

Kalorimetria

1. Bevezetés

A fizikai és kémiai folyamatokat kísérő energiaváltozások többféleképpen nyilvánulhatnak meg. E folyamatok nyomon követése viszonylag egyszerű abban az esetben, ha az energiaváltozás legnagyobb részt hő formájában jelentkezik. A rendszer energiájának változása ilyen esetben két féle lehet: hő felszabadulásával járó (exoterm), vagy hőelnyeléssel járó (endoterm). A folyamatok hőeffektuson alapuló követését kalorimetriának nevezzük.

A kalorimetriás mérések célja különböző lehet: egyrésztől tiszta anyagok (elemek és vegyületek), elegyek és oldatok hőkapacitásának meghatározása, a rendszerek fázisátalakulásának vizsgálata, másrészt fizikai-kémiai folyamatok -mint oldás, hígítás, elegyedés, szolvatáció, adszorpció stb.- reakcióhőjének meghatározása. A fizikai és kémiai folyamatok hőeffektusának direkt mérésére szolgál a kaloriméter.

A hőmennyiség SI mértékegysége a joule, J, régebben használatos egysége a kalória (cal). Hőkapacitásnak nevezzük egy test 1 K-nel való felmelegítéséhez szükséges energiát. Mint az a termodinamikai megfontolások alapján ismeretes, a hőkapacitás megadásakor azt is meg kell adnunk, hogy állandó nyomáson (C_p), vagy állandó térfogaton (C_v) értelmezett hőkapacitásról beszélünk. A gyakorlatok során az állandó nyomáson vett hőkapacitást (C_p) használjuk. Fajlagos hőkapacitásnak tehát az 1 g anyag 1 K-nel való felmelegítéséhez ($J K^{-1}g^{-1}$), moláris hőkapacitásnak az 1 mol anyag 1 K-nel való felmelegítéséhez szükséges hő nevezük ($J K^{-1}mol^{-1}$).

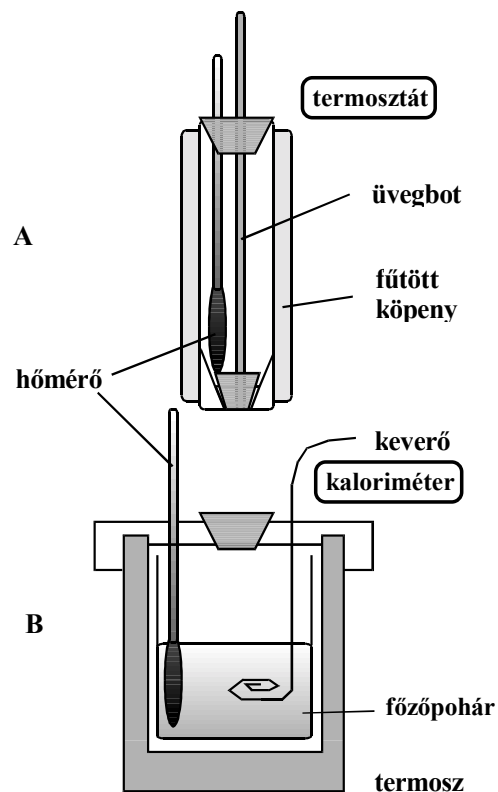
2. A hőmérséklet mérése

A kinetikus gázelmélet alapján a hőmérséklet a molekulák átlagos kinetikus energiájának mértéke. A hőmérséklet mérésére elméletileg az anyagok bármely hőmérséklettől függő tulajdonságát felhasználhatjuk, és tetszőleges hőmérsékleti skálát állíthatunk fel. A gyakorlatban azonban a Celsius-féle hőmérsékletskála terjedt el, melynek nulla pontja a víz 101325 Pa nyomáson mért fagyáspontja. A víz ugyanezen nyomáson észlelt forráspontjának és a nullpont különbségének 1/100 része az 1 °C. (A termodinamikai hőmérsékletskála -

