

WYKŁAD 3

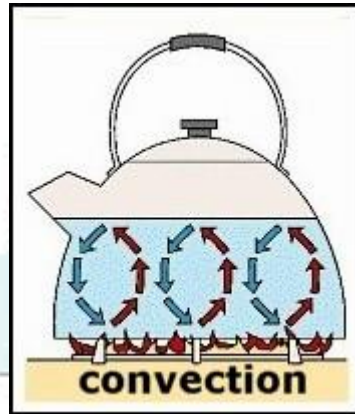
TERMOCHEMIA

Termochemia jest działem termodynamiki zajmującym się zastosowaniem pierwszej zasady termodynamiki do obliczania efektów cieplnych procesów fizykochemicznych, a w szczególności przemian fazowych i reakcji chemicznych.

Mechanizmy wymiany ciepła

konwekcja

Wymiana ciepła pomiędzy obiektami w wyniku ruchu materii (prądy konwekcyjne)



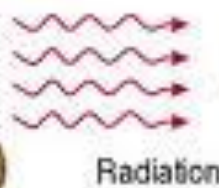
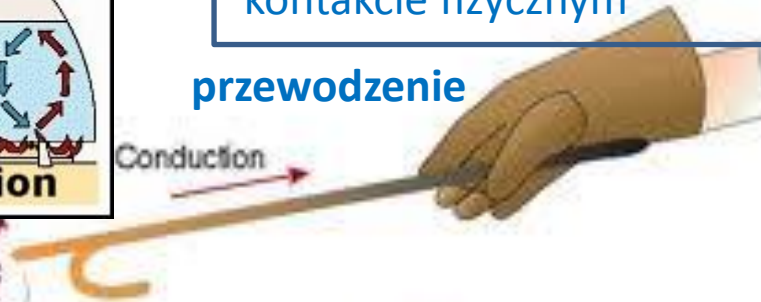
Convection



Wymiana ciepła pomiędzy obiektami w kontakcie fizycznym

przewodzenie

Conduction



Radiation

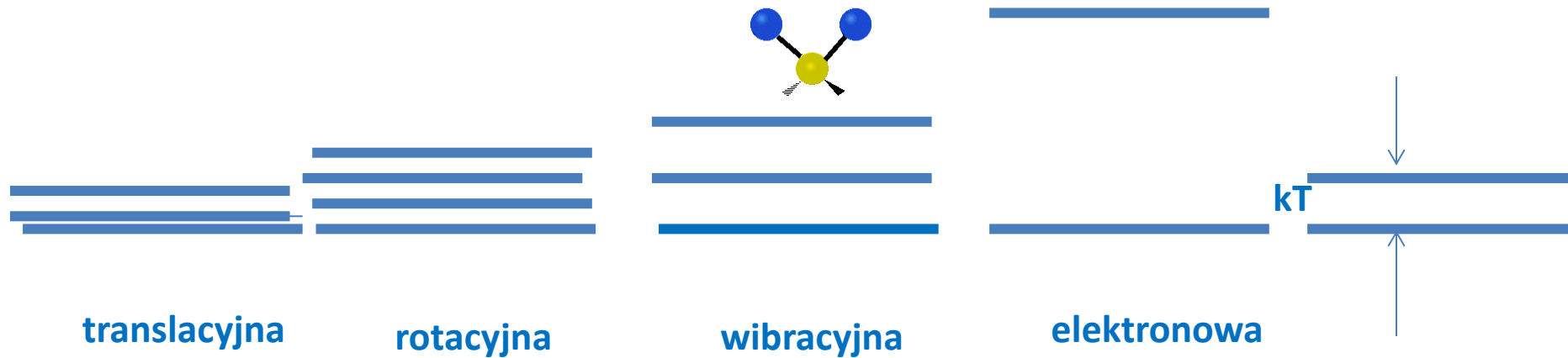
promieniowanie

Równanie przewodnictwa cieplnego

$$J_U = -\alpha \cdot \nabla T \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-2}]$$

Współczynnik przewodzenia ciepła	α [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]
Powietrze (0.1 MPa, 300K)	0.0265
Woda (300 K)	0.612
Rtęć (293 K)	9.3
Szkło (293 K)	0.75
Aluminium (293 K)	229
Strebro (293 K)	418

Molekularna interpretacja ciepła



$$E_{\text{całkowita}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rotacyjna}} + E_{\text{wibracyjna}} + E_{\text{elektronowa}} + E_{\text{oddziaływan}}$$

$$P(E_i) = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Z}$$

gdzie

k – stała Boltzmanna,
 T – temperatura zbiornika,
 Z – suma statystyczna.

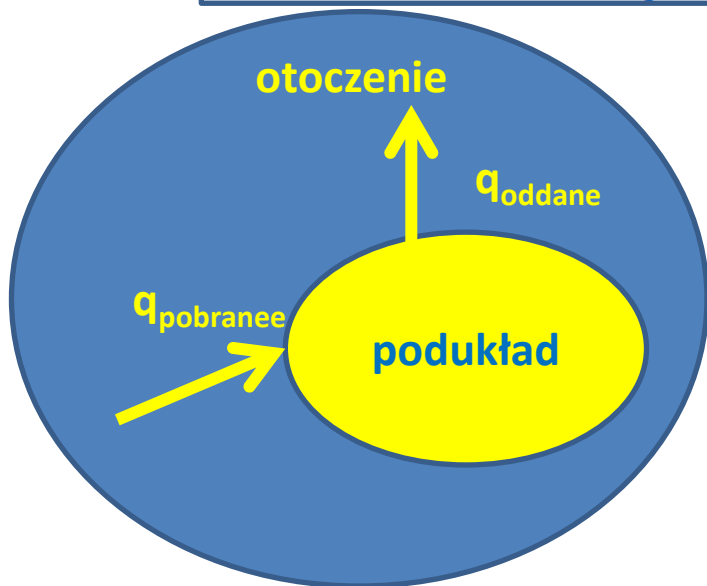
Zespół kanoniczny jest to zespół stanów pewnego układu kontaktującego się termicznie ze zbiornikiem o ustalonej temperaturze

Ruchy termiczne opisywane są jako bezładny ruch cząsteczek. Ruchy termiczne cieplejszego otoczenia pobudzają cząsteczki zimniejszego układu do żywszego ruchu, w wyniku czego energia układu wzrasta. Przekaz energii w wyniku takiego procesu nosi nazwę ciepła. W molekularnej interpretacji oznacza to zmianę stopnia obsadzenia poziomów molekularnych

Analiza energetyczna procesów cieplnych

Dla układu izolowanego obowiązuje zasada bilansu cieplnego

$$q_{\text{oddane}} + q_{\text{pobrane}} = 0$$



Układ izolowany
nie wymienia z
otoczeniem ani energii
ani masy

- Ciepła pobrane i oddane przez układ są proporcjonalne do masy układu
- Przyjmujemy, że ciepło oddane przez układ, q_{oddane} , jest ujemne, a ciepło pobrane, q_{pobrane} , jest dodatnie.

