

1.12. Kalorymetria

Kalorymetria jest częścią termochemii, czyli działu termodynamiki chemicznej, zajmującego się efektami energetycznymi procesów fizykochemicznych. Słownictwo stosowane w kalorymetrii odbiega jednak od zasad obowiązujących w termodynamice, więc zagadnienie to wymaga dokładniejszego wyjaśnienia.

Pierwsza zasada termodynamiki stwierdza, że energia układu może się zmieniać jedynie wskutek wymiany (przepływu) energii między rozważanym układem a otoczeniem. Przyrost energii wewnętrznej układu ΔU jest sumą dostarczonej do układu energii na sposób ciepła, równej Q (za pośrednictwem przewodzenia, konwekcji albo promieniowania) i/lub na sposób pracy równej L . Może to być praca mechaniczna (zmiany objętości) lub elektryczna.

Powierzchowne spojrzenie na równanie pierwszej zasady termodynamiki

$$\Delta U = Q + L \quad (1.239)$$

jest źródłem bardzo często popełnianego błędu, polegającego na twierdzeniu, że ciepło jest formą energii. Ponieważ ciepło charakteryzuje proces, a nie stan, nie ma sensu sformułowanie że "układ (lub otoczenie) zawiera ciepło", gdyż ciepła nie ma ani w układzie ani w otoczeniu. Również nie są poprawne sformułowania: "ciepło zostało przekazane otoczeniu" i "ciepło wydzielone w układzie". Można by je uważać najwyżej za skróty myślowe.

Do końca XVIII w. powszechnie obowiązywał pogląd, że ciepło jest niezniszczalną, nieważką substancją (cieplikiem), która może przechodzić z jednego ciała do drugiego. Słownictwo z tego okresu zachowało się m.in. w kalorymetrii, gdzie w dalszym ciągu ciepło jest synonimem energii, a sam proces wymiany energii nazywa się wymianą ciepła. Z tego względu tylko w rozdziałach poświęconych kalorymetrii pozostawiono tradycyjne słownictwo.

Pomiary ilości ciepła wydzielonego lub pochłoniętego podczas różnych procesów fizykochemicznych wykonuje się za pomocą

przyrządów, zwanych kalorymetrami. Specyfika tych przemian, stwarzająca konieczność prowadzenia pomiaru w ściśle określonych warunkach temperatury, ciśnienia i objętości narzuconych przez charakter przemiany cieplnej, jest przyczyną konstrukcji licznych bardzo różnorodnych układów kalorymetrycznych.

Według Zielenkiewicza kalorymetry dzieli się na trzy grupy:

- 1) adiabatyczną,
- 2) izotermiczną,
- 3) nieizotermiczno-nieadiabatyczne.

Kalorymetry adiabatyczne są to układy, w których nie zachodzi wymiana ciepła pomiędzy kalorymetrem a osłoną. W kalorymetrze następuje pełna akumulacja ciepła wydzielonego¹⁾ w wyniku przemiany. Zasada działania tego rodzaju przyrządów polega na zastosowaniu osłony wewnętrznej, ogrzewanej lub oziębianej przez cały czas trwania pomiaru kalorymetrycznego z taką samą prędkością i według takiej samej krzywej zmiany temperatury, co i krzywa charakteryzująca proces zachodzący w kalorymetrze.

Ilość ciepła dQ powodującego wzrost temperatury kalorymetru o $d\theta$ można określić na podstawie zależności

$$dQ = K d\theta, \quad (1.240)$$

gdzie: K - pojemność cieplna kalorymetru [J/K], równa liczbowo ilości ciepła potrzebnego do ogrzania kalorymetru o jeden stopień,

θ - różnica temperatur między kalorymetrem i zewnętrzną osłoną, przy czym temperatura osłony zewnętrznej przyjmowana jest za stałą i stanowi temperaturę odniesienia.

