

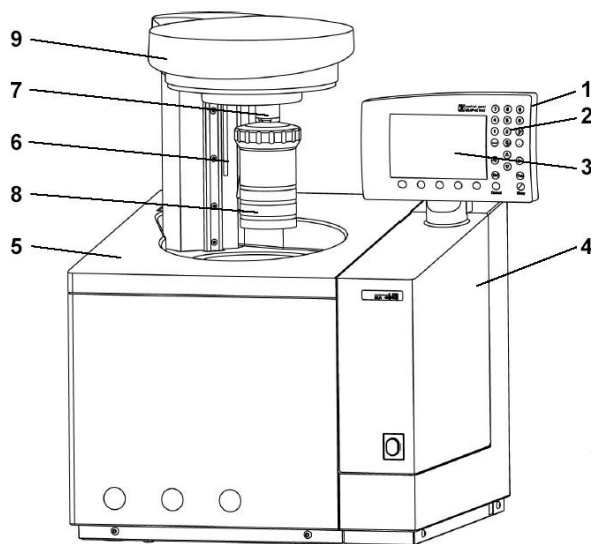
Instrukcja wykonania ćwiczenia 31

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie ciepła spalania i wartości opalowej ciekłych i stałych substancji organicznych w tym paliw i biopaliw. Ćwiczenie składa się z wykonania serii pomiarów mających na celu:

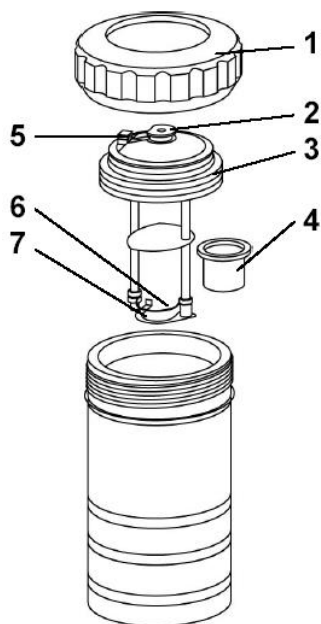
- a) kalibrację urządzenia czyli wyznaczenie stałej kalorymetrycznej K ,
- b) wyznaczenia ciepła spalania biopaliwa,
- c) wyznaczenie ciepła spalania odważki substancji organicznej,
- d) wykonanie analiz niezbędnych do uwzględnienia poprawek w otrzymanych wartościach ciepła spalania.

Urządzenia	Sprzęt laboratoryjny	Środki bezpieczeństwa
Kalorymetr IKA C200 bomba kalorymetryczna tygiel termostat butla z O ₂ , reduktor prasa z pastylkarką waga analityczna komputer + drukarka	biureta 1 szt kolby stożkowe 4 szt tryskawka 2 szt penseta 1 szt pipeta 10 mL 1 szt pipetki jednorazowe strzykawki jednorazowe	rękawice lateksowe okulary ochronne



Rysunek 5. Schemat kalorymetru IKA C2000.

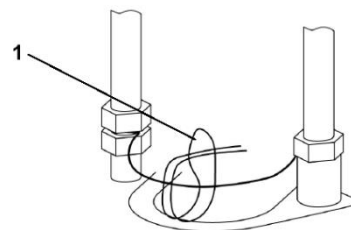
1. Pulpit sterowniczy (używany, gdy urządzenie nie jest sterowane komputerem).
2. Klawiatura. 3. Ekran. 4. Komora pomiarowa. 6. Czujnik temperatury. 7. Głowica do napełniania tlenem. 8. Bomba kalorymetryczna. 9. Pokrywa komory pomiarowej.



Rysunek 6.

Części składowe bomby kalorymetrycznej:

- 1 - nakrętka kołpakowa,
- 2 - zawór tlenowy,
- 3 - pokrywa,
- 4 - tygiel,
- 5 - kontakt zapłonowy,
- 6 - drucik zapłonowy,
- 7 - element podtrzymujący tygiel.



Rysunek 7.

Sposób zakładania nitki bawełnianej (1) na drucik zapłonowy.



Rysunek 8

Reduktor butli O₂, z manometrami

Odczynniki

a) wzorzec termochemiczny to kwas benzoesowy o ciepłe spalania 6324 cal/g (przy ważeniu w powietrzu w temp. 20°C) lub 6319 cal/g (przy ważeniu w próżni).