Przykład 1. Jak długo należy ogrzewać wodę w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem 1 atm, aby odparować 0,798 g wody. Woda jest ogrzewana grzałką elektryczną zasilaną z akumulatora o napięciu $U=12,0$ V prądem o natężeniu $I=0,5$ A.

Wielkością charakteryzującą proces parowania jest *molowe ciepło parowania* ΔH_{par} . *Molowym ciepłem parowania nazywamy ilość ciepła potrzebną do przeprowadzenia 1 mola ciecży w parę w tej samej temperaturze. Jest wielkością charakterystyczną dla danego rodzaju ciecży i wyraża się wzorem*

$$q_{pobrane} = n\Delta H_{par}$$
$$q_{dostarczone} = U I t$$

Odp. Czas potrzebny do odparowania 0,798 g wody wynosi $t \approx 5$ min.

Wartość ciepła parowania

woda 2 257 kJ/kg

Entalpia H

Definicja entalpii $H=U+pV$

Jeśli układ wymienia z otoczeniem tylko pracę objętościową, to z *pierwszej zasady termodynamiki* wynikają dwie zasady sformułowane na podstawie wyników doświadczeń i znane jako prawa Hessa:

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izobarycznych (pod stałym ciśnieniem) jest równe entalpii reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta H \quad (dH = dU + pdV + Vdp) \longrightarrow$$

- ($dH = dU + pdV = q$, bo $dU = q + w = q - pdV$)
- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izochorycznych (w stałej objętości) jest równe energii wewnętrznej reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta U$$

Przykład 2. 25 g cieczy oziębiono pod stałym ciśnieniem od temperatury 290 K do 275 K, odbierając 1,2 kJ energii. Obliczyć ciepło procesu oraz ciepło właściwe cieczy.

Odp. Układ wymienia ciepło w procesie izobarycznym, zatem ciepło procesu

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izobarycznych (pod stałym ciśnieniem) jest równe entalpii reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta H \quad (dH = dU + pdV + Vdp) \rightarrow$$

- ($dH = dU + pdV = q$, bo $dU = q + w = q - pdV$)

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izochorycznych (w stałej objętości) jest równe energii wewnętrznej reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta U$$

$$\Delta H = n c_p \Delta T$$

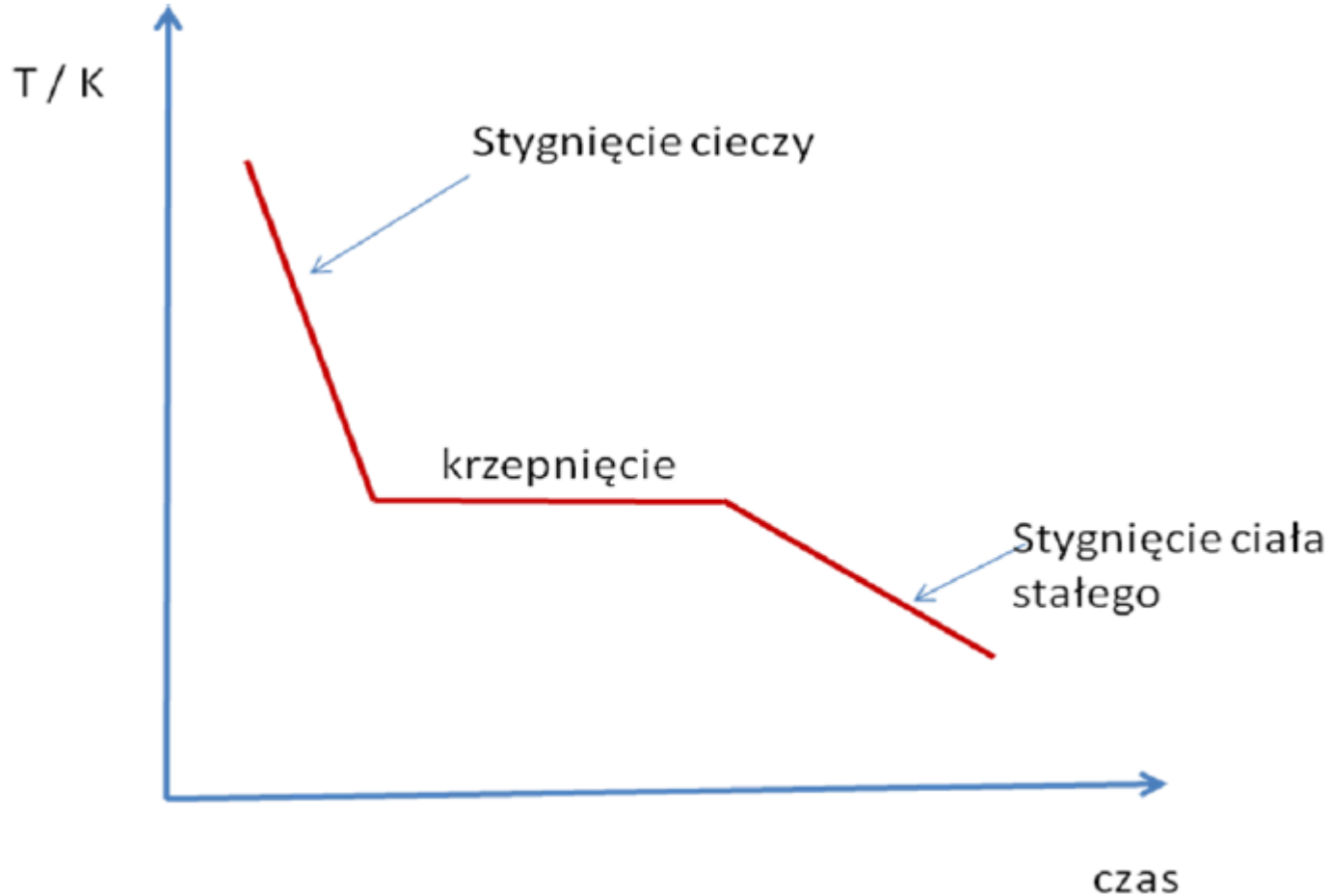
$$q = \Delta H = -1,2 \text{ kJ}$$

$$q / \Delta T = 80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Pojemność cieplna próbki w przeliczeniu na jednostkę masy, czyli ciepło właściwe cieczy wynosi

$$3,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Krzywa chłodzenia cieczy



Jak będzie przebiegać krzywa ogrzewania ?