abszolút, vagy Kelvin-skála - a termodinamika II. főtétele alapján független az anyagi minőségtől, ennek nullapontja -273.15 °C, léptéke pedig azonos a Celsius skáláéval.). A gyakorlatban alkalmazott hőmérők két csoportba oszthatók: az első csoportba azok tartoznak, melyek a mérendő anyaggal közvetlen (mechanikai) kapcsolatba nem kerülnek a mérés során. Ilyenek az infravörös és látható sugárzást mérő eszközök, a mágneses tér változásait mérő eszközök stb. A második csoportba tartozó eszközök közvetlen kontaktusba kell hogy kerüljenek méréskor a mintával, és a hőmérséklet megváltozásakor mechanikai (folyadékos hőmérők, bimetallok stb.), elektromos (termisztorok, termoelektromos hőmérők stb.) vagy optikai (pl. folyadékkristály) tulajdonságaik megváltoznak. E hőmérők működése a hőátadáson alapul. A gyakorlatokon folyadékhőmérőkkel dolgozunk, melyek a hőtágulás mérésén alapulnak. Kis hőtágulási együtthatójú üvegből készült folyadéktartályból, egy ehhez csatlakozó egyenes belső átmérőjű mérő kapillárisból, valamint a kapilláris közelében elhelyezett skálából állnak. A tartályt leggyakrabban higanyal töltik fel, mivel a higany hőtágulási együtthatója a többi folyadékhoz képest nagyobb tartományban független a hőmérséklettől. Mérési tartománya a higany dermedéspontjától annak forráspontjáig terjed (-39 - 356 °C). Kivételként tekintve a higanyos hőmérők lemezes és bothőmérőre oszthatók: a lemezes hőmérőknél a skála egy, a kapilláris mögött elhelyezett osztással ellátott lemezen helyezkedik el, míg a bothőmérőknél a skálát a vastagfalú üvekapillárisra karcolják.

3. A kaloriméter felépítése

A hőmennyiség változásának mérésére a kaloriméter szolgál. A gyakorlatokhoz használt kaloriméter két részből áll (1. ábra): az alsó 'B' rész a tulajdonképpeni kaloriméter, míg a felső 'A' egység a mérésekhez használt anyagoknak a környezetnél magasabb hőmérsékleten való temperálására szolgál. Amint az 1. ábrán is látható, a kaloriméter mérőrésze egy, a környezetétől -elméletileg- adiabatikusan elszigetelt Dewar-edény (termosz), melyben egy parafa alapon egy üvegpohár található, amibe a vizsgálandó mintát helyezük. A mintába merül egy higanyos hőmérő, valamint egy vékony keverő, melynek fel-le mozgatásával a reaktánsok gyors elkeveredését segítjük elő. Mivel a gyakorlatban mindig létrejön hőcsere a környezet és a kaloriméter között, és ez hibához vezet, ezért a kaloriméter jól záró csavarmentes tetővel van ellátva. A különböző reaktánsok és anyagok betöltésére gumidugóval elzárható nyílások szolgálnak.



1.1. ábra A gyakorlatokon használt kaloriméter felépítése

A kaloriméter melegező részei - mint a keverő, belső üvegedény, stb- a vizsgált rendszertől hőt vesznek fel. E részek anyagukat és tömegüket tekintve is különbözők, ezért a kaloriméter hőkapacitását általában nem a részegységek hőkapacitásának összegéből, hanem rendszerint kísérleti úton határozzuk meg. (A kaloriméter részeinek együttes hőkapacitását régebben a kaloriméter vízértékének nevezték). A kaloriméter hőkapacitását természetesen kísérleti eredményeink értékelésénél korrekcióba kell vennünk, e nélkül ugyanis a hőmennyiséget nem tudjuk kiszámítani.

A gyakorlaton használt kaloriméter kiegészítő tartozéka egy elektromosan fűthető termosztát. A termosztát egy lefelé szűkülő, hőszigetelő anyaggal és fűtőbetéttel körbevett üvegszobából áll, melyben egy hőmérő, valamint az alsó kiömlő nyílást elzáró üvegbotra erősített gumidugó helyezkedik el. A termosztátban folyadék vagy szilárd mintát a szobahőmérsékletnél

magasabb, mintegy 60-70 °C-ra temperálhatunk, és a kiömlő nyíláson keresztül az alatta elhelyezett kaloriméterbe juttathatunk. Használatát az egyes gyakorlatok leírásánál ismertetjük.