Wzorzec powinien odpowiadać następującym wymaganiom:

temp. topnienia	122°C
zawartość substancji głównej	99,90 %
zaw. popiołu, nie więcej niż	0,02 %
chlorki, nie więcej niż	0,0005 %
siarczany, nie więcej niż	0,005 %
metale ciężkie	brak
wilgoć, nie więcej niż	0,03%

b) nitka bawełniana (ciepło spalania 50 J)

c) 0.1 M roztwór NaOH

d) 0.1 M roztwór HCl

e) fenoloftaleina, 1% roztwór alkoholowy

f) biopaliwo

Uruchomienie urządzenia

1. Sprawdzić podłączenie butli z tlenem, odkręcić główny zawór oraz odczytać wartości ciśnienia na manometrach reduktora.
2. Włączyć listwę zasilającą oraz termostat. Temperatura termostatu powinna być nastawiona na 20°C.
3. Włączyć zasilanie kalorymetru.
4. Włączyć komputer (wybrać oprogramowanie CALWIN, tryb isoperibol, opcja „nowy pomiar”)

Wyznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru

Pojemność cieplna kalorymetru wyznaczana jest względem substancji wzorcowej, jaką jest kwas benzoesowy. Wymagania jakościowe podane są w części opisującej odczynniki.

5. Na wadze analitycznej umieścić **czysty i suchy** tygiel pomiarowy bomby kalorymetrycznej, wytarować wagę, po czym w tyglu umieścić pastylkę kwasu benzoesowego i ponownie zważyć zapisując wynik ważenia z dokładnością 0,001 g (1 mg) jako masa wzorca, m_{wz} .
6. Posługując się pipetą jednomiarową nalać do bomby kalorymetrycznej 10,0 cm³ wody destylowanej.
8. Zawiązać nitkę bawełniana na druciku zapłonowym (Rysunek 7.). Tygiel z pastylką zamocować na elemencie podtrzymującym (Rys. 6), koniec nitki umieścić pod pastylką.
9. Głowicę bomby z tygłem delikatnie wsunąć do korpusu bomby, zakręcić nakrętkę.¹ Tak przygotowanej bomby nie można przechylać, powinna być zawsze w pozycji pionowej.
10. Zawiesić bombę na ramieniu kalorymetru wsuwając ją aż do wyczuwalnego oporu.
11. Wprowadzić w programie CALWIN informacje o próbce (masa, sposób pomiaru, nazwiska wykonujących pomiar).
12. Napełnianie tlenem, stabilizacja kalorymetru oraz pomiar prowadzone są automatycznie.
13. Wyznaczyć miano roztworu HCl dysponując roztworem NaOH o stężeniu 0.100M w obecności fenoloftaleiny (3 miareczkowania).

Po zakończeniu pomiaru kalorymetrycznego bomba zostaje automatycznie wysunięta, należy ją zdjąć i przeprowadzić dekompresję przy użyciu specjalnego uchwytu odpowietrzającego.

13. Otworzyć bombę i sprawdzić, czy nastąpiło całkowite spalenie próbki. Jeśli po otwarciu bomby stwierdzono obecność substancji niespalonych, pomiar należy unieważnić.
14. Ciecz z wnętrza bomby przenieść do kolbki stożkowej, obficie spłukując wodą destylowaną powierzchnie metalowe komory oraz tygiel.
15. Bombę, jej pokrywę oraz tygiel umyć wodą destylowaną i wytrzeć do sucha lub wysuszyć strumieniem powietrza.
16. Roztwór w kolbce ogrzać do wrzenia i gotować przez 5 minut, po czym ochłodzić, dodać 10,00 cm³ 0.1M NaOH (miano nastawione na 0.1000 M HCl). Dodać fenoloftaleinę i odmiareczkować nadmiar NaOH roztworem HCl o wyznaczonym w punkcie 13 stężeniu.

¹ Nie trzeba usuwać powietrza przed napełnianiem bomby tlenem. Obecność niewielkiej ilości azotu jest w pewnych pomiarach pożądana (kiedy jest korzystna?), a wyniki pomiaru są korygowane na podstawie analizy ilości wytworzonego kwasu azotowego.