Przykład 3

Lód o masie 5 g i temperaturze -5°C wrzucono do 250 g wody o temperaturze 60°C . Oblicz temperaturę końcową mieszaniny.

ciepło właściwe wody: $4184 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

ciepło właściwe lodu: $2092 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

ciepło topnienia lodu: $3,3\cdot 10^5 \text{ J}/\text{kg}$

ciepło parowania wody: $22,5\cdot 10^5 \text{ J}/\text{kg}$

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izobarycznych (pod stałym ciśnieniem) jest równe entalpii reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta H \quad (dH = dU + pdV + Vdp) \rightarrow$$

- $(dH = dU + pdV = q, \text{ bo } dU = q + w = q - pdV)$

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izochorycznych (w stałej objętości) jest równe energii wewnętrznej reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta U$$

Substancja	Ciepło właściwe C_p (warunki standardowe)	
	$\left(\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right)$	$\left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)$
woda	4189,9 ^[1]	76 ^[2]
gliceryna	2386 ^[1]	219 ^[3]
olej hydrauliczny (Hydrol)	1885 ^[1]	
glin	900 ^[4]	24,4
węgiel	507 ^[4]	6,11
miedź	386 ^[4]	5,85
srebro	236 ^[4]	6,09
wolfram	134 ^[4]	5,92
ołów	128 ^[4]	6,32

woda 4189,9 [J/kg K} 76^l [J/molK]

Wyznaczanie ciepła właściwego kalorymetru

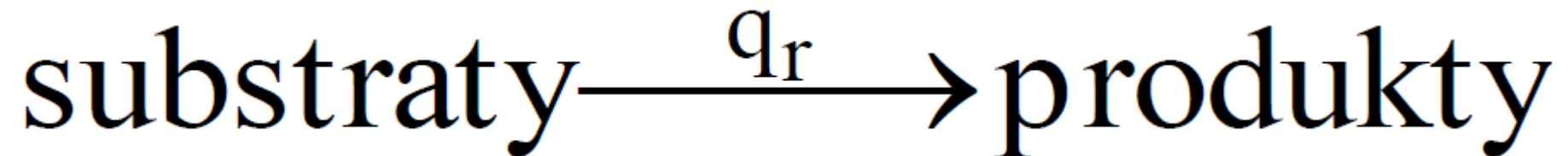
Kalorymetr wypełniamy cieczą o znanym ciepłe właściwym – na przykład wodą. Mierzac zmianę temperatury tej cieczy możemy ustalic ile otrzymała bądź oddala ciepła. Należy tu uwzględnic, iż wewnętrzne naczynie kalorymetru również oddaje lub pobiera ciepło. Ciepło właściwe kalorymetru możemy wyznaczyć przygotowujac kalorymetr z wodą o temperaturze T_1 i masie m_1 , a następnie dolewajac do niego wodę o innej znanej temperaturze T_2 i masie m_2 . Mierzimy temperaturę T , która ustali się w kalorymetrze. Z bilansu cieplnego otrzymujemy:

$$(c_w m_1 + c_k m_k)(T - T_1) = c_w m_2 (T_2 - T), \quad (2.2.3)$$

gdzie c_w jest ciepłem właściwym wody ($4187 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), c_k jest ciepłem właściwym kalorymetru, a m_k jego masą. Ostatecznie, ciepło właściwe kalorymetru można obliczyć ze wzoru:

$$c_k = \frac{c_w}{m_k} \left(m_2 \frac{T_2 - T}{T - T_1} - m_1 \right). \quad (2.2.4)$$

OBLICZANIE CIEPŁA REAKCJI CHEMICZNEJ



Ciepło reakcji jest to ciepło wymienione z otoczeniem w wyniku przekształcenia substratów w produkty.

Procesy, w których ciepło jest wydzielane, nazywamy egzotermicznymi, a procesy w których ciepło jest pochłaniane, endotermicznymi. Ponieważ wydzielanie ciepła oznacza zmniejszenie entalpii (pod stałym ciśnieniem), więc procesem egzotermicznym jest każdy proces dla którego $\Delta H < 0$.

Przeciwnie, procesem endotermicznym jest każdy proces, dla którego $\Delta H > 0$, ponieważ pochłanianie ciepła wywołuje wzrost entalpii $\Delta H > 0$

Zmiana ciepła w układzie	Proces	Wartość ΔH
Wydzielanie ciepła do otoczenia	egzotermiczny	ujemna
Pobranie ciepła z otoczenia	endotermiczny	dodatnia

Ciepło reakcji zachodzącej pod stałym ciśnieniem

$$q_r = \Delta_r H$$

Ciepło reakcji zachodzącej w stałej objętości (kalorymetria)

$$q_r = \Delta_r U$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g \cdot RT$$

Entalpia i energia wewnętrzna reakcji różnią się o pracę zmiany objętości $p \cdot \Delta V = \Delta n_g \cdot RT$

$$\Delta n_g = \sum_{i=\text{prod}(g)} \nu_i - \sum_{i=\text{subs}(g)} \nu_i$$

Całkowita liczba moli gazowych produktów

Całkowita liczba moli gazowych substratów

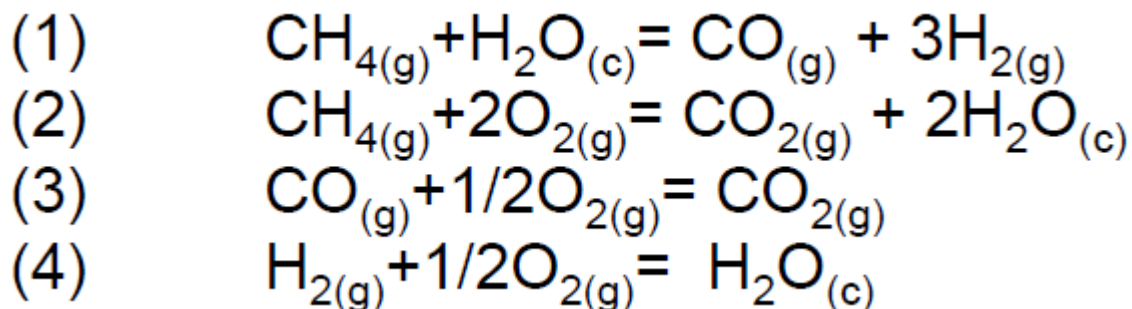
$$p \cdot \Delta V = \Delta n_g \cdot RT$$

