

## 1. Kalorimetria

### 1. Bevezetés

A fizikai és kémiai folyamatokat kísérő energiaváltozások több féle képpen nyilvánulhatnak meg. E folyamatok nyomonkövetése 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, e 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 hőt nevezzük ( $J K^{-1}mol^{-1}$ ).

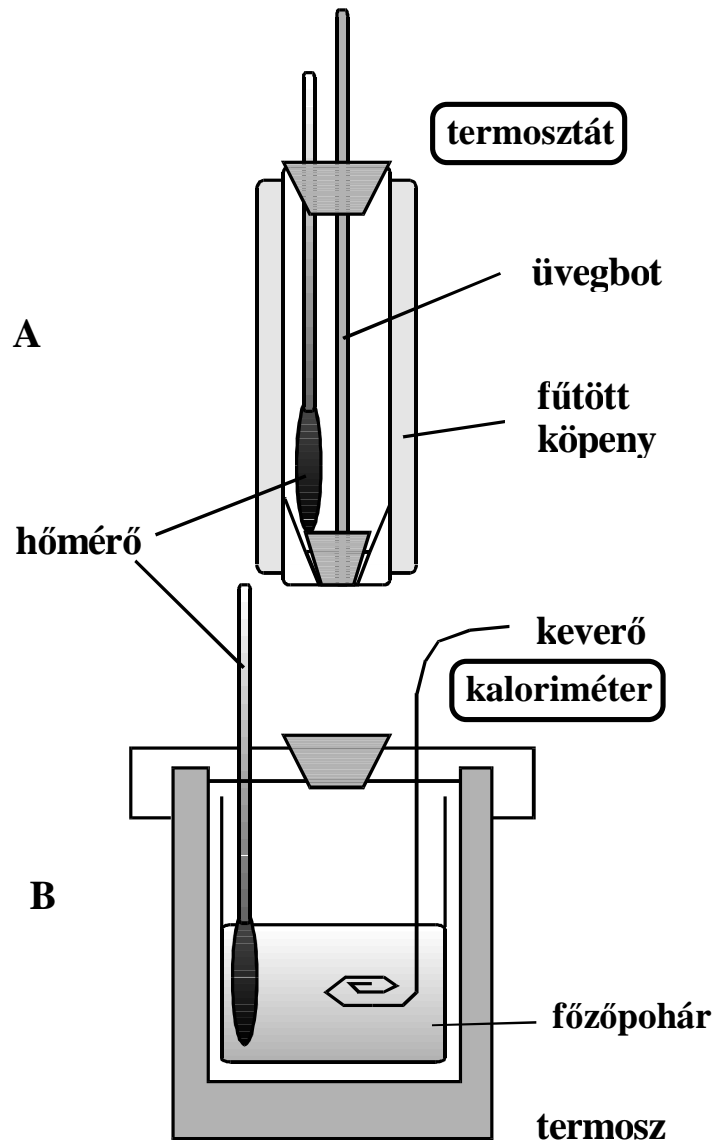
### 2. A hőmérséklet mérése

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). Kivételüket 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 üvegapillárisra karcollják.

### 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 mozgásával 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 csavarmenetes tetővel van ellátva. A különböző reaktánsok és anyagok betöltésére gumidugóval elzárható nyílások szolgálnak.



**1.1. ábra** A gyakorlatokon használt kaloriméter felépítése

A kaloriméter melegendő 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 üvegcsőből 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