Obliczanie stałej kalorymetru

17. Wyznaczyć przyrost temperatury ΔT_{kal} (wg równania (1)) z uwzględnieniem poprawki zdefiniowanej równaniem (2). (przykładowe obliczenie ΔT_{kal} : patrz przykład nr 1 w rozdziale pt. *Przykłady obliczeń*)

$$\Delta T_{kal} = T_n - T_o + c \quad (1)$$

w którym:

T_n -ostatnie odczytanie temperatury okresu głównego

T_o -ostatnie odczytanie temperatury okresu początkowego

c -poprawka na wymianę ciepła układu kalorymetrycznego z otoczeniem.

Poprawkę c należy obliczyć wg wzoru Buntego:

$$c = n_t [(\Delta p + \Delta k) + r \Delta k] \quad (2)$$

gdzie: n_t to liczba odczytów na minutę, Δp to średni wzrost temperatury w ciągu jednej minuty (w °C) w okresie początkowym, Δk to średni spadek temperatury w ciągu jednej minuty (w °C) w okresie końcowym, r to liczba odczytów w głównym okresie pomiarowym. Wartość ΔT wynosi zazwyczaj mniej niż 3stopnie (dokładność pomiaru temperatury to 0.0001°C).

18. Obliczyć pojemność cieplną kalorymetru na podstawie równania (3), uwzględniając masę próbki, poprawkę na ciepło spalania nitki bawełnianej oraz poprawkę na ciepło spalania azotu.

(przykładowe obliczenie K znajduje się nr 2 w rozdziale pt. *Przykłady obliczeń*)

$$K = \frac{Q_{wz} \times m_{wz} + c_1 + c_b + c_N}{\Delta T_{kal}} \quad (3)$$

18. Czynności z punktów 5-17 powtórzyć dwukrotnie za każdym razem obliczając stałą K . Za wynik ostateczny przyjąć średnią arytmetyczną.

Oznaczanie ciepła spalania biopaliwa (estrów FAME)

19. Na wadze analitycznej umieścić **czysty i suchy** tygiel pomiarowy bomby kalorymetrycznej, wytarować wagę, po czym w tyglu umieścić ok. 0.5-0.8 cm³ biopaliwa (estrów metylowych kwasów tłuszczowych) i ponownie zważyć zapisując wynik ważenia z dokładnością 0,0001 g (0,1 mg) jako masa próbki, m_{pr} .

20. Przeprowadzić pomiar zgodnie z opisem zawartym w punktach 7-16, każdorazowo wykonując obliczenia ΔT_{kal} opisane w punkcie 17.

21. Ciepło spalania paliwa Q_{paliwa} należy obliczyć z równania (4) uwzględniającego masę próbki oraz poprawkę na spalanie azotu:

$$Q_{paliwa} = \frac{K \times \Delta T_{kal} - c_b - c_N}{m_{pr}} \quad [\text{cal/g}] \quad (4)$$

gdzie: K - stała kalorymetru, ΔT_{kal} - różnica temperatur wyznaczona w punkcie 20, m_{pr} - masa spalanej próbki biopaliwa, c_b -poprawka na ciepło spalania nitki bawełnianej, c_N -poprawka na spalanie azotu (uwzględniająca azot z próbki oraz azot z powietrza).

22. Czynności z punktów 19-21 powtórzyć dwukrotnie za każdym razem obliczając Q_{paliwa} . Za wynik ostateczny przyjąć średnią arytmetyczną.

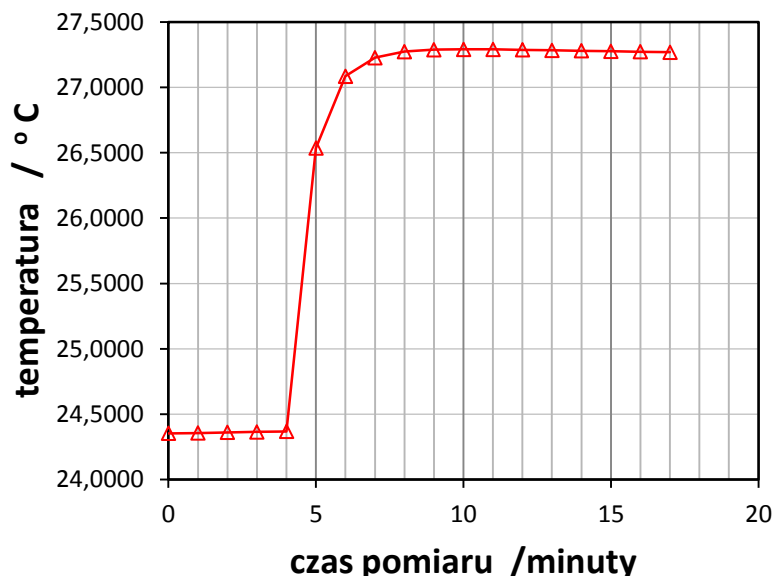
23. Obliczyć błąd pomiaru.