$\Delta n_g < 0 \rightarrow \Delta_r H < \Delta_r U$ (reakcja ze zmniejszaniem objętości mieszaniny reakcyjnej)

$\Delta n_g > 0 \rightarrow \Delta_r H > \Delta_r U$ (reakcja ze zwiększaniem objętości mieszaniny reakcyjnej)

Entalpię reakcji wyrażamy w J lub kJ

PRAWO HESSA



Reakcję (1) można przedstawić jako liniową kombinację reakcji (2)-(4)

$$R1 = R2 - R3 - 3 \cdot R4$$

Entalpię reakcji (1) można obliczyć korzystając z wartości entalpii reakcji (2)-(4)

$$\Delta H_{(R1)} = \Delta H_{(R2)} - \Delta H_{(R3)} - 3\Delta H_{(R4)}$$

Prawo Hessa pozwala na obliczenie entalpii reakcji lub procesu, której nie możemy zmierzyć, jeżeli znane są entalpie reakcji lub procesów składowych zmierzone w tej samej temperaturze.

Gaz syntetyczny

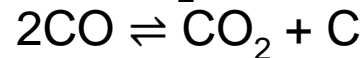
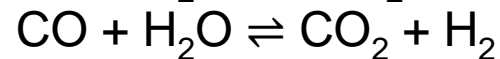
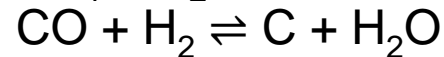
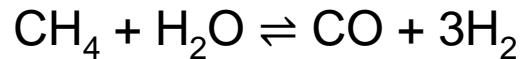
Gaz syntezowy (gaz wodny) – [palny gaz](#) powstający podczas reakcji [węgla](#), [gazu ziemnego](#) lub lekkich węglowodorów z [parą wodną](#) w obecności odpowiednich [katalizatorów](#). Jest to mieszanina [tlenku węgla](#) (CO) i [wodoru](#) (H₂), może zawierać znaczne ilości [azotu](#).

Parametry reakcji:

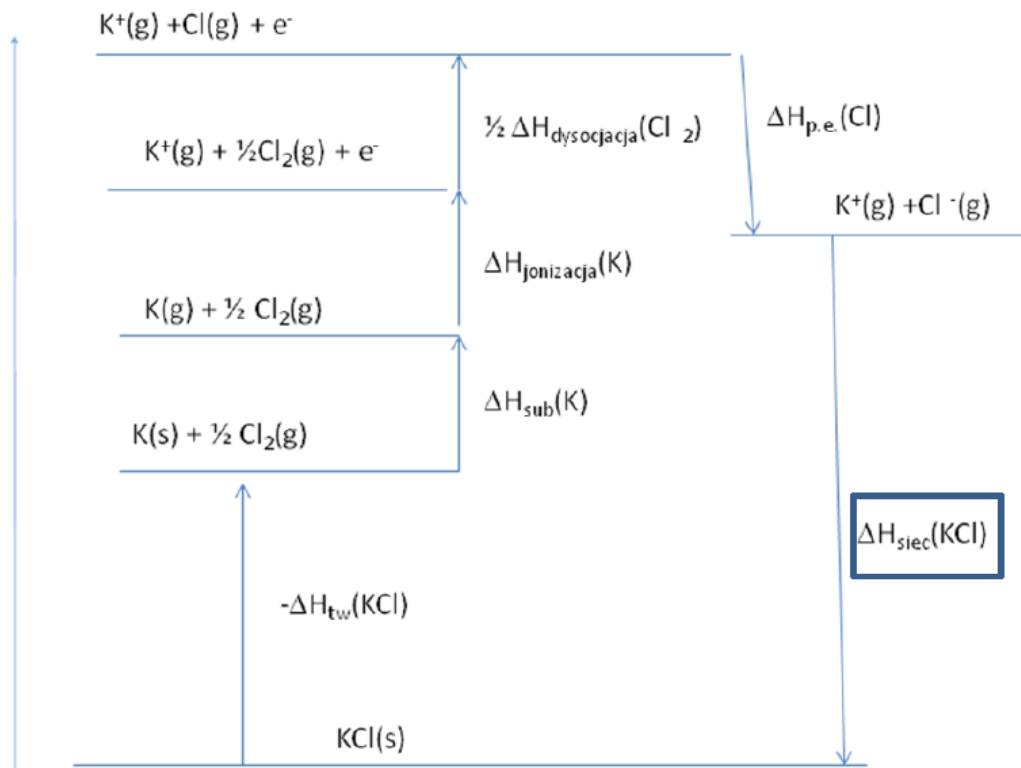
temperatura 700–900 °C;

ciśnienie 3–4 MPa;

[katalizator Ni](#) na [K₂O](#)/[Al₂O₃](#); 2–3-krotny nadmiar pary wodnej w stosunku do ilości [stechiometrycznej](#). Wikipedia



Cykl Borna-Habera dla KCl



Szczególnym przykładem zastosowania prawa Hessa jest cykl Borna-Habera. Cykl Borna-Habera umożliwia wyznaczenie entalpii sieciowej substancji jonowej na podstawie entalpii tworzenia tej substancji oraz entalpii tworzenia kationów i anionów w stanie gazowym.

$$-\Delta H_{tw}^{\circ}(KCl)_s + \Delta H_{sub}^{\circ}(K) + \Delta H_{jonizacja}^{\circ}(K) + \frac{1}{2} \Delta H_{dys}^{\circ}(Cl_2)_g + \Delta H_{p.w.}^{\circ}(Cl) + \Delta H_{siec}^{\circ} = 0$$

$$\Delta H_{siec}^{\circ} = \Delta H_{tw}^{\circ}(KCl)_s - \Delta H_{sub}^{\circ}(K) - \Delta H_{jonizacja}^{\circ}(K) - \frac{1}{2} \Delta H_{dys}^{\circ}(Cl_2)_g - \Delta H_{p.w.}^{\circ}(Cl)$$

$$\Delta H_{siec}^{\circ} = [-431 - 89 - 419 - 124 - (-349)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -714 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Trzy sposoby obliczania entalpii reakcji:

- Na podstawie entalpii innych reakcji
- Na podstawie molowych entalpii standardowych entalpii spalania reagentów:

$$\Delta_r H = \sum_{j=\text{substraty}} \nu_j \cdot \Delta_{\text{sp}} \bar{H}_j^0 - \sum_{i=\text{produkty}} \nu_i \cdot \Delta_{\text{sp}} \bar{H}_i^0$$