Metoda adiabatyczna, wprowadzona w kalorymetrii po raz pierwszy przez Richarda w 1905 roku, jest stosowana do oznaczeń małych i stałych w czasie efektów cieplnych oraz w bada-

¹⁾ Kalorymetr służy do pomiaru ciepła wydzielonego lub pochłoniętego. Opis kalorymetrów i metod pomiarowych jest dla uproszczenia oparty tylko na przykładach przemian, w których następuje wydzielanie ciepła.

niach nad procesami długotrwałymi lub biegnącymi w wyższych temperaturach.

W kalorymetrach izotermicznych ciepło wydzielone w każdym momencie przemiany zostaje przekazane natychmiast do osłony i różnice temperatur między kalorymetrem a osłoną są znikomo małe. Ilość wydzielonego w kalorymetrze ciepła określa się na podstawie wyznaczonej w czasie pomiaru krzywej zmian takiej wielkości fizycznej, która pozostaje wprost proporcjonalna do ilości ciepła przekazanego w jednostce czasu z kalorymetru do osłony. W kalorymetrach lodowych: np. Bunsena czy Świętoszawskiego, utrzymywanych w temperaturze topnienia lodu, zasada pomiaru ilości wydzielonego ciepła polega na oznaczaniu zmian objętości przy zmianie fazy stałej w ciekłą. W innych kalorymetrach izotermicznych, pomiar ilości wydzielonego ciepła polega na oznaczaniu zmian objętości przy przejściu fazy stałej w ciekłą różnorodnych substancji, między innymi: o-krezolu, difenyloteru, difenylometanu, naftalenu lub fazy ciekłej w fazę gazową, np. azotu.

Można również dokonywać pomiaru w warunkach izotermicznych, stosując postępowanie kompensacyjne. Polega ono na tym, aby równoległe z danym procesem prowadzić jakiś inny proces wydzielający lub pochłaniający ciepło, tak aby w każdej chwili $\Theta_{\text{obs}} = 0$. Ze względu na szybki rozwój elektroniki, postępowanie kompensacyjne z użyciem prądu elektrycznego znalazło szerokie zastosowanie. Do połowy lat sześćdziesiątych kompensację taką stosowano tylko w procesach endotermicznych, pokrywając określoną mocą prądu ciepło pochłonięte w czasie procesu. Obecnie kompensuje się także procesy egzotermiczne, dzięki wykorzystaniu efektu odkrytego przez Peltiera w 1834 roku. Efekt Peltiera polega na tym, że podczas przepływu prądu przez obwód wykonany z dwóch różnych materiałów, następuje wydzielanie ciepła w jednym spojeniu i pochłanianie ciepła w drugim spojeniu. Ponieważ zjawisko Peltiera występuje najsilniej w półprzewodnikach, wykorzystano to i w połowie lat sześćdziesiątych opracowano odtwarzalne "baterie Peltiera", zwane również termomodułami. Bateria taka jest podobna do termostosu, którego ramiona stanowią na przemian: miedź i półprzewodniki (telurki lub selenki bizmutu). W czasie przepływu

przez nią prądu, bateria ochładza się na spójeniach zgrupowanych na jednej powierzchni, a ogrzewa na spójeniach zgrupowanych na drugiej powierzchni. Kalorymetr, w którym wykorzystano po raz pierwszy taką baterię Peltiera, zbudowali Becker i Walisch w 1965 roku.

W mikrokalorymetrze z baterią Peltiera, zbudowanym przez Calveta i Prata, zmierzono ciepło wydzielane przez kolonie bakterii, kiełkujące ziarno oraz pojedyncze owady. Stwierdzono np. że bakteria wydziela w jednostce czasu tyle energii (w przeliczeniu na masę), co odrzutowiec. Te wyniki wskazują na to, jak niezwykle duże efekty energetyczne towarzyszą procesom w żywych organizmach.

Kalorymetry izotermiczne nie nadają się do oznaczeń długotrwałych efektów cieplnych. Wynika to z trudności eksperymentalnych uzyskania odtwarzalnych warunków pomiaru, związanych ze znaczną liczbą występujących przemian wtórnych.