Przykłady obliczeń

Przykład 1 - Obliczenie ΔT_{kal}

wartości zmierzone:

okres wstępny:		okres główny:		okres końcowy	
czas / min.	temp. °C	czas / min.	temp. / °C	czas / min.	temp. / °C
0	24,3527	0	26,5350	0	27,2845
1	24,3561	1	27,0851	1	27,2807
2	24,3599	2	27,2273	2	27,2769
3	24,3640	3	27,2737	3	27,2732
4	24,3681	4	27,2885	4	27,2694
		5	27,2919		
		6	27,2909		
		7	27,2881		



Przyrost temperatury ΔT_{kal} obliczony jest z równania (1) i (2).

$$T_n = 27,2881^{\circ}\text{C},$$

$$T_o = 24,3681^{\circ}\text{C},$$

$$n_t = 1 \text{ odczyt /minutę},$$

$$\Delta p = (24,3681^{\circ}\text{C} - 24,3527^{\circ}\text{C}) / 4 \text{ min} = 0,0154^{\circ}\text{C/min}$$

$$\Delta k = (27,2694^{\circ}\text{C} - 27,2845^{\circ}\text{C}) / 4 \text{ min} = 0,0151^{\circ}\text{C/min}$$

$$r = 8$$

$$c = n_t [(\Delta p + \Delta k) + r \Delta k] = 1/\text{min} \times [0,0154^{\circ}\text{C/min} + 0,0151^{\circ}\text{C/min} + 8 \times 0,0151^{\circ}\text{C/min}] = 0.1513^{\circ}\text{C}$$

a zatem

$$\Delta T_{kal} = 27,2881^{\circ}\text{C} - 24,3681^{\circ}\text{C} + 0,1513^{\circ}\text{C} = 3,0713^{\circ}\text{C}$$

błąd tak wyznaczonej wartości to suma błędów poszczególnych składowych

$$\Delta T_n = 0,0001^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta T_o = 0,0001^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta c = n_t [(\Delta\Delta p + \Delta\Delta k) + r \Delta\Delta k] = 1/\text{min} \times [0,0001^{\circ}\text{C}/\text{min} + 0,0001^{\circ}\text{C}/\text{min} + 8 \times 0,0001^{\circ}\text{C}/\text{min}] = 0,001^{\circ}\text{C}$$

czyli

$$\Delta\Delta T_{kal} = 0,0012^{\circ}\text{C}$$

Przykład 2 - Obliczenie stałej kalorymetrycznej

do kalibracji użyto 1,0182 g kwasu benzoowego, masa nitki bawełnianej jest równa 5,1 mg a przyrost temperatury wyniósł 2,4951°C. Do roztworu poreakcyjnego wypłukanego z bomby dodano 10,00 mL 0,1M wodorotlenku sodu a na odmiareczkowanie nadmiaru NaOH zużyto 5,30 mL 0,1M HCl

$$m_{wz} = 1,0182$$

$$Q_{wz} = 6,324 \text{ kcal/g}$$

$$\Delta T_{kal} = 2,4951^{\circ}\text{C}$$

$$m_b = 0,0051 \text{ g}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 4,70 \text{ mL}$$

Zatem, po podstawieniu do wzoru X15 otrzymujemy:

$$K = [6324 \text{ cal g}^{-1} \times 1,0182 \text{ g} + 4200 \text{ cal g}^{-1} \times 0,0051 \text{ g} + 1,43 \text{ cal mL}^{-1} \times 4,70 \text{ mL}] / 2,4951^{\circ}\text{C} = 2592 \text{ cal}^{\circ}\text{C}$$

UWAGA: przykład zawiera dane w kaloriach.