- Na podstawie standardowych molowych entalpii tworzenia reagentów:

$$\Delta_r H = \sum_{j=\text{produkty}} \nu_j \cdot \Delta_{\text{tw}} \bar{H}_j^0 - \sum_{i=\text{substraty}} \nu_i \cdot \Delta_{\text{tw}} \bar{H}_i^0$$

Wartość entalpii reakcji zależy od masy reagujących substancji. Jeśli równanie reakcji R1 pomnożymy przez dowolną liczbę wymierną $a \neq 0$ otrzymując równanie reakcji R2, to

$$\Delta H_{R2}^{\circ} = a \cdot \Delta H_{R1}^{\circ} \quad a \neq 0$$

Jeśli stopień przereagowania $\alpha \neq 1$, to entalpia (ciepło) takiej reakcji wynosi:

$$\alpha \cdot \Delta H_r^{\circ}$$

entalpia obliczona na podstawie równania reakcji, czyli przy założeniu stopnia przereagowania 100 %

Stan standardowy

Ponieważ nie można zmierzyć bezwzględnych wartości entalpii oraz energii wewnętrznej wprowadzono punkt odniesienia, który nazwano stanem standardowym

Stan standardowy w chemii opisuje czystą substancję pod ciśnieniem 1 atm w określonej temperaturze (temperatura nie jest sprecyzowana). Stan standardowy oznaczamy górnym indeksem „o”, np. ΔH°

Zmierzone doświadczalnie standardowe entalpie procesów ΔH° zebrano w tablicach termochemicznych. Wartości te są podawane w przeliczeniu na 1 mol substancji, zazwyczaj dla temperatury 298 K.

Reakcja	substraty \rightarrow produkty	$\Delta_r H$
Spalanie	substancja + $O_2 \rightarrow CO_2(g), H_2O(c)$	$\Delta_{sp} H$
Tworzenie	pierwiastki \rightarrow związek chemiczny	$\Delta_{tw} H$
Mieszanie	czyste składniki \rightarrow mieszanina	$\Delta_{mix} H$
Rozpuszczanie	Sub. rozp. \rightarrow roztwór	$\Delta_{rozp} H$
Hydratacja	$X^+(g) \rightarrow X^+_{aq}$ $X^-(g) \rightarrow X^-_{aq}$	$\Delta_h H$
Atomizacja	cząsteczka \rightarrow atomy	ΔH_{at}
Dysocjacja	cząsteczka \rightarrow fragmenty cząst.	ΔH_{dys}
Jonizacja	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$	$\Delta_j H$
Przyłączenie e^-	$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$	$\Delta H_{p.e.}$
Topnienie	ciało stałe \rightarrow ciecz	ΔH_{top}
Parowanie	ciecz \rightarrow para	ΔH_{par}
Sublimacja	ciało stałe \rightarrow para	ΔH_{sub}

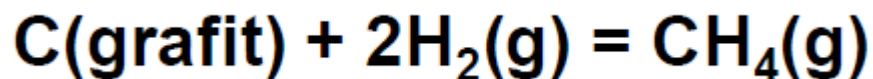
Standardowa molowa entalpia spalania $\Delta_{\text{sp}} \bar{H}^{\circ}$

Standardowa molowa entalpia spalania jest to ciepło wydzielone podczas spalania 1 mola związku w atmosferze czystego tlenu pod stałym ciśnieniem 1 atm i w temperaturze 298,15 K.

Stabelaryzowane i określone doświadczalnie wartości $\Delta_{\text{sp}} \bar{H}^{\circ}$ wykorzystuje się do obliczenia entalpii tworzenia związków.

Standardowa molowa entalpia tworzenia $\Delta_{\text{tw}} \bar{H}^{\circ}$

Stabelaryzowana wartość standardowej molowej entalpii tworzenia, jest to ciepło reakcji tworzenia z pierwiastków 1 mola związku, pod ciśnieniem 1 atm i w temperaturze 298,15 K, np. $\text{C}(\text{grafit}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g})$



Stan standardowy jest tak zdefiniowany, że jeśli stan substancji pod ciśnieniem 1 atm i w temperaturze 298,15 K jest jej stanem naturalnym, to standardowa molowa wartość entalpii tworzenia tej substancji jest równa zero. Dla pierwiastków występujących w przyrodzie standardowa molowa entalpia tworzenia w 298,15 K jest równa zero, np.

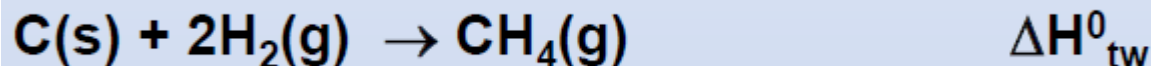
$$\Delta_{\text{tw}} \bar{H}^{\circ} (\text{O}_{2(\text{g})}) = 0$$

Przykłady

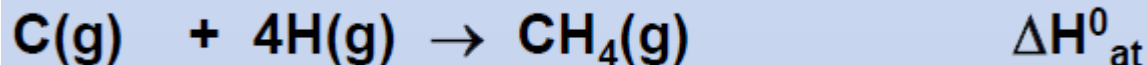
1. Wyznaczanie standardowej molowej entalpii tworzenia $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ na podstawie standardowej molowej entalpii spalania $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$
2. Obliczanie standardowej molowej entalpii przemian fazowych na podstawie standardowych molowych entalpii tworzenia.

Przykład

Reakcja tworzenia metanu z pierwiastków:



Reakcja tworzenia metanu z atomów



$$\Delta H_{\text{at}}^0(\text{CH}_4)_g = \Delta H_{\text{tw}}^0(\text{CH}_4)_g - \Delta H_{\text{tw}}^0(\text{C})_g - 4\Delta H_{\text{tw}}^0(\text{H})_g$$

Korzystając z prawa Hessa dla reakcji tworzenia metanu z atomów zapisujemy:

$$\Delta H_{\text{tw}}^0(\text{CH}_4)_g = -74,85 \text{ kJ/mol (z tablic termochemicznych)}$$

$$\Delta H_{\text{tw}}^0(\text{H})_g = 217,9 \text{ kJ/mol (} \frac{1}{2} \text{ entalpii atomizacji H}_{2(\text{g})}\text{)}$$

$$\Delta H_{\text{tw}}^0(\text{C})_g = 715,0 \text{ kJ/mol (entalpia sublimacji C}_{(\text{s})}\text{)}$$

$$\Delta H_{\text{at}}^0(\text{CH}_4) = -74,85 - 715,0 - 4 \cdot 217,9 = -1661,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{at}}^0(\text{CH}_4) = -\sum E_{\text{wiązań}} = -4E_{\text{C-H}}$$

Energia wiązania C-H wynosi $-1661,7/4 \text{ kJmol}^{-1} = -415,4 \text{ kJmol}^{-1}$.