4. A kaloriméter hőkapacitásának meghatározása

Mivel a hőkapacitás a kaloriméter legfontosabb jellemzője, a gyakorlatok megkezdésekor az alábbiakra kell tekintettel lenni: A különböző kaloriméterek tartozékait ne cseréljük össze, mivel ez a mérőeszköz hőkapacitásának változását vonja maga után. A vizsgálatokat -ha egyéb előírás nincs- tiszta száraz edényben végezzük. A keverőt a korróziótól meg kell védeni, ezért gyakorlat után minden esetben desztillált vízzel le kell öblíteni és meg kell szárítani.

A kaloriméter hőkapacitásának meghatározásának alapelve, hogy a kaloriméterben valamely test által leadott hő mennyisége egyenlő a kaloriméter, valamint a benne található egyéb testek által felvett hő mennyiségével. Legyen a kaloriméterben ismert m_1 tömegű, és a kaloriméterrel azonos t_1 hőmérsékletű víz. Ha ehhez m_2 tömegű, t_2 hőmérsékletű vizet adunk, a kaloriméter és a benne lévő anyagok a hőmérséklet kiegyenlítődése után t_k közös hőmérsékletűek ($t_2 > t_k > t_1$) lesznek. Az m_2 tömegű víz által leadott hőmennyiség

$$Q = c_v m_2 (t_2 - t_k)$$

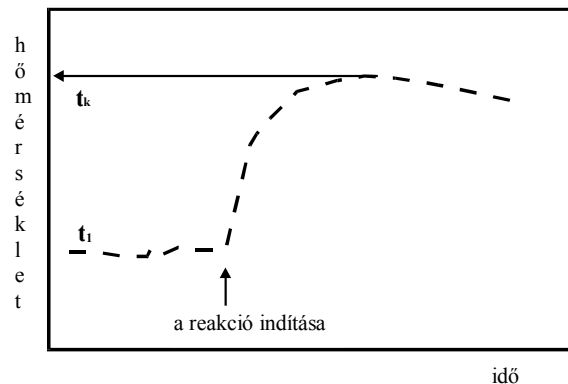
ahol c_v a víz fajlagos hőkapacitása. A rendszer által felvett hő mennyisége ezzel meg kell egyezzen:

$$Q = c_v m_1 (t_k - t_1) + m_{kal} c_{kal} (t_k - t_1)$$

ahol c_{kal} - a kaloriméter fajlagos hőkapacitása, m_{kal} - a kaloriméter tömege. Átrendezve a következő összefüggéshez jutunk:

$$C_{kal} = c_{kal} m_{kal} = \frac{c_v m_2 (t_2 - t_k) - c_v m_1 (t_k - t_1)}{(t_k - t_1)} \quad (1.1)$$

ahol C_{kal} a kaloriméter állandó nyomáson vett hőkapacitása.



1.2. ábra A kaloriméterben mért hőmérséklet időbeni változása a hőkapacitás meghatározása közben. A kaloriméter kezdeti hőmérsékletét t_1 , a maximális közös hőmérsékletet t_k jelöli.

A kísérlet során a kaloriméter hőmérséklete időben változik, amint a 1.2. ábrán látható. A kiegyenlítődés után a közös hőmérsékletről lassan elkezdi lehűlni a rendszer a környezet hőmérsékletére, mivel az adiabatikus elszigetelés nem teljesül. Ezért a kiértékeléshez a grafikon alapján meghatározható legmagasabb közös hőmérséklet adatát használjuk fel.

