

# KALORYMETRYCZNE WYZNACZANIE ENTALPII SPALANIA

## 1. Cel ćwiczenia.

Celem ćwiczenia jest obliczenie wartości entalpii spalania oraz tworzenia kwasu benzooesowego oraz wyznaczenie entalpii spalania oraz tworzenia substancji badanej.

## 2. Podstawy teoretyczne

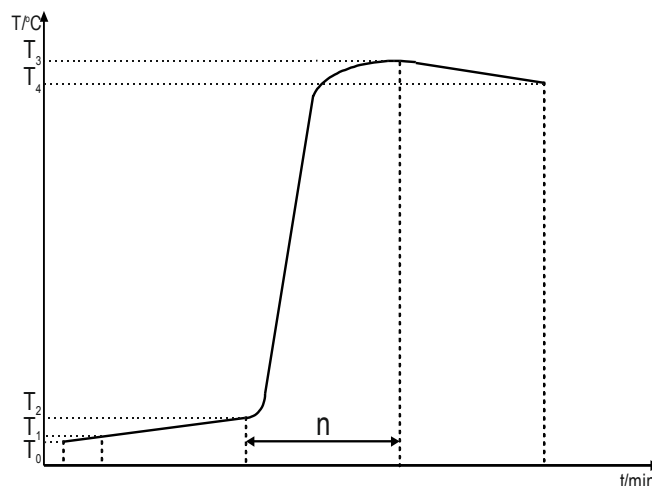
Ciepłem reakcji chemicznej w warunkach stałej objętości ( $Q_V$ ) nazywa się różnicę wartości sumy energii wewnętrznej produktów reakcji i sumy energii wewnętrznej substratów reakcji:

$$Q_V = \sum_i^n \nu_i U_i \quad (1)$$

gdzie:  $U_i$  – wartości energii wewnętrznej reagenta,  $\nu_i$  – współczynnik stechiometryczny w równania reakcji.

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 płaszczka o stałej temperaturze. W wyniku przebiegu reakcji chemicznej temperatura w układzie zmienia się. Jedną z metod wyznaczenie ciepła spalania w kalorymetrze jest metoda diatermiczna. 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  $T_4$ ). Poniższy rysunek przedstawia zmiany temperatury w kalorymetrze KL-12Mn.



**Rysunek 1.** Zmiany temperatury w kalorymetrze w cyklu pomiarowym.  $T_0$  – włączenie kalorymetru i ustabilizowanie temperatury wewnątrz kalorymetru;  $T_1$  – początek przedziału wstępnego – rejestracja temperatury  $T_1$ ;  $T_2$  – początek przedziału głównego – rejestracja temperatury  $T_2$  i zapłon próbki w bombie kalorymetrycznej;  $T_3$  – początek przedziału końcowego – rejestracja temperatury  $T_3$  (temperatura maksymalna);  $T_4$  – koniec przedziału końcowego, rejestracja temperatury  $T_4$  (liniowa zmiana temperatury) 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. Posiada wiele zalet: nie rozkłada się w temperaturze pokojowej, nie jest lotny i higroskopijny, ulega całkowitemu spalaniu. Za pomocą substancji wzorcowych można wyznaczyć pojemność cieplną kalorymetru - stałą kalorymetru. Do bomby wprowadza się niewielką ilość wody w celu wytworzenia w całej objętości pary nasyconej. Dzięki temu para woda powstająca podczas spalania substancji będzie ulegała w całości kondensacji.

Bomba kalorymetryczna jest jednym z najbardziej precyzyjnych przyrządów używanych do pomiarów fizykochemicznych. Stosowana jest od 1881 r., w którym M. Berthelot zaproponował używanie szczelnie zamkniętego cylindra, napełnionego tlenem

pod ciśnieniem około 1 bar do mierzenia ciepła spalania substancji organicznych. Bomba kalorymetryczna umożliwia wyznaczanie ciepła spalania substancji zawierających pierwiastki: C, H, O, N z dokładnością do 0,03 %. Spalając substancje zakłada się, że jedynymi produktami spalania są: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (w stanie ciekłym) i N<sub>2</sub>. Na powstający w niewielkich ilościach kwas azotowy wprowadza się poprawkę – z tym, że po jej wprowadzeniu otrzymane ciepło spalania odpowiada takiemu schematowi spalania, jak podano, tzn. że produktem spalania jest wolny N<sub>2</sub>.