- 1. Ciepło spalania węglowodorów w stanie gazowym jest większe niż węglowodorów w stanie ciekłym**
- 2. Standardowa reakcja tworzenia związku z pierwiastków nie jest entalpią reakcji syntezy związku**
- 3. Wartości entalpii tworzenia związku z atomów pozwalają oszacować średnie energie wiązań i odwrotnie znając energie wiązań można wyliczyć entalpię tworzenia związku.**

Wpływ temperatury na entalpię reakcji – równanie Kirchoffa

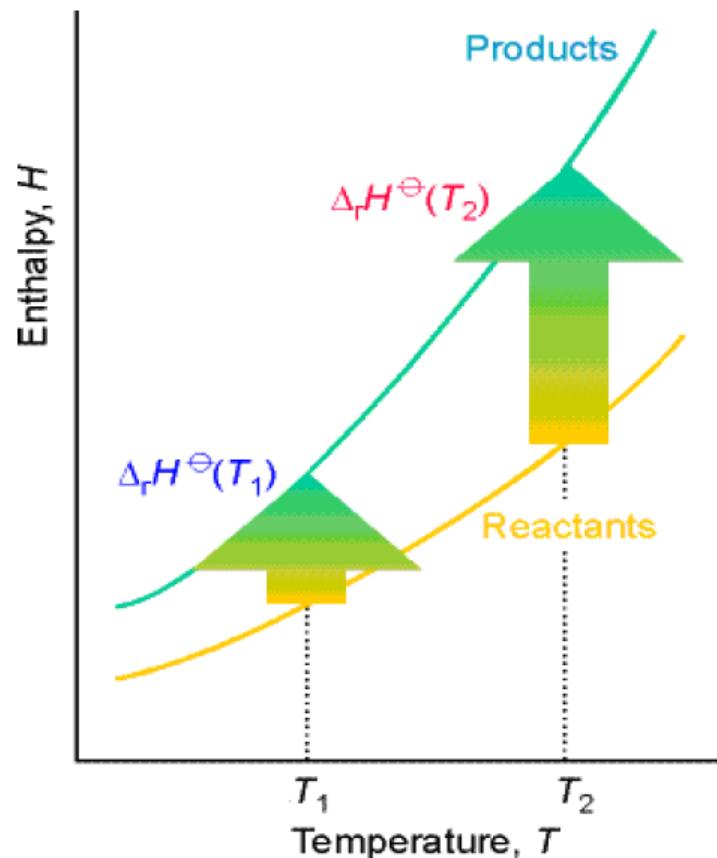
Entalpię molową składnika w temperaturze T_2 wyrażamy jako

$$\bar{H}(T_2) = \bar{H}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) \cdot dT$$

Entalpia reakcji w temperaturze T_2 wynosi

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT$$

$$\Delta C_p = \sum_{i=\text{prod.}} \nu_i \cdot c_{p(i)} - \sum_{i=\text{subs.}} \nu_i \cdot c_{p(i)}$$



Wpływ temperatury na energię wewnętrzną reakcji

Molowa energia wewnętrzna składnika w temperaturze T_2

$$\bar{U}(T_2) = \bar{U}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) \cdot dT$$

Entalpia reakcji w temperaturze T_2

$$\Delta U(T_2) = \Delta U(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v \cdot dT$$

$$\Delta C_v = \sum_{i=\text{prod.}} \nu_i \cdot c_{v(i)} - \sum_{i=\text{subs.}} \nu_i \cdot c_{v(i)}$$

Temperatura odniesienia T_1 jest równa 298,15 K

Doświadczalne wyznaczanie efektów cieplnych

Zmiany entalpii można śledzić kalorymetrycznie poprzez śledzenie zmian temperatury towarzyszących przemianom fizycznym i chemicznym, które zachodzą pod stałym ciśnieniem

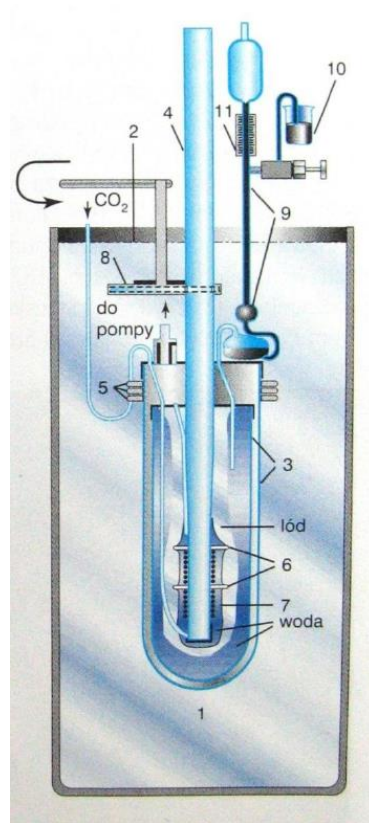
Do pomiaru efektów cieplnych wykorzystujemy zasadę bilansu cieplnego

$$q_{\text{oddane}} + q_{\text{pobrane}} = 0$$

Przyjmujemy, że ciepło oddane przez układ, q_{oddane} , jest ujemne, a ciepło pobrane, q_{pobrane} , jest dodatnie. Ciepła pobrane i oddane przez układ są proporcjonalne do masy układu.