Przykład 3 - Obliczenie błędu pomiaru K

Dane m_{wz} , Q_{wz} , ΔT_{kal} zostały wzięte z przykładu 2. Ciepło spalania nitki bawełnianej to $50 \pm 1 \text{ J}$

Poszczególnym parametrom przypisano następujące błędy maksymalne:

błąd dokładności wyznaczania ΔT_{kal} $0,0012^{\circ}\text{C}$

błąd ciepła spalania nitki bawełnianej $1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$

błąd wyznaczania ciepła spalania azotu $0,05 \text{ cal/mL}$ (przy założeniu że błąd miareczkowania to $0,01 \text{ mL}$ a błąd przelicznika to $0,01 \text{ cal/mL}$)

na podstawie równania (3) metodą maksymalnego błędu

$$\Delta K = \pm \left[\left| \left(\frac{\partial K}{\partial Q_{wz}} \right) \Delta Q_{wz} \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial m_{wz}} \right) \Delta m_{wz} \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial c_b} \right) \Delta c_b \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial c_N} \right) \Delta c_N \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial \Delta T_{kal}} \right) \Delta \Delta T_{kal} \right| \right]$$

$$\Delta K = \pm \left[\left| \left(\frac{\partial K}{\partial Q_{wz}} \right) \Delta Q_{wz} \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial m_{wz}} \right) \Delta m_{wz} \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial c_b} \right) \Delta c_b \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial c_N} \right) \Delta c_N \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial \Delta T_{kal}} \right) \Delta \Delta T_{kal} \right| \right]$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial Q_{wz}} \right) = \frac{m_{wz}}{\Delta T_{kal}} = \frac{1,0182}{2,4951} = 0,41$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial m_{wz}}\right) = \frac{Q_{wz}}{\Delta T_{kal}} = \frac{6324}{2,4951} = 2534,56$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial c_b}\right) = \frac{1}{\Delta T_{kal}} = \frac{1}{2,4951} = 0,40$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial c_N}\right) = \frac{1}{\Delta T_{kal}} = \frac{1}{2,4951} = 0,40$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial \Delta T_{kal}}\right) = -\frac{Q_{wz}m_{wz}+c_b+c_N}{(\Delta T_{kal})^2} = -\frac{6324 \times 1,0182 + 11,9 + 6,721}{6,2255} = -1037,30$$

$$\Delta K = \pm[0,41 \times 1 + 2,3456 \times 0,0001 + 0,40 \times 0,24 + 0,40 \times 0,05 + 1037,30 \times 0,0012]$$

$$= 0,41 + 0,00 + 0,09 + 0,02 + 1,04 = \pm 1,52 \text{ cal/deg}$$

a zatem otrzymany w przykładzie 2 wynik to $K = 2592 \pm 2 \text{ cal/deg}$

Przykład 4 - Obliczenie ciepła spalania biopaliwa

do pomiaru użyto 0,7760 g biopaliwa, nitkę bawełnianą, której ciepło spalania wynosi 50 J a przyrost temperatury wyniósł 3,4804°C. Do roztworu poreakcyjnego wypłukanego z bomby dodano 10,00 mL 0,1M wodorotlenku sodu a na odmiareczkowanie nadmiaru NaOH zużyto 5,10 mL 0,1M HCl. Stała kalorymetru $K=10845 \pm 9 \text{ J/K}$.

$$m_{pr}=0,6874 \text{ g}$$

$$K= 10845 \pm 9 \text{ J/K}$$

$$\Delta T_{kal}= 2,7951 \text{ K}$$

$$c_b= 60 \pm 1 \text{ J}$$

$$V_{NaOH}=4,90 \text{ mL}$$

Przelicznik analityczny ciepła spalania azotu wynosi 1,43 cal/mL czyli 5,98 J/mL.

$$c_N=5,98 \text{ J mL}^{-1} \times 4,90 \text{ mL}=29,3 \text{ J}= 29 \pm 1 \text{ J}$$

$$Q_{paliwa} = \frac{K \times \Delta T_{kal} - c_b - c_N}{m_{pr}} = \frac{10845 \times 2,7951 - 50 - 29}{0,7760} = 38993,5 \frac{\text{J}}{\text{g}} = 39,9 \text{ kJ/g}$$

Ćwiczenie opracował dr hab. Grzegorz Litwinienko prof. UW. Materiały do ćwiczenia opracowali dr hab. Grzegorz Litwinienko prof. UW, dr Elżbieta Megiel