$$Q = c_v m_2 (T_2 - T_k)$$

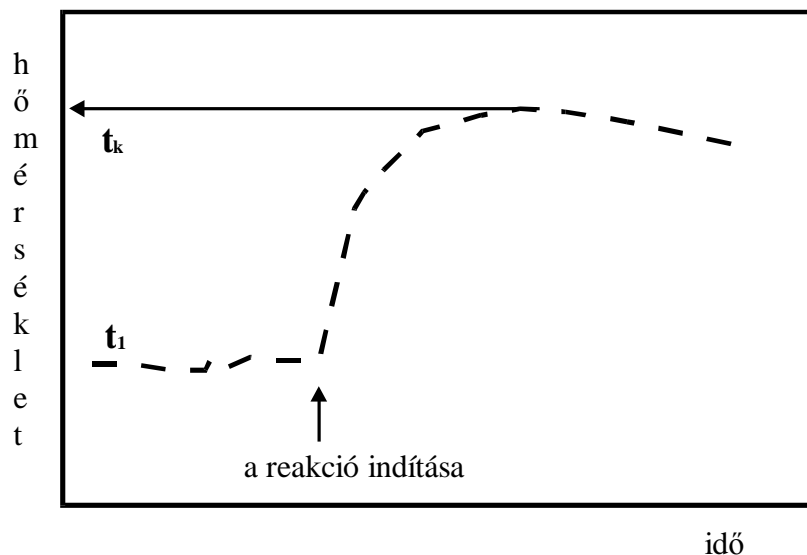
ahol  $c_v$  a víz fajlagos hőkapacitása. A rendszer által felvett hő mennyisége ezzel meg kell egyezzen:

$$Q = c_v m_1 (T_k - T_1) + m_{kal} c_{kal} (T_k - T_1)$$

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

$$C_{\text{kal}} = c_{\text{kal}} m_{\text{kal}} = \frac{c_v m_2 (T_2 - T_k) - c_v m_1 (T_k - T_1)}{(T_k - T_1)} \quad (1.1)$$

ahol  $C_{\text{kal}}$  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 cm<sup>3</sup> desztillált vizet és kapcsoljuk rá a 24 V-os hálózatra. A víz kb. 65 °C-ra történő felmelegedéséhez mintegy 40 percre van szükség. A kaloriméter üvegpoharának 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. 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 üvegpoharat, a kapott tömegből levonjuk az  $m_1$  és az üvegpohár 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.	...					

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.

**A következő gyakorlatok közül a gyakorlatvezető által kijelöltet kell elvégezni.**

## 2. 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 móljának hőközléssel történő megbontásához szükséges hő mennyiségét moláris olvadáshőnek nevezzük (J/mol).

### 2.1. A gyakorlat leírása

A kaloriméter üvegpoharának 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 leitattuk papírvattával. Zárjuk le a kalorimétert a gumidugóval, és lassú mozdulatokkal kevergessük 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	$T_v$ K	$T_j$ K	$T_k$ K	$H_{\text{jég}}$ J mol <sup>-1</sup>
1.	...			0		
2.	...			0		
3.	...			0		

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 olvadásához szükséges  $m_j q_{\text{olv}}$  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  $q_{\text{olv}}$  mennyiséget a korábbi megfontolások alapján felírható energia megmaradást kifejező egyenletekből az alábbi összefüggést nyerjük:

$$\Delta H = q_{\text{olv}} = \frac{(c_v m_v + C_{\text{kal}})(T_1 - T_k) - c_v m_j (T_k - 0)}{m_j} \quad (2.2)$$

Mellékeljük a hőmérséklet - idő diagramokat is.

### 3. Közömbösítési hő meghatározása

#### A gyakorlat leírása

Készítsünk el  $40 \text{ cm}^3$  1 M sav valamint  $40 \text{ cm}^3$  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 és hőmérsékletét a sav hőmérsékletével azonos értékre beállítani!

A kaloriméter edénybe először töltünk  $40 \text{ cm}^3$  1 M sav oldatot. Ha a rendelkezésre álló sav koncentrációja ettől eltérő, akkor annyit mérünk be, amely annyi savat tartalmaz, mint  $40 \text{ cm}^3$  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 s) 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:

$$\Delta H_s = \frac{(m_s + m_l)c_{p,só} + C_{kal}}{c_{só} \cdot V_{só}} (T_k - T_1)$$

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

	c M	$C_p$ $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	c M	$C_p$ $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	c M	$C_p$ $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
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 <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	0,12	4,138	0,20	4,103	0,99	3,890
KNO <sub>3</sub>	0,20	4,086	0,41	4,002	0,83	3,845

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