Kalorymetry

Pomiaru efektów cieplnych dokonujemy za pomocą przyrządów zwanych KALORYMETRAMI



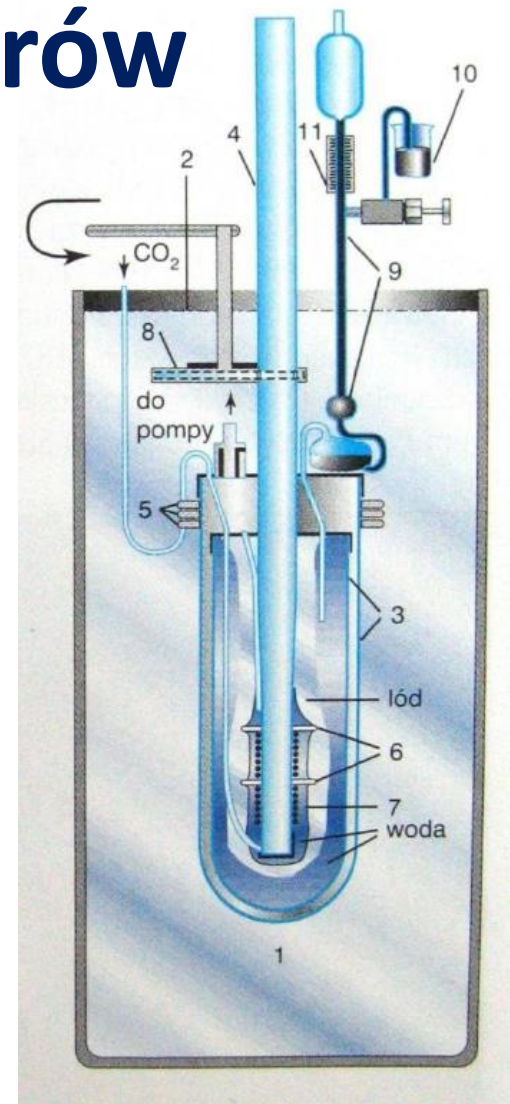
Rodzaje kalorymetrów

Kalorymetry izotermiczne to takie przyrządy ,
w których ciepło procesu zachodzącego w
kalorymetrze nie powoduje zmiany
temperatury kalorymetru

Schemat kalorymetru lodowego (Bunsena):

- 1–wanna lodowa, 2–poziom lodu w wannie,
- 3–naczynie z hermetyczną pokrywą,
- 4–rurka do wprowadzania próbki (do rurki przez wężownicę
- 5 wprowadza się CO_2 w celu uniknięcia przenikania pary wodnej z atmosfery),
- 6-ochraniacze zmniejszające konwekcję wody wokół rurki,
- 7-ogrzewacz do wzorcowania kalorymetru,
- 8-osłona przed promieniowaniem,
- 9 – układ pomiarowy ilości roztopionego lodu,
- 10 – zlewka z rtęcią, 11 – skala do pomiaru ilości rtęci wciągniętej wskutek topnienia lodu.

W kalorymetrach izotermicznych mierzy się masę ciała ulegającego przemianie fazowej, np. lodu w wodę



Rodzaje kalorymetrów

Kalorymetry nieizotermiczne → ciepło procesu zachodzącego w kalorymetrze powoduje zmianę temperatury kalorymetru. W kalorymetrach nieizotermicznych mierzy się różnicę temperatur.

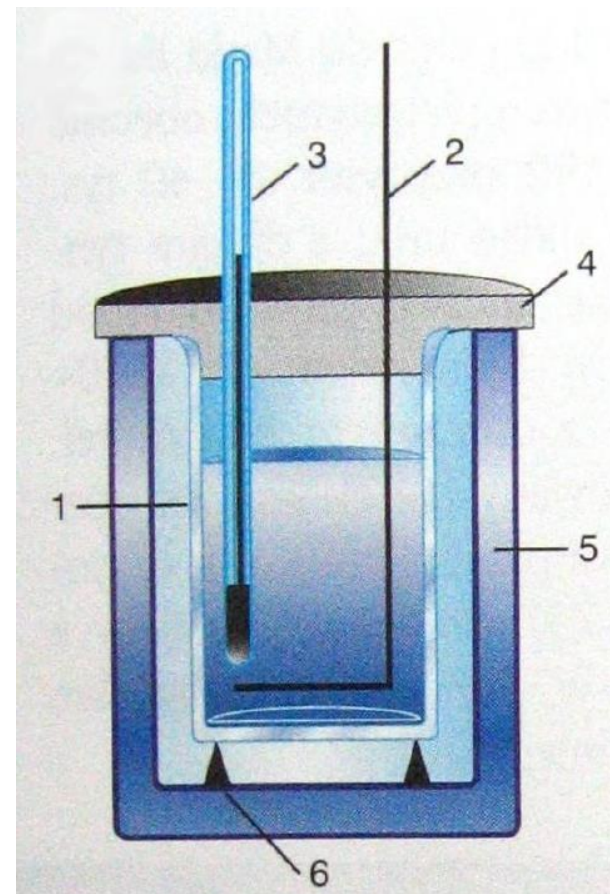
Kalorymetry nieizotermiczne dzielą się na:

adiabatyczne → brak wymiany ciepła pomiędzy kalorymetrem i jego otoczeniem, ciepło procesu (wydzielone lub pobrane), całkowicie pochłonięte przez kalorymetr, powoduje zmianę temperatury kalorymetru.

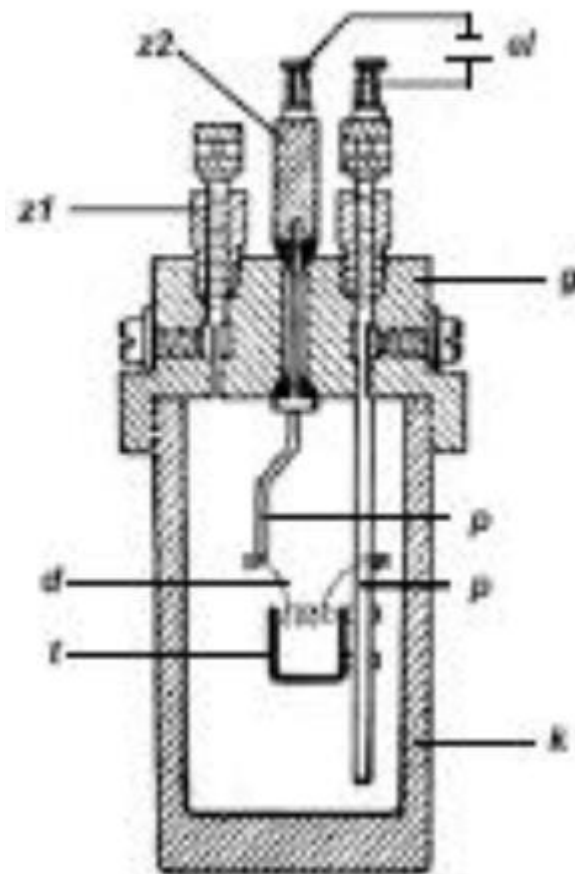
diatermiczne → wymiana ciepła pomiędzy kalorymetrem i otoczeniem jest ograniczona ($q_{wym} \approx 0$). Ponieważ niewielka część ciepła pochłoniętego przez kalorymetr jest wymieniana z otoczeniem, zmianę temperatury kalorymetru należy skorygować.