Kalorymetry nieizotermiczno-nieadiabatyczne (n-n) są to układy, w których mogą zachodzić równocześnie dwa procesy cieplne. Albo część ciepła wydzielonego w wyniku przemiany jest akumulowana w kalorymetrze, część zaś przekazana do izotermicznej osłony zewnętrznej, albo część ciepła pochłoniętego w przemianie jest pobierana od kalorymetru, część zaś pobierana od osłony.

Przebieg efektów cieplnych w tych kalorymetrach określa się na ogół po przyjęciu następujących założeń upraszczających. Zakłada się, że wewnętrzna część kalorymetru otoczona osłoną izotermiczną (której temperatura stanowi temperaturę odniesienia T_0) jest ciałem jednorodnym. Jego fizyczne parametry: współczynnik przewodnictwa cieplnego $\lambda^{1)}$, gęstość ρ i ciepło właściwe c_p nie zależą od temperatury. W całej objętości wewnętrznej części kalorymetru panuje jednakowa temperatura, równa temperaturze na jego powierzchni, lecz różna od temperatury osłony. Ciepło oddawane jest do osłony zgodnie z prawem

1) W ogólnym przypadku przewodnictwo cieplne jest tensorem. Przeważnie jednak przyjmuje się, że materiał jest izotropowy, a wtedy przewodnictwo cieplne staje się wielkością skalarną zależną od temperatury, a także od innych parametrów.

oziębienia Newtona, opisującym szybkość strat ciepła oddawanego otoczeniu przez ciało stygnące

$$dQ(t) = \alpha \Theta(t) dt, \quad (1.241)$$

gdzie: $\Theta(t)$ - przebieg różnicy temperatur między wewnętrzną częścią naczynia kalorymetrycznego a osłoną zewnętrzną w czasie,

α - uśredniona dla całej powierzchni naczynia wartość współczynnika przejmowania ciepła, zwana współczynnikiem strat ciepłych ($J \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$).

Współczynnik ten równa się liczbowo ilości ciepła wymienionego w jednostce czasu między kalorymetrem i osłoną zewnętrzną przy różnicy temperatur równej jeden stopień.

Jeżeli wymiana ciepła między kalorymetrem i osłoną zachodzi nie tylko przez promieniowanie i przewodnictwo, lecz również przez konwekcję, wtedy współczynnik strat ciepłych α jest funkcją różnicy temperatur Θ .

Przy takich założeniach, związek między wydzielanym w kalorymetrze ciepłem a różnicą temperatur między wnętrzem kalorymetru i osłoną można przedstawić w następującej postaci

$$\frac{dQ(t)}{dt} = K \frac{d\Theta(t)}{dt} + \alpha \Theta(t). \quad (1.242)$$

Po scałkowaniu równanie (1.242) przyjmuje postać

$$Q(t_2) - Q(t_1) = \Delta Q = K [\Theta(t_2) - \Theta(t_1)] + \alpha \int_{t_1}^{t_2} \Theta(t) dt. \quad (1.243)$$

Pierwszy składnik prawej strony tego równania określa ilość ciepła zaakumulowanego w wewnętrznej części kalorymetru w czasie $(t_2 - t_1)$, drugi - ilość ciepła wymienionego w tym samym czasie między wewnętrzną częścią naczynia kalorymetrycznego a izotermiczną osłoną. Lewa strona równania określa całkowity efekt cieplny wydzielony w kalorymetrze w czasie $(t_2 - t_1)$.