4.1. A gyakorlat kivitelezése

Öntsünk a felső termosztátba kb. 70-75 cm³ desztillált vizet és kapcsoljuk rá a tápegységre 40V-os feszültségre. A víz kb. 65 °C-ra történő felmelegedéséhez mintegy 20 percet van szükség. A kaloriméter üvegpocharának tömegét mérjük le, majd öntsünk bele kb. 80 g pontosan ismert tömegű vizet (m_1). Helyezzük a poharat a kaloriméterbe, zárjuk le a kalorimétert, majd helyezzük a termosztát kifolyónyílása alá. Kétpercenként olvassuk le a hőmérsékletet mind a kaloriméteren, mind a termosztáton. Mikor a hőmérséklet nem változik tovább, a kaloriméter betöltő nyílásából kihúzzuk a dugót és lassan felemeljük a termosztátot elzáró, dugóban végződő üvegbotot is – ekkor a felmelegített víz a kaloriméterbe jut. Zárjuk le a kalorimétert a gumidugóval, és keverjük össze a kaloriméterben lévő folyadékot. Harminc másodpercenként olvassuk le és jegyezzük fel a hőmérsékletet, mintegy tíz percen át. Ábrázoljuk a kaloriméter hőmérsékletét az idő függvényében, majd a legmagasabb hőmérsékleti értékeket felhasználva számítsuk ki a kaloriméter hőkapacitását. A

termosztátban lévő víz m_2 tömegét megkaphatjuk, ha a kísérlet végeztével ismét lemérve az üvegpocharat, a kapott tömegből levonjuk az m_1 és az üvegpochar tömegét.

A hőkapacitás meghatározását még kétszer végezzük el, eredményeinket a következő táblázatnak megfelelően adjuk meg:

Táblázat kaloriméter hőkapacitásának számításához

	m_1 (g)	m_2 (g)	t_1 K	t_2 K	t_k K	C_{kal} J/K
1.	75					
2.	80					
3.						
átlag ± szórás						

Számítsuk ki a három mérésből a hőkapacitás átlagát és a hibát is. Mellékeljük a hőmérséklet - idő diagramokat is. Fordítsunk kellő időt és figyelmet a hőkapacitás pontos meghatározására, mivel ez a további kalorimetriás mérések eredményét nagyban befolyásolja.

5. Jég olvadáshőjének meghatározása

A kaloriméter segítségével a hőkapacitáson kívül meghatározhatjuk a különböző anyagok fázisátalakulásához kapcsolódó hő mennyiségét is. A fázisátalakulások a legtöbb anyagnál adott hőmérsékleten (vagy szűk hőmérsékletintervallumban) mennek végbe. Az átalakulás élessége és hőmérséklete egyben jelzi az anyag homogenitását: gondoljunk csak az olvadáspont meghatározásra, amiből következtethetünk az anyag tisztaságára is. Szobahőmérsékleten kaloriméterünkkel legegyszerűbben a jég fázisátalakulása, azaz olvadása tanulmányozható. (Természetesen módosításokkal alkalmassá tehető más anyagok olvadáshőjének, vagy pl. a kén rombos és monoklin átalakulása energetikai viszonyainak meghatározására is). A kristályos szerkezet egy moljának hőközléssel történő megbontásához szükséges hő mennyiségét moláris olvadáshőnek nevezzük (J/mol).

5.1. A gyakorlat leírása

A kaloriméter üvegpocharának tömegét mérjük le, majd öntsünk bele kb. 75 g pontosan ismert tömegű vizet (m_v). Helyezzük a poharat a kaloriméterbe, zárjuk le a kalorimétert. Kétpercenként olvassuk le a víz hőmérsékletét mutató hőmérőt. Mikor a hőmérséklet nem

változik tovább, a kaloriméter betöltő nyílásából kihúzzuk a dugót és csúsztassunk óvatosan az edénybe mintegy 10-15 g jeget kis darabokban, melynek felületét előzőleg gondosan leittattuk papírvattával. Zárjuk le a kalorimétert a gumidugóval, és lassú mozdulatokkal keveressük össze a kaloriméterben lévő víz-jég elegyet. Harminc másodpercenként olvassuk le és jegyezzük fel a hőmérsékletet, mintegy tíz percen át. Ábrázoljuk a kaloriméter hőmérsékletét az idő függvényében, majd a legalacsonyabb hőmérsékleti értékeket felhasználva számítsuk ki a jég olvadáshőjét. A rendszerhez adott jég m_j tömegét megkaphatjuk, ha a kísérlet végeztével ismét lemérve az üvegpoharat, ebből levonjuk az m_v és az üvegpohár tömegét.