Schemat kalorymetru wodnego diatermicznego:

- 1 - naczynie kalorymetryczne,
- 2 – mieszadło,
- 3 – termometr,
- 4 – pokrywa,
- 5 – wodna osłona cieplna,
- 6 – podkładki



Kalorymetry adiabatyczne i diatermiczne stosuje się do pomiarów ciepła spalania. Podstawową częścią kalorymetru przeznaczonego do pomiarów ciepła spalania jest bomba kalorymetryczna, umieszczona w kalorymetrze adiabatycznym lub diatermicznym. Bomba kalorymetryczna składa się z hermetycznie zamkniętego naczynia wytrzymującego wysokie ciśnienie.



Schemat bombki kalorymetrycznej:
k- korpus, g – głowica, el –źródło prądu,
p -elektrody, z1 –zawór wlotowy do napełniania
tlenem, z2 - zawór wylotowy do usuwania
gazów spalinowych,
t – tygiel, d – drut oporowy wpraszony w
pastylkę lub zanurzony w cieczy

Pojemność cieplna kalorymetru, K , jest to ilość ciepła potrzebna do ogrzania kalorymetru o 1 K. Pojemność cieplna jest wielkością charakterystyczną dla danego kalorymetru, a więc nie zależy od rodzaju spalanej substancji.

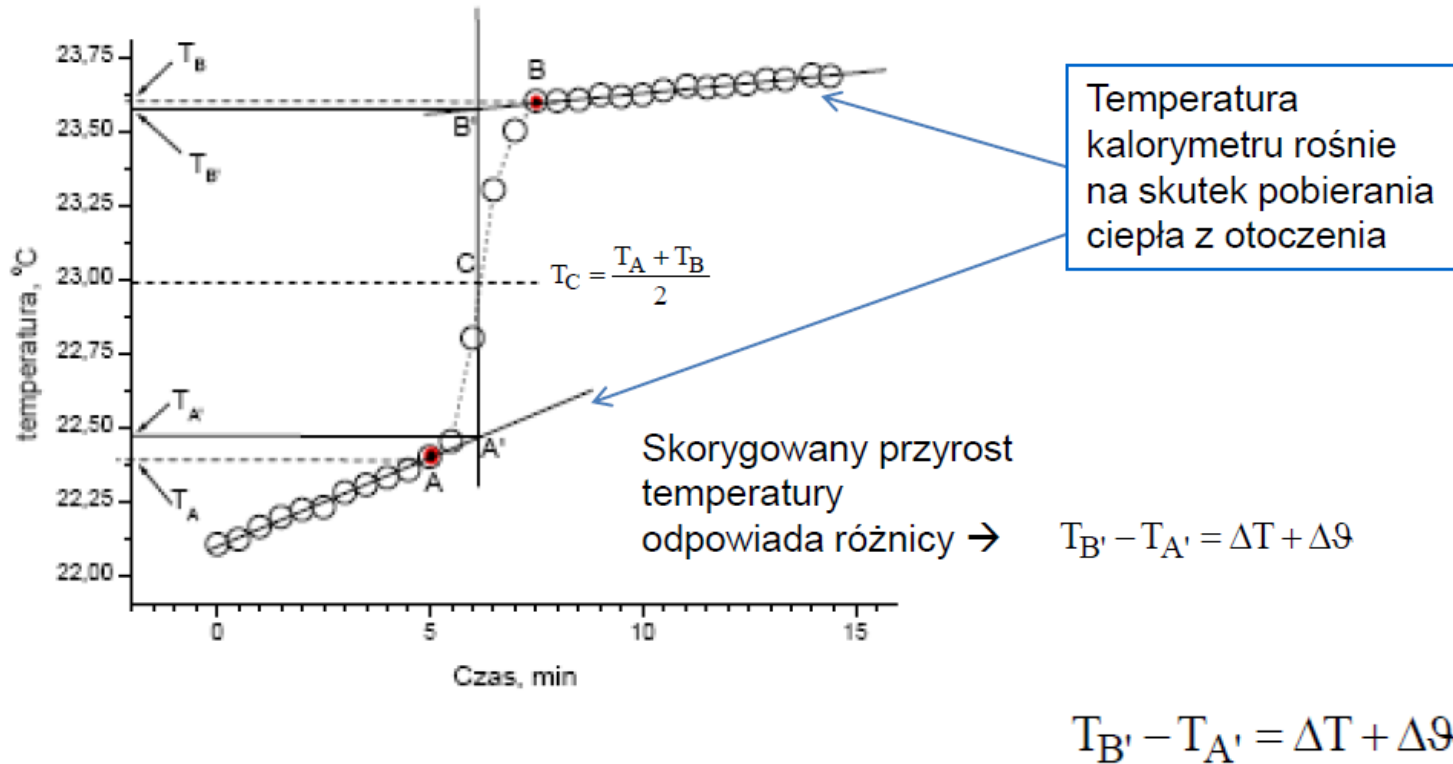
Odczytywany wzrost temperatury jest związany z pojemnością cieplną kalorymetru K i ciepłem q relacją:

Kalorymetry adiabatyczne $q = K \cdot \Delta T$

Kalorymetry diatermiczne $q = K \cdot (\Delta T + \Delta \vartheta)$

Pojemności cieplnej kalorymetru wyznacza się przeprowadzając w kalorymetrze reakcję chemiczną lub przemianę fazową, której ciepło jest dokładnie znane lub ogrzewając kalorymetr grzałką elektryczną o znanej mocy.

Postępując się kalorymetrem diatermicznym należy wyznaczyć tzw. skorygowany przyrost temperatury, uwzględniający poprawkę wynikającą z niedoskonałej izolacji termicznej kalorymetru.



Ilustracja metody wyznaczania skorygowanego przyrostu temperatury. Rejestrujemy zmianę temperatury kalorymetru podczas pomiaru ciepła procesu egzotermicznego. Temperatura otoczenia jest wyższa od temperatury kalorymetru.

Reakcja spalania w bombie kalorymetrycznej przebiega w stałej objętości. Zatem wyznaczone ciepło spalania jest równe energii wewnętrznej spalania $\Delta_{sp}U$

Do wyliczenia entalpii spalania $\Delta_{sp}H$ stosujemy zależność:

$$\Delta_{sp}H = \Delta_{sp}U + \Delta n_g \cdot R \cdot T$$

$$\Delta n_g = \sum_{i=\text{gaz.prod.}} \nu_i - \sum_{i=\text{gaz.subs.}} \nu_i$$

Różnica moli gazowych produktów i gazowych substratów