Interesujące są wyniki rozwiązania równania (1.242) dla dwóch szczególnych przypadków:

a), gdy w kalorymetrze nie wydzielą się ciepło, czyli $dQ(t) = 0$,

b) gdy w kalorymetrze wytwarzany jest stały efekt cieplny, czyli $dQ(t) = \text{const.}$

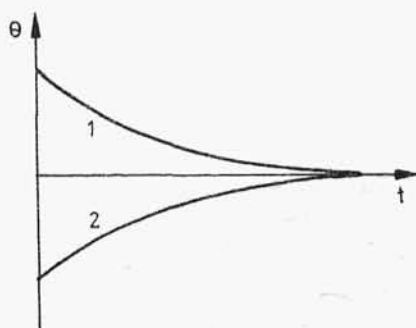
W pierwszym przypadku mamy

$$K d\Theta(t) = -\alpha \Theta(t) dt. \quad (1.244)$$

Po scałkowaniu tego równania w granicach od $t = 0$ do t otrzymujemy

$$\Theta(t) = \Theta_0 \exp \left(-\frac{\alpha}{K} t \right). \quad (1.245)$$

W równaniu tym Θ_0 oznacza różnicę temperatur w chwili $t = 0$, zaś iloraz $\alpha/K = \beta$ nazywany jest stałą oziębień lub stałą szybkości oziębiania ciała. Jej odwrotność $\tau = 1/\beta$, nazywana stałą czasową układu kalorymetrycznego, jest miarą bezwładności cieplnej kalorymetru. Wielkości K, α lub β charakteryzują jednoznacznie właściwości dynamiczne kalorymetru nieizotermiczno-nieadiabatycznego, który jest układem inercyjnym pierwszego rzędu, tzn.



odpowiada na wydzielone w nim ciepło przemiany przebiegiem temperatury wykazującym w stosunku do wymuszenia pewną bezwładność (inercję).

Przebiegi funkcji $\Theta(t)$ dla przypadku "a" (gdy w kalorymetrze nie wydzielą się ciepło) przy dwu różnych wartościach temperatury początkowej przed-

Rys.1.42

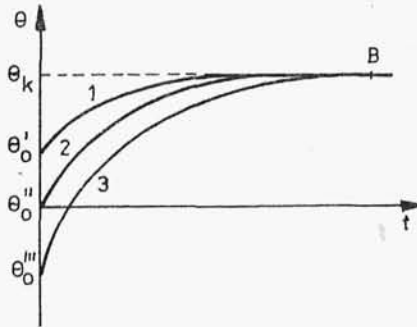
stawiono na rys.1.42. Krzywa 1 nazywa się krzywą oziębiania obiektu termicznie biernego, krzywa 2 - krzywą ogrzewania obiektu termicznie biernego.

Dla przypadku "b" (gdy w kalorymetrze wytwarza się stały efekt cieplny o mocy W) rozwiązaniem równania (1.242) jest

$$\Theta(t) = \frac{W}{\alpha} \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right] + \Theta_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right), \quad (1.246)$$

gdzie: $W/\alpha = \theta_k$ - różnica temperatur uzyskiwana teoretycznie po czasie nieskończenia długim.

Przebiegi funkcji $\theta(t)$ dla różnych wartości θ_0 przedstawia rys.1.43. Krzywa 1 obrazuje funkcję $\theta(t)$, w przypadku gdy $\theta_0 < 0$, krzywa 2 - gdy $\theta_0 = 0$, zaś krzywa 3 - gdy $\theta_0 > 0$. Każda z tych krzywych obejmuje dwa okresy. Okres pierwszy, np. odcinek θ_0'' -B krzywej 2, odpowiada niestacjonarnej wymianie ciepła pomiędzy naczyniem kalorymetrycznym i osłoną. Okres drugi - od punktu B - odpowiada stacjonarnej wymianie ciepła, tzn. ilość ciepła wymienionego równa jest ilości ciepła wytwarzanego w kalorymetrze. Charakteryzuje się on stałą w czasie różnicą temperatur θ_k .



Rys.1.43

Powyższa analiza wskazuje, że dla dużych wartości t wyrażenie $\exp(-t/\tau)$ przybiera bardzo małą wartość i może być pominięte. Układ osiąga stan stacjonarny już po czasie t równym 5τ .

