$$

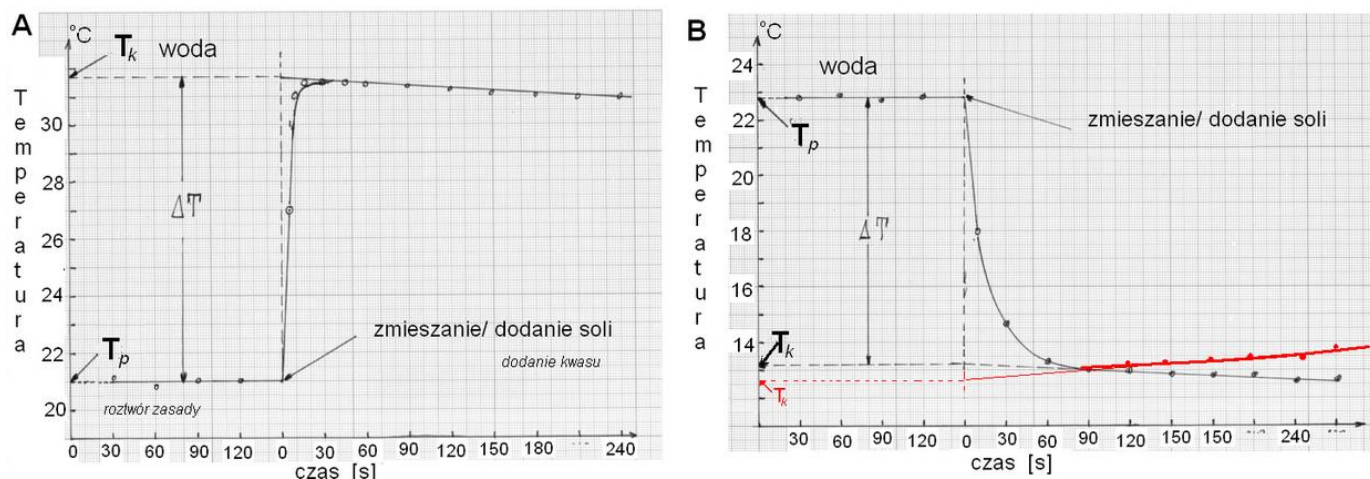
gdzie: m – masa substancji (lub liczba moli (n) – jeśli chcemy wyliczyć ciepło molowe)

c_w - ciepło właściwe roztworu (dla wody: $4,175 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ lub $\sim 76 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, jeżeli zamiast masą będziemy posługiwać się liczbą moli)

K - stała kalorymetru (można ją wyznaczyć doświadczalnie, opisane w dalszej części; wartość też może być podana przez osobę prowadzącą ćwiczenia).

m_{wody} - masa wody (w przypadku wyliczania entalpii molowej podstawiamy masę w kilogramach (1 litr \approx 1 kg); w tym przypadku 150 g (0,15 kg)).

Powtórzyć procedurę z odważką soli nr 2, wyznaczonej przez osobę prowadzącą ćwiczenie. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzić wykres i metodą ekstrapolacji wyznaczyć temperaturę końcową dla badanego procesu: egzotermicznego (wg. ryc. 4a), lub endotermicznego (wg. ryc. 4b). *Przedłużenie liniowej zależności kończącej się w punkcie dodania (wprowadzenia) substancji. Dlatego na osi czas dwukrotnie zaznaczono wartość 0 - w momencie rozpoczęcia pomiaru (okres początkowy) i po zainicjowaniu procesu (dodanie soli – rozpoczyna okres główny).*

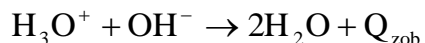


Ryc. 4. Przykład wyznaczania temperatury początkowej (T_p) i temperatury końcowej (T_k) w reakcji zobojętnia/zmieszania roztworów/ rozpuszczania kryształów soli. Na rysunku b (reakcja endotermiczna) temperatura w okresie końcowym może nadal maleć, ale może także wzrastać (co zaznaczono kolorem czerwonym). Możliwe jest też uzyskanie wartości stałej (bez wyraźnego spadku lub wzrostu)

[†] Nauczyciel akademicki prowadzący zajęcia może zwolnić z wyliczania poprawki temperaturowej, gdyż jak wykazano na przykładzie ma ona zazwyczaj niewielką wartość i tylko w nieznacznym stopniu wpływa na rejestrowane wartości ciepła.