## 2.1. Obliczenia

Ciepło spalania  $Q_s$  badanej substancji można wyrazić za pomocą równania:

$$-Q_s = K \cdot \Delta T \quad (2) \quad [Q_s] = kJ$$

gdzie:  $K$  – stała kalorymetru,  $\Delta T$  – skorygowany przyrost temperatury w procesie głównym reakcji.

Na ciepło wydzielane podczas spalania składa się ciepło spalania badanej substancji B oraz ciepło spalania lub powstawania innych substancji np.: spalania drutu oporowego, powstawania kwasu azotowego itp.:

$$Q_{sB} = m_B Q_B + \sum_i^n m_i Q_i \quad (3) \quad [Q_i] = kJ$$

gdzie:  $m_B$  – masa badanej substancji,  $Q_B$  – ciepło właściwe spalania badanej substancji,  $[Q_B] = kJ/g$ ,  $m_i$ ,  $Q_i$  – masy i ciepła spalania lub powstawania innych substancji. Analogicznie oblicza się ciepło spalania wzorca  $Q_{sW}$ . W przypadku uwzględnienia tylko ciepła spalania drutu oporowego możemy napisać:

$$\sum_i^n m_i Q_i = (m_2 - m_1) Q_d \quad (4)$$

gdzie:  $(m_2 - m_1)$  – różnica masy drutu oporowego przed i po spaleniu,  $Q_d$  – ciepło właściwe spalania drutu oporowego.

Skorygowany przyrost temperatury w procesie głównym jest różnicą pomiędzy przyrostem temperatury okresu głównego ( $T_3 - T_2$ ) a poprawką na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem:

$$\Delta T = (T_3 - T_2) - \Delta T \quad (5) \quad [\Delta T] = K$$

gdzie poprawkę na wymianę ciepła można wyrazić na wiele sposobów. W przypadku kalorymetru KL-12Mn poprawkę oblicza się według wzoru:

$$\Delta T = 0,5 \cdot [0,2 \cdot (T_2 - T_1) + 0,2 \cdot (T_4 - T_3)] + 0,2 \cdot (n/\text{min} - 1) \cdot (T_4 - T_3) \quad (6) \quad [\Delta T] = K$$

gdzie:  $n$  – liczba minut okresu głównego,  $T_{1-4}$  – temperatury charakterystyczne bilansu.

Jest to uproszczona wersja liczenia poprawki na wymianę ciepła. Aby uzyskać wartość dokładną należy poprzez analityczne, lub graficzne całkowanie zależności temperatury od

czasu wyznaczyć wartość  $\Delta T$ . W tym celu stosuje się metody: Regnault-Pfaundlera lub Dickinsona.

Ponieważ  $K$  jest wielkością stałą (w tych samych warunkach, czyli ciśnienie w bombie, ilość wody w naczyniu kalorymetrycznym, temperatura układu itp.), to porównując wyniki spalań substancji wzorcowej (w) i badanej (B) otrzymujemy:

$$\frac{Q_{sB}}{\Delta T_B} = \frac{Q_{sW}}{\Delta T_W} \quad (7)$$

Reasumując: ciepło spalania substancji badanej będzie wyliczone ze wzoru:

$$-Q_{sB} = \frac{-Q_{sW}}{\Delta T_W} \Delta T_B = K \Delta T_B \quad (8)$$

gdzie  $Q_{sB}$  i  $Q_{sW}$  to ciepła spalania odpowiednio substancji badanej i wzorcowej a  $\Delta T_B$  i  $\Delta T_W$  to skorygowane przyrosty temperatury odpowiednio dla substancji badanej i wzorcowej (uwzględniające poprawki na wymianę ciepła pomiędzy kalorymetrem i otoczeniem). Stałą kalorymetru należy wyznaczać za każdym razem, kiedy zmieniają się warunki wykonywania pomiarów.

### 3. Wykonanie ćwiczenia

Wyznaczyć stałą kalorymetru, używając jako wzorca kwasu benzoowego (wykonać 1 pomiar)(punkty 1-11). Wyznaczyć ciepło spalania substancji podanej przez prowadzącego (wykonać 3 pomiary) (punkt 12).