Przedstawione stosunkowo proste rozwiązania wynikają z przyjętego założenia upraszczającego, że w całej objętości wewnętrznej części kalorymetru panuje jednakowa temperatura. W przypadku gdy założenie o równomierności pola temperaturowego w całej objętości naczynia kalorymetrycznego nie jest spełnione, związek pomiędzy ilością ciepła wydzielonego w wewnętrznej części kalorymetru a zmianą jego temperatury opisują równania różniczkowe rzędu wyższego niż pierwszy (ogólnie n -tego), czyli taki kalorymetr jest również układem inercyjnym rzędu wyższego niż pierwszy.

Kalometry nieizotermiczne-nieadiabaticzne stanowią liczną grupę kalorymetrów różniących się nie tylko konstrukcją czy sposobem wyznaczania stałych doświadczalnych, ale przede wszystkim różnymi wartościami współczynników K i α , a tym samym β lub τ . Z tego też względu można tu wyróżnić układy, które pracują w warunkach prawie adiabatycznych, jak również ta-

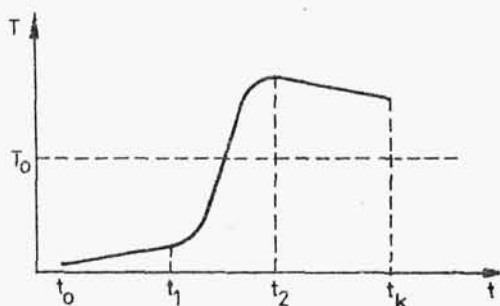
kie, których działanie jest zbliżone do działania kalorymetrów izotermicznych. W tym drugim przypadku, stała czasowa kalorymetru τ powinna mieć jak najmniejszą wartość, co oznacza, że współczynnik α powinien być jak największy.

Kalorymetry nieizotermiczno-nieadiabaticzne wymagają budowania skomplikowanych termostatów otaczających kalorymetr lub stosowania innych sposobów eliminujących wpływ zmian temperatury otoczenia.

W grupie kalorymetrów nieizotermiczno-nieadiabaticznych wyróżniamy jednak kalorymetry zwykłe, które nie mają tej wady. Ich konstrukcja zapewnia takie warunki przebiegu procesu, w których prawie całkowita ilość ciepła wydzielonego w czasie trwania przemiany zostaje zaakumulowana w kalorymetrze, a tylko znikoma część jest wymieniona między kalorymetrem a osłoną.

Całkowity efekt cieplny w kalorymetrach zwykłych wyznacza się metodą "poprawionego przyrostu temperatury". W metodzie tej nie rejestruje się różnicy temperatur Θ między kalorymetrem i osłoną, lecz przeprowadza się jedynie pomiar temperatury T wnętrza naczynia kalorymetrycznego (przy czym T nie musi oznaczać temperatury bezwzględnej).

Ilość ciepła zaakumulowanego w kalorymetrze wyznacza się na podstawie przyrostu jego temperatury w okresie trwania prze-



Rys.1.44

miany, natomiast ilość ciepła wymienionego między kalorymetrem a otoczeniem określa się na podstawie obserwacji przebiegu zmian temperatury kalorymetru, w czasie poprzedzającym zainicjowanie przemiany i po jej zakończeniu. Typowy dla tej metody przebieg funkcji T przedstawia rys.1.44.

Na krzywej zmian temperatury T wyróżnia się trzy okresy: początkowy, główny i końcowy. W okresie początkowym $t_0 - t_1$ niewielkie zmiany temperatury kalorymetru spowodowane są ustalaniem się równowagi cieplnej pomiędzy kalorymetrem i osłoną

o stałej temperaturze T_0 . Okres główny $t_1 - t_2$ charakteryzuje się szybką zmianą temperatury kalorymetru, spowodowaną wydzielaniem się w nim ciepła badanej przemiany. Wyznaczanie momentu t_1 nie nastręcza trudności, gdyż jest to moment załączenia przemiany cieplnej w kalorymetrze. Okres końcowy $t_2 - t_k$, podobnie jak początkowy, stanowi krzywą oziębiania lub ogrzewania kalorymetru termicznie biernego. W przypadku niezbyt precyzyjnych pomiarów, przebiegi funkcji T w okresie początkowym i końcowym możemy uważać za liniowe.