A jég olvadáshőjének meghatározását még kétszer végezzük el, eredményeinket a következő táblázatnak megfelelően adjuk meg:

Táblázat a jég olvadáshőjének számításához

	m_v g	m_j g	t_v °C	t_j °C	t_k °C	$H_{jég}$ J mol ⁻¹
1.	...			0		
2.	...			0		
3.	...			0		
átlag ± szórás						

Számítsuk ki a három mérésből az olvadáshő átlagát és a hibát is az alábbiak szerint:

A t_v hőmérsékletű kaloriméter és a benne lévő m_v tömegű vízből az m_j tömegű jég az olvadáshoz szükséges $m_j q_{olv}$ hő mellett a közös hőmérséklet t_k eléréséig további $c_v m_j (t_k - 0)$ hőt von el és felmelegszik, miközben a kaloriméter és a benne lévő víz lehül. Kifejezve a keresett q_{olv} mennyiséget a korábbi megfontolások alapján felírható energia megmaradást kifejező egyenletekből az alábbi összefüggést nyerjük:

$$\Delta H = q_{olv} = \frac{(c_v m_v + C_{kal})(t_1 - t_k) - c_v m_j (t_k - 0)}{m_j} \quad (1.2)$$

Mellékeljük a hőmérséklet - idő diagramokat is.

6. Közömbösítési hő meghatározása

A gyakorlat leírása

Készítsünk el 40 cm³ 1 M sav valamint 40 cm³ 1 M-os lúg oldatot a gyakorlatvezető által kijelölt oldatokból, ezek tömegét mérjük le (m_s , m_l). A lúgoldatot célszerű közvetlenül a mérés elvégzése előtt elkészíteni!

A kaloriméter edénybe először töltünk 30 cm³ 1 M sav oldatot. Ha a rendelkezésre álló sav koncentrációja ettől eltérő, akkor annyit mérünk be, amely annyi savat tartalmaz, mint 40 cm³ 1 M savoldat. Ellenőrizze a két oldat hőmérsékletét, ezek átlagából számolja a kiindulási hőmérsékletet (t_1). Ezután lúgoldatot a kaloriméterbe juttatjuk, gyorsan lezárjuk és a lehető leggyakrabban (5-10 sec) mérjük a hőmérsékletet 10-15 percen keresztül. A mért értékeket ábrázoljuk grafikusán. A legnagyobb értéket felhasználva számítsuk ki a moláris közömbösítési hőt a következő megfontolások alapján:

A semlegesítődéskor felszabaduló hőmennyiség egyrészt a kaloriméter tartozékait, másrészt a benne lévő, a reakcióban keletkező sóoldatot melegíti fel. A sóoldat tömege $m_s + m_l$, fajlagos hőkapacitása $c_{p,só}$, amely érték a gyakorlati leírás végén lévő táblázat értékeiből határozható meg extrapolációval. A sóoldat koncentrációja sav és lúgoldat koncentrációjának ismeretében kiszámítható. Az előbbieket figyelembevételével a következő vezethető le a moláris semlegesítési hőre:

$$\Delta H_s = - \frac{(m_s + m_l) c_{p,só} + C_{kal} (t_k - t_1)}{c_{só} * V_{só}} \quad (1.3.)$$

A jegyzőkönyben adjuk meg a számított moláris semlegesítési hőt és az értékét hasonlítsuk össze irodalmi adattal! Mellékeljük a hőmérséklet-idő grafikont is.

	c M	C_p kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	c M	C_p kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	c M	C_p kJ kg ⁻¹ K ⁻¹
HCl	2,63	3,521				
NaOH	0,28	4,123	0,56	4,045	2,77	3,701
KOH	0,19	4,094	0,28	4,077	2,70	3,396
HNO ₃	0,16	4,130	0,81	3,920	2,58	3,550
NaCl	0,18	4,113	0,55	4,020	1,35	3,822
KCl	0,20	4,095	0,55	3,958	1,08	3,772
NaNO ₃	0,12	4,138	0,20	4,103	0,99	3,890
KNO ₃	0,20	4,086	0,41	4,002	0,83	3,845

$$c_v = 4.184 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$