1. Pomiary należy przeprowadzać w temperaturze 25 °C (temperatura płaszcza).
2. Przygotować pastylkę kwasu benzoowego według opisu podanego przez prowadzącego. Należy pamiętać, aby ilość substancji wynosiła około 0,7 ÷ 0,8 g.
3. W czystym tyglu należy umieścić pastylkę, tak by drut oporowy nie dotykał ścianek tyglu. Końce drutu oporowego należy zamocować do elektrod. W tym celu należy podnieść tulejki zaciskowe, wsunąć końcówki drutu w nacięcia elektrod i nasunąć tulejki zaciskowe. Niedokładne przyleganie drutu oporowego do elektrod może powodować brak zapłonu lub tworzenie się łuku elektrycznego zniekształcającego w sposób bardzo istotny wynik pomiaru.
4. Do bomby należy wlać 2 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, włożyć główkę bomby i dokładnie zakręcić pierścień uszczelniający. Napełnienie bomby tlenem należy wykonywać w następującej kolejności (**tylko w obecności prowadzącego**):
  - a) połączyć wylot butli z tlenem za pomocą przewodu 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 – 30 barów,
  - e) zamknąć zawór butli po osiągnięciu żadanego ciśnienia w bombie,
  - f) odłączyć przewód od bomby.
5. Do naczynia kalorymetrycznego wlać około 2600 g wody destylowanej. Należy posłużyć się wagą techniczną (najpierw zważyć puste naczynie, a następnie dodać określoną ilość wody) – nie tarować wagi. Woda powinna mieć temperaturę kilku dziesiątych części K niższą niż temperatura pomiaru. Sprawdzić temperaturę wody i w razie potrzeby dogrzać wodę w naczyniu przy pomocy grzałki elektrycznej. Jeśli temperatura wody w naczyniu ma odpowiednią wartość uzupełnić jej ilość do 2700 g z dokładnością do 0,5 g.
  6. Umieścić naczynie kalorymetryczne w płaszczu kalorymetru.
  7. Umieścić bombę kalorymetryczną w naczyniu kalorymetrycznym, a następnie nałożyć na elektrody końcówki przewodów od zapłonu. Zamknąć pokrywę kalorymetru.
  8. Włączyć komputer i uruchomić program sterujący kalorymetrem KL-12Mn.
  9. Należy odczekać około 10 minut przed załączeniem cyklu pomiarowego, aby temperatura układu ustabilizowała się.
  10. Uruchomić pomiar (przy użyciu programu). Dane pomiaru, które należy wpisać: numer próby, rodzaj „paliwa”, operator. Należy zwrócić uwagę, czy wprowadzony jest numer bomby a w rubryce masa próbki wpisana jest wartość 1.
  11. Po dokonaniu pomiaru należy podnieść pokrywę zamykającą naczynie kalorymetryczne, odłączyć przewody z elektrod bomby, a następnie wyjąć bombę z naczynia trzymając ją początkowo za zawory a po zupełnym wynurzeniu z kalorymetru za korpus. Bombę należy osuszyć i wypuścić gazy spalinowe otwierając zawór wylotowy zgodnie z ruchem wskazówek zegara aż do oporu. Wypuszczanie gazów spalinowych z bomby należy wykonać pod wyciągiem. Następnie należy odkręcić zakrętkę samouszczelniającą bomby i zdjęć ją, wyciągnąć głowicę bomby i ustawić na statywie. Kolejną czynnością jest sprawdzenie zarówno w tyglu jak i w bombie czy nastąpiło całkowite spalanie próbki. Jeżeli widoczne są niespalone cząstki próbki, to oznaczenie należy powtórzyć. Należy wyjąć spod tulejek zaciskowych resztki niespalonego drutu oporowego, a następnie je zważyć. Tygiel należy wyczyścić.
  12. Pomiar należy wykonać analogicznie jak w przypadku wyznaczania stałej kalorymetru. W przypadku, gdy z badanej próbki nie można wykonać pastylki, próbkę należy umieścić bezpośrednio w tyglu (uprzednio go ważąc) w ilości

od 0,7 do 0,8 g. Środkową część drutu oporowego wygiąć w kształt litery U i zanurzyć w badanej próbce.

#### 4. Opracowanie wyników

1. Na każdym etapie obliczeń oszacować niepewności metodą Gaussa (podać zależności, z których korzystano).
2. Obliczyć stałą kalorymetru.
3. Korzystając z pomiarów własnych oraz danych z tabeli, obliczyć średnią wartość stałej kalorymetru oraz odchylenie standardowe.

Nr	$K / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$
1	$11,72 \pm 0,13$
2	$11,55 \pm 0,16$
3	$11,64 \pm 0,14$
4	$11,59 \pm 0,17$
5	$11,54 \pm 0,17$
6	$11,72 \pm 0,14$
7	$11,64 \pm 0,16$
8	$11,55 \pm 0,15$
9	$11,59 \pm 0,14$
10	$11,55 \pm 0,15$

Tak obliczoną wartość stałej kalorymetru należy uwzględnić w dalszych obliczeniach.