Założenie, że znajomość przebiegu zmian temperatury kalorymetru w czasie, przed i po zakończeniu przemiany cieplnej umożliwia określenie wartości ciepła wymienionego między kalorymetrem a osłoną, jest słuszne jedynie pod warunkiem, że czas przemiany nie jest zbyt długi, a temperatura otoczenia zmienia się tak nieznacznie, że zmiany te nie wpływają istotnie na temperaturę kalorymetru. Przyjęcie tych założeń umożliwia stosowanie kalorymetrów zwykłych charakteryzujących się prostą konstrukcją.

Metodę "poprawionego przyrostu temperatur" stosuje się do wyznaczania wartości całkowitego efektu cieplnego, którego czas trwania jest mały w stosunku do stałej czasowej kalorymetru. W takim przypadku, ciepło przekazane do osłony stanowi jedynie znikomą część całkowitej ilości ciepła wydzielonego w kalorymetrze i może być traktowane jako poprawka na straty ciepła. Zazwyczaj poprawka ta jest przedstawiana w postaci poprawki temperaturowej, występującej w równaniu bilansu cieplnego kalorymetru

$$Q = K \Delta T_c = K(\Delta T + \Delta T_p), \quad (1.247)$$

gdzie: Q - efekt cieplny procesu,

K - pojemność cieplna kalorymetru,

T_c - "poprawiony" - hipotetyczny przyrost temperatury w kalorymetrze, który uzyskano by w przypadku, gdyby nie zachodziła wymiana ciepła,

ΔT - zmierzony przyrost temperatury w okresie głównym,

ΔT_p - poprawka temperaturowa.

Sposób obliczenia poprawki ΔT_p był przedmiotem licznych badań, w których, zależnie od uzyskiwanej dokładności pomiaru temperatury oraz wymaganej dokładności pomiaru efektu cieplnego, stosowano różne aproksymacje przebiegów temperatury T .

Najczęściej wykorzystuje się wzór Regnaulta-Pfaundlera

$$\Delta T_p = n v_0 + \frac{v - v_0}{T_{2k} - T_{01}} \left(\sum_1^{n-1} T_{12} + \frac{T_1 + T_2}{2} - n T_{01} \right), \quad (1.248)$$

gdzie: v_0 i v - zmiany temperatury w ciągu pół minuty w okresie początkowym i końcowym

$$v_0 = \frac{T_0 - T_1}{n_p}, \quad v = \frac{T_2 - T_k}{n_k}.$$

Znaczenie pozostałych symboli jest następujące:

- T_0 - temperatura początkowa kalorymetru,
- T_1 - temperatura na początku okresu głównego,
- T_2 - temperatura na końcu okresu głównego,
- T_k - temperatura końcowa kalorymetru,
- T_{01}, T_{2k} - średnie temperatury w okresie początkowym i końcowym,

$\sum_1^{n-1} T_{12}$ - suma temperatur okresu głównego (bez ostatniego odczytu),

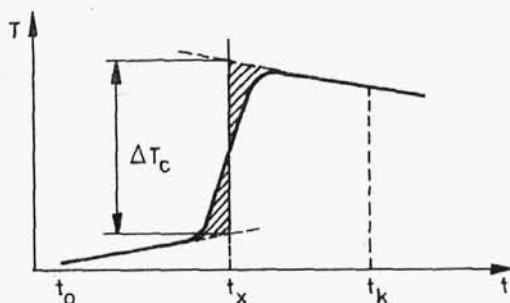
n_p, n, n_k - czas trwania okresów: początkowego, głównego i końcowego, wyrażony w półminutach.

Jeżeli okres główny nie przekracza 6÷8 półminutowych odstępów między odczytami, to poprawkę obliczamy ze wzoru uproszczonego

$$\