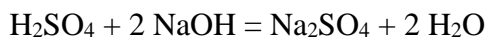
Wyznaczanie molowego ciepła reakcji zobojętnienia

Jednym z efektów cieplnych, dającym się dokładnie zmierzyć jest ciepło zobojętniania. Reakcje zobojętniania zachodzą ilościowo i bardzo szybko. Jeśli reaguje mocny kwas z mocną zasadą, to niezależnie od ich rodzaju ciepło zobojętniania powinno mieć wartość stałą. Zobojętnianie polega bowiem na łączeniu się jonów wodorowych z jonami wodorotlenowymi i tworzeniu cząsteczek wody:



Ciepło zobojętniania ($Q_{\text{zob.}}$) równa się ciepłu powstania 1 mola wody ciekłej z jonów. W warunkach standardowych wartość tego ciepła wynosi: 56,567 kJ/mol (13,5 kcal/mol). Jest to wartość jaką uzyskamy w przypadku mocnego kwasu i mocnej zasady, gdzie zarówno zasada, kwas jak i powstająca sól są całkowicie zdysocjowane. Nie wszystkie kwasy i zasady dysocjują całkowicie na jony. Także hydratacja jonów w roztworze nie jest jednakowa. Z uwagi na procesy uboczne, którym również towarzyszy wymiana ciepła (np. ciepło dysocjacji, hydratacji), ciepło zobojętnienia zależy w pewnym stopniu od rodzaju kwasu i zasady. Różnice są znaczne w przypadku słabych kwasów i słabych zasad.

Celem ćwiczenia jest oznaczenie ciepła następującej reakcji:



Gdy stężenia reagujących ze sobą składników znacznie się różnią, w obliczeniach należy także uwzględnić udział ciepła rozcieńczenia. Wartości liczbowe ciepła rozcieńczenia dla wielu substancji podawane są w tablicach. Można je także wyznaczyć wykonując dodatkowy pomiar.

Zestaw pomiarowy wykorzystywany w ćwiczeniu przedstawiono na rys. 1. W naczyniu kalorymetrycznym znajduje się rozcieńczony wodny roztwór NaOH, a w probówce (strzykawce) – stężony H_2SO_4 .

Część doświadczalna składa się z trzech (czterech) etapów obejmujących:

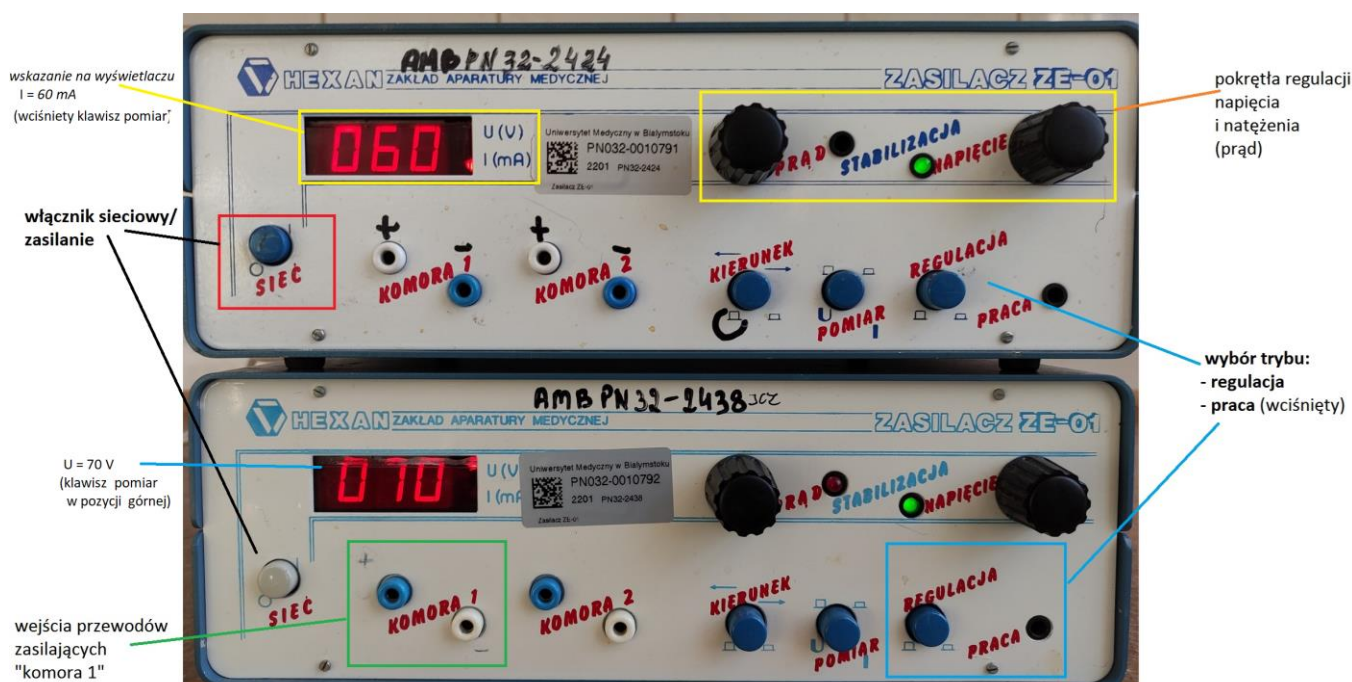
1. Oznaczenie pojemności cieplnej kalorymetru (w zależności od zaleceń osoby prowadzącej – *etap ten może być pominięty, należy przyjąć wówczas wartość stałej kalorymetru podaną przez osobę prowadzącą ćwiczenia*).
2. Pomiar ciepła rozcieńczenia/rozpuszczenia kwasu siarkowego.
3. Pomiar ciepła rozpuszczania wodorotlenku sodu.
4. Wyznaczanie ciepła reakcji zobojętniania.

1. Wyznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru:

Wprowadzić element grzejny do kalorymetru (można przykleić przewody doprowadzające do wewnętrznej ściany kalorymetru za pomocą taśmy klejącej aby zapobiec wysunięciu się elementu grzejnemu z wody). Następnie przełożyć przewody poprzez otwór w środkowej części pokrywy kalorymetru, tak aby istniała możliwość podłączenia ich do zasilacza. Do kalorymetru włąć

150 ml wody destylowanej (uprzednio termostатовanej w takich samych warunkach, jak kwas używany w dalszej części ćwiczenia), zamknąć pokrywę i umieścić w niej sondę termometru elektronicznego (metalowy czujnik w otworze w bocznej części pokrywy). Przewody podłączyć do zasilacza prądu pamiętając, że oba przewody powinny być podłączone do wejść tego samego kanału (np. kanał 1).

Odczekać ok. 2 minut, aby temperatura wewnątrz kalorymetru ustabilizowała się, po czym należy rozpocząć pomiary temperatury w okresie początkowym. Zaleca się notować wskazania termometru co 30 s, przez 2-3 minuty (4-6 odczytów). W tym czasie włączyć zasilacz (przycisk „sieć”) i po przełączeniu go w tryb „regulacja” (przełącznik w pozycji górnej) ustawić odpowiednie wartości natężenia (np. 90 mA – wciśnięty przycisk „pomiar” I) i napięcie prądu (np. 80 V – klawisz pomiar w pozycji górnej U). Dokładne wartości napięcia i natężenia ustala osoba prowadząca ćwiczenia. W trybie „regulacja” prąd płynie jedynie wewnątrz obwodu zasilacza, co umożliwia precyzyjne ustawienie wartości napięcia i natężenia. Po przełączeniu w tryb „praca” następuje przepływ prądu (o ustalonych parametrach – w trybie regulacji) do podłączonego urządzenia – wskazania na wyświetlaczu są wtedy nieistotne (mogą różnić się od rzeczywistych).



Należy pamiętać o mieszaniu zawartości kalorymetru, tak aby temperatura była taka sama w całym naczyniu – włączyć mieszanie!!!. Następnie włączamy przepływ prądu (wciskając przycisk na zasilaczu w tryb „praca”) i określamy po jakim czasie temperatura wzrośnie o 1°C lub o ile wzrośnie temperatura po określonym czasie (przykładowo po 5 minutach) od momentu włączenia przepływu prądu (okres główny)[‡]. Zanotować zmianę temperatury

[‡] Okres główny powinien być dobrany dla badanej reakcji. Dla określenia ciepła zubożnienia, który jest szybkim procesem - przy zastosowaniu parametrów podanych w instrukcji nie powinien on przekraczać 5 minut. Przy poprawnie działającej grzałce wzrost temperatury o 1°C (w zależności od zastosowanego napięcia i natężenia) obserwuje się po ok. 3-10 minutach od włączenia przepływu prądu. Prawidłowa wartość K dla kalorymetru ćwiczeniowego powinna mieścić się w zakresie: 600 ÷ 1350 J/K.

(z dokładnością do 0,01 °C). Po zakończeniu pomiarów w „okresie głównym” przełączamy zasilacz w tryb „regulacja”, co powoduje zatrzymanie przepływu prądu. Przez kolejne 2-3 minuty (4-6 pomiarów) rejestrować jak zmienia się temperatura w kalorymetrze (okres końcowy).

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów wyznaczyć zmianę temperatury (ΔT) w okresie głównym i obliczyć poprawkę temperaturową ze wzoru (1): $\Sigma v = v_0 + (n - 1) v_k$. Przykład takiego obliczenia przedstawiono w części teoretycznej --> *Obliczanie poprawki temperaturowej*.

Znając czas przepływu prądu (w sekundach) oraz wartości napięcia (wolt – V) i natężenia (amper – A) możemy wyznaczyć ilość ciepła wydzieloną w kalorymetrze wskutek przepływu prądu (4): $Q = U \times I \times t$. Wiedząc, że stała kalorymetru (K) określa ilość ciepła potrzebną do podniesienia temperatury o 1°C dokonujemy obliczeń:

$$K = \frac{U \times I \times t}{\Delta T + \Sigma v} \quad (\text{jednostka: [J/K]}, \text{gdzie:}$$

U – napięcie w woltach,

I – natężenie prądu w amperach,

t – czas przepływu prądu [s].

2. Pomiar ciepła rozcieńczenia:

Do kalorymetru wprowadza się 150 ml wody destylowanej (można wykorzystać wodę z wyznaczenia pojemności cieplnej kalorymetru – należy pamiętać o uprzednim usunięciu grzałki z kalorymetru). Odczekać 2 minuty (woda w kalorymetrze powinna być mieszana) – zanotować temperaturę wyjściową. Następnie przez 3 minuty sprawdzamy, jak zmienia się temperatura (okres początkowy) w termostacie (ewentualne zmiany temperatury można wykorzystać w późniejszej części do wyliczenia poprawki temperaturowej).

Po ustabilizowaniu się temperatury wprowadzić do mieszanej wody przez otwór w pokrywie 4 ml kwasu siarkowego (o stężeniu 9 mol/dm³) za pomocą strzykawki (lub pipety automatycznej/lub okręcając kurek rozdzielacza) – wprowadzenie kwasu rozpoczyna „okres główny” (temperatura wyjściowa (T_0) dla tego okresu jest jednocześnie ostatnią temperaturą zanotowaną w okresie początkowym). Dodanie kwasu do wody powinno spowodować zauważalny wzrost temperatury. W ciągu dwóch minut od wprowadzenia kwasu temperatura powinna się ustabilizować (T_k). Zanotować temperaturę przed dodaniem kwasu (T_0 – ostatni odczyt temperatury w okresie początkowym) i 2 minuty po jego dodaniu (T_k ; okres główny). Wyłączyć mieszanie, obserwować jak zmienia się temperatura przez 3 minuty po zakończeniu okresu głównego. Rozmontować zestaw, wylać wodę z kwasem do zlewu ceramicznego, kalorymetr wypłukać wodą destylowaną, umyć i wysuszyć wszystkie części zestawu (naczynie, mieszadło, czujnik termometru).

Obliczamy zmianę temperatury rozcieńczenia w okresie głównym ($\Delta T_r = T_k - T_0$). Celem uzyskania dokładniejszych obliczeń należy obliczyć poprawkę temperaturową, i do obliczeń końcowych podstawiamy temperaturę po uwzględnieniu tej poprawki ($\Delta T_r' = \Delta T_r + \Sigma v \approx 0,7$).

3. Pomiar ciepła rozpuszczania wodorotlenku sodu:

Do kalorymetru wprowadzić 150 ml wody destylowanej i po wprowadzeniu termometru odczytać temperaturę. Określić zmiany temperatury w okresie początkowym (pomiar przez 3 minuty co 30 s), po czym dodać 3 g wodorotlenku sodu (otrzymamy 150 ml roztworu o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$). Notować zmiany temperatury co 30 s, do momentu aż nie będzie ona ulegać wyraźnej zmianie (okres główny). Następnie przez kolejne 3 minuty notować zmiany temperatury co 30 s w okresie końcowym. Analogicznie jak w przypadku soli z części „Wyznaczanie molowego ciepła reakcji rozpuszczania wybranych soli”, wyliczyć molowe ciepło rozpuszczania NaOH.

Uzyskany roztwór NaOH zostawić w kalorymetrze i wykorzystać do określenia ciepła zobojętnienia (punkt 4 poniżej).

4. Pomiar ciepła zobojętnienia:

Do kalorymetru zawierającego 150 ml $0,5 \text{ M}$ roztworu[§] NaOH (możemy wykorzystać roztwór przygotowany w poprzednim podpunkcie (ciepło rozpuszczania NaOH) wprowadzić czujnik temperaturowy i odczytać temperaturę - nie powinna ona odbiegać zbyt od temperatury pokojowej ($T \approx 20 \div 25^\circ\text{C}$)).

Po krótkiej stabilizacji warunków temperaturowych w kalorymetrze (ok. 2 minut) rozpoczyna się pomiary temperatury w okresach początkowym, głównym i końcowym analogicznie jak w podpunkcie 2 ćwiczenia). W okresie początkowym należy dokonać 6-ciu pomiarów temperatury w odstępach co 30 s. Okres główny rozpoczyna się w momencie wprowadzenia kwasu do kalorymetru. Należy dodać 4 ml „stężonego (9 mol/dm^3)” kwasu siarkowego (VI) – *taka sama ilość jak podczas pomiaru ciepła rozcieńczenia*. W wyniku reakcji kwasu z zasadą obserwuje się gwałtowny wzrost temperatury w kalorymetrze**. Po ok. 2 minutach od zapoczątkowania reakcji kwasu z zasadą, temperatura nie powinna już wzrastać w sposób znaczący (koniec okresu głównego). Wykonujemy kilka dodatkowych pomiarów temperatury (5-6 odczytów) w okresie końcowym, w odstępach co 30 sekund. Obliczamy zmianę temperatury w okresie głównym (ΔT – *zwykle zmierzona wartość przekracza 4°C*), i ewentualną poprawkę temperaturową wg wzoru (1) - po uwzględnieniu tej poprawki uzyskujemy właściwą zmianę temperatury w okresie głównym (ciepło zobojętnienia: $\Delta T'_z$).

Obliczanie ciepła procesu zobojętniania

Ciepło procesu zobojętniania oblicza się ze wzoru, podstawiając do niego wyznaczone wcześniej $\Delta T'$ i stałą kalorymetru (K):

$$Q = \frac{K[(\Delta T_Z + \Sigma v) - (\Delta T_R + \Sigma v)]}{n} \quad \text{lub:} \quad Q = \frac{K(\Delta T'_z - \Delta T'_r)}{n}$$

[§] zamiennie może być użyte 250 ml roztworu o stężeniu $0,3 \text{ M}$ (mol/dm^3)

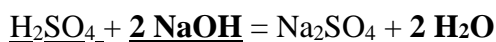
** Brak wyraźnego wzrostu temperatury po wprowadzeniu kwasu może wynikać z nieszczelności układu i zainicjowaniu reakcji kwasu z zasadą jeszcze w okresie początkowym. W takiej sytuacji należy rozmontować zestaw – wypłukać i powtórzyć pomiar.

gdzie: ΔT_z – ciepło zobojętnienia (pomiar wg. pkt. 4)

ΔT_r – ciepło rozcieńczenia (pomiar wg. pkt. 2)

Σv – wyliczone poprawki temperaturowe (odpowiednio dla procesu zobojętnienia i rozcieńczenia)

n – ilość moli wody powstałej podczas reakcji (ustalić na podstawie stechiometrii równania reakcji kwasu z zasadą)



Patrząc na zapis równania reakcji widzimy, że 1 mol kwasu reaguje z 2 molami zasady. Porównując użyte ilości moli zasady i kwasu widzimy, że zasada (z wyliczeń powinniśmy uzyskać 0,075 mola) jest użyta w niewielkim nadmiarze. Wyliczyć ilość moli kwasu i zasady, które przereagowały oraz ilość powstałej wody

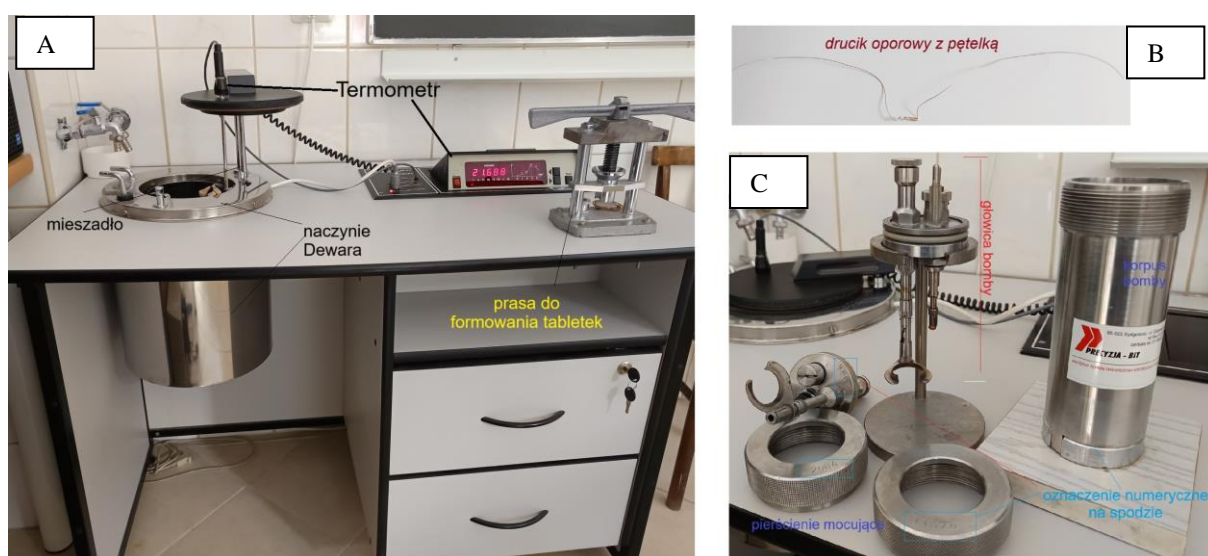
(UWAGA: liczba moli powstałej wody będzie mniejsza niż ilość użytej zasady = 0,075 mola!).

*Wskazówka: liczba moli wody będzie odpowiadać ilości moli wodorotlenku, który **przereagował** z kwasem (*2 mole wynika jedynie z zapisu stechiometrycznego reakcji – rzeczywista ilość powstałej wody jest inna).*

Porównać uzyskaną wartość ciepła zobojętnienia z wartością literaturową (56,567 kJ/mol). Czy wynik wyrażony w kJ/mol jest zbliżony?. Jeśli znacząco się różni – w wnioskach warto odnotować z czego mogą wynikać rozbieżności – możliwe popełnione błędy podczas wykonywania ćwiczenia.

Pomiar ciepła spalania naftalenu lub innej substancji organicznej

Do wyznaczenia ciepła spalania korzysta się z kalorymetru KL-11 Mikado przedstawionego na zdjęciu poniżej (A). Przed przystąpieniem do pomiarów należy przygotować tabletkę z sproszkowanej substancji (z wykorzystaniem odpowiedniej prasy), wykonać „pętelkę” w połowie drucika oporowego (B) i sprawdzić, czy wszystkie elementy bomby kalorymetrycznej (C) mają takie same oznaczenia numeryczne. Kalorymetry takiego typu wykorzystywane są w oznaczeniach przemysłowych (np. do określenia kaloryczności węgla w elektrociepłowniach, czy kaloryczności suchych substancji spożywczych) – umożliwiają one określenie mierzonych wartości w J (dżul jest jednostką pracy i energii) lub cal (kaloria – dawniej jednostka ciepła, obecnie w dietetyce wyraża ilość energii jaką uzyskujemy po spożyciu pokarmu).



Ponieważ reakcja spalania pod względem chemicznym jest reakcją z tlenem musimy zapewnić dostateczną ilość tlenu dla zachodzącego procesu. W tym celu „spalaną” substancję umieszczamy w „bombie kalorymetrycznej”, którą następnie napełnia się tlenem pod wysokim ciśnieniem. Bomba kalorymetryczna nazywana też bombą Berthelota jest szczelnym naczyniem wykonanym z kwasoodpornej stali o wzmocnionych ściankach, które umożliwia spalenie umieszczonego w nim „paliwa” – substancji wydzielającej ciepło na skutek zachodzącego procesu spalania. W przypadku spalania substancji stałych, przygotowuje się pastylkę, którą za pomocą drucika oporowego łączy się z elektrodami głowicy. Po umieszczeniu substancji w korpusie bomby, zamknięciu jej za pomocą zakrętki (pierścienia) samouszczelniającej i napełnieniu tlenem – impuls elektryczny inicjuje reakcję spalania na skutek której dochodzi do wydzielania znaczących ilości ciepła. Ciepło to jest odbierane przez wodę umieszczoną w „izolowanym” naczyniu Dewara i rejestrowane automatycznie przez kalorymetr, który następnie przelicza i wyświetla uzyskane wartości.

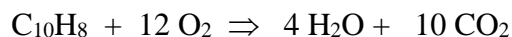
W celu napełnienia bomby za pomocą tlenu należy zachować szczególną ostrożność, bowiem tlen jest gazem łatwopalnym, a w dużych stężeniach wręcz wybuchowym. W pobliżu miejsca, gdzie stosuje się tlen, używanie otwartego płomienia lub palenie papierosów (w tym

również elektronicznych) jest niedozwolone. Należy również zwrócić uwagę czy nie ma gdzieś „odsloniętych” przewodów elektrycznych, bowiem one także mogą przyczynić się do zagrożenia pożarowego. Wzrost poziomu tlenu o 3 % (normalnie jest 20,9%) znacznie zwiększa ryzyko zapłonu, a w przypadku pojawienia się ognia będzie on znacznie gorętszy i bardziej intensywny, tak że jego zgaszenie może stać się prawie niemożliwe. Dlatego pracując z tlenem należy zwrócić uwagę na potencjalne zagrożenia. Dodatkowo osoby pracujące z tlenem powinny mieć czyste i suche ręce. Jakikolwiek ilości smarów, oleju lub tłuszczu na rękach mogą doprowadzić do samozapłonu tlenu, bowiem pod ciśnieniem czystego tlenu mogą one wchodzić w gwałtowne reakcje, pomimo tego że w normalnych warunkach są praktycznie mało reaktywne. Warto też upewnić się, że pomieszczenie w którym pracujemy z tlenem jest dobrze wentylowane.

Wykonanie pomiaru:

1. Odważyć niewielką ilość naftalenu (lub innej substancji organicznej wskazanej przez osobę prowadzącą ćwiczenia) i zanotować masę naważki (*najlepsze wyniki uzyskuje się dla próbek naftalenu o masie pomiędzy 500 a 720 mg*).
2. Przygotować ok 15-20 cm drutu oporowego do spalań i w połowie jego długości uformować „pętelkę – sprężynkę” o średnicy ok. 8 mm. Tak przygotowany drucik umieścić w matrycy do prasy tabletek – zwrócić uwagę, aby uformowana pętelka znajdowała się w otworze matrycy. Zabezpieczyć dno matrycy i umieścić ją w prasie.
3. Przesypać naważkę naftalenu do prasy i uformować tabletkę – dokręcając ramię prasy do oporu, po czym usunąć pierścień zabezpieczający i ponownie dokręcając ramię prasy wypchnąć tabletkę z matrycy.
4. Zamocować wystający drucik z tabletki do ramion elektrod głowicy bomby – wsunąć drucik w nacięcia na elektrodach, delikatnie nawinąć dookoła i docisnąć za pomocą ruchomych zacisków. Pod zamocowaną tabletką zaleca się zamontowanie kwarcowego tygielka.
5. Do wnętrza korpusu bomby wprowadzić 5 ml wody destylowanej – umożliwi to rozpuszczenie się gazów spalinowych w wodzie podczas reakcji, a następnie zamknąć korpus bomby zakładając na niego głowicę i dokręcić za pomocą pierścienia zaciskowego.
6. Napełnić bombę tlenem do odpowiedniego ciśnienia (~800 kPa) – czynność wykonywana tylko i wyłącznie pod nadzorem asystenta prowadzącego ćwiczenie. W celu upewnienia się, że zmontowany układ jest szczelny zaleca się po odłączeniu bomby od butli wypuścić tlen (przekręcając zawór na górnej części głowicy), po czym napełnić bombę ponownie.
7. Wstawić bombę do kalorymetru i upewnić się, że cała bomba jest zanurzona w wodzie – w razie potrzeby uzupełnić poziom wody w kalorymetrze.
8. Zamontować przewody na zaciskach głowicy, następnie zamknąć pokrywę kalorymetru wraz z zamontowanym w niej termometrem i mieszadłem.

9. Włączyć zasilanie kalorymetru – klawisz POWER (czerwony) i odczekać ok 5 - 10 minut na stabilizację odczytu temperatury. Jeżeli zmiany są mniejsze niż 0,005°C można uznać, że układ jest gotowy do pomiaru.
10. Po ustabilizowaniu się odczytów wcisnąć klawisz START (czarny) – kalorymetr automatycznie uruchomi pomiar: okres początkowy – okres główny – okres końcowy.
11. Po zakończeniu pomiaru (ok. 20 -30 minut) kalorymetr wyda sygnał dźwiękowy. Za pomocą klawiszy z strzałkami obok klawisza START – można dokonać przełączenia wyświetlanych wartości zmierzonych parametrów: temperatury w poszczególnych okresach (T_1 - T_2 - T_3), czas trwania okresu głównego (n), jak i zmierzonego ciepła (Q).
12. Wyjąć bombę z kalorymetru wypuścić gazy spalinowe z bomby – następnie odkręcić pierścień mocujący i rozmontować bombę.
13. Na podstawie zanotowanej wartości ciepła (Q) wyznaczyć **ciepło właściwe** (wartość ciepła uzyskaną z spalania 1 g próbki) i ciepło molowe (wartość ciepła uzyskaną z spalania 1 mola substancji: $M_{\text{naftalenu}} = 128 \text{ g/mol}$).
14. Podstawiając wyznaczone ciepło molowe spalania naftalenu (entalpię spalania naftalenu) wyznaczyć, ciepło tworzenia naftalenu:



- standardowa entalpia tworzenia wody: $\Delta_{\text{tw}} H^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = - 286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

- standardowa entalpia tworzenia gazowego tlenku węgla(IV): $\Delta_{\text{tw}} H^{\circ}_{\text{CO}_2} = - 394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.