4. Obliczyć entalpię spalania oraz entalpię tworzenia kwasu benzoowego na podstawie podanej wartości ciepła spalania.
5. Obliczyć entalpię spalania oraz entalpię tworzenia badanej substancji. Entalpię spalania można wyliczyć z energii wewnętrznej według termodynamicznych zależności pamiętając, że  $V = \text{const.}$ , natomiast entalpię tworzenia z prawa Hessa.
6. W sprawozdaniu umieścić krok po kroku schemat obliczeń wraz z objaśnieniami (wzory) oraz podać przykładowe obliczenia (wraz z jednostkami!) stałej kalorymetru, ciepła spalania badanej substancji, entalpii spalania oraz entalpii tworzenia.
7. Porównać otrzymane wyniki z wartościami literaturowymi (podać źródło danych).

## 5. Dane do obliczeń

$Q_W$ (kwas benzoesowy, 298,15 K)	$(-26,42 \pm 0,03) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$
$Q_d$ (drut oporowy, 298,15 K)	$(-6699 \pm 7) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$
$M$ (kwas benzoesowy)	$122,1213 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{tw}}H_m$ ( $\text{H}_2\text{O}_{(c)}$ , 298,15 K)	$(-285,83 \pm 0,04) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{tw}}H_m$ ( $\text{CO}_2$ , 298,15 K)	$(-393,51 \pm 0,13) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 6. Niepewności pomiarowe:

$\Delta T = 0,007 \text{ K}$       niepewność odczytu temperatury przez kalorymetr,

$\Delta n = 1 \text{ s}$       niepewność odczytu czasu przez kalorymetr,

$\Delta m = 0,0005 \text{ g}$       niepewność ważenia w zakresie do 10 g na wadze RADWAG AS 60/220/C/2.

## 7. Zakres obowiązującego materiału

Pierwsza zasada termodynamiki, praca, ciepło, energia, pojemność cieplna, termochemia, prawo Hessa, prawo Kirchhoffa.

## 8. Literatura

1. Ufnalski W., Wprowadzenie do termodynamiki chemicznej, OW PW 2004.
2. Atkins P.W., Chemia fizyczna, PWN 2012.
3. Atkins P.W., Podstawy chemii fizycznej, PWN 2009.
4. Taylor J.R., Wstęp do analizy błęd pomiarowego, PWN 2011.

### **BHP – warunki prowadzenia badań**

W czasie prowadzenia badania drzwi i okna powinny być zamknięte. Podczas wykonywanych badań należy **wyłączyć telefony komórkowe!**, gdyż mogą zaburzać pracę przyrządów elektronicznych.

Należy zachować ostrożność jak przy pracy z każdym urządzeniem elektrycznym zasilanym napięciem 230 V/50 Hz. Szczególną ostrożność należy wykazać przy podłączaniu elektrod bomby do przewodów zapłonowych, gdyż podczas zapłonu napięcie prądu na przewodach wynosi ok. 42 V/50 Hz.

Napełnianie bomby tlenem należy wykonywać tylko w obecności prowadzącego. Bomba kalorymetryczna jest ładowana tlenem pod ciśnieniem około 30 barów. Należy przestrzegać przepisów bezpieczeństwa przy pracy z tlenem pod ciśnieniem (wszystkie uszczelki muszą być dokładnie odtłuszczone, wewnątrz bomby kalorymetrycznej musi być dokładnie wyczyszczone, nie należy pochylać się nad naczyniem kalorymetrycznym podczas zapłonu itp.)



### Kalorymetryczne wyznaczenie entalpii spalania – protokół

data: .....

Zespół w składzie:

1. ....

2. ....

3. ....

nr	m <sub>d1</sub> /g	m <sub>p</sub> /g	m <sub>d2</sub> /g	t <sub>1</sub> /°C	t <sub>2</sub> /°C	t <sub>3</sub> /°C	t <sub>4</sub> /°C	n/min
kwas benzoesowy								
1a								
2a								
.....								
badana substancja								
1b								
2b								
3b								
4b								

gdzie:

m<sub>d1</sub> – masa drutu oporowego przed pomiarem,

m<sub>p</sub> – masa pastylki z drutem oporowym,

m<sub>d2</sub> – masa drutu oporowego po pomiarze.

Masa naczynia kalorymetrycznego:.....

	Masa naczynia kalorymetrycznego z wodą/g	Masa wody/g
1a		
2a		
1b		
2b		
3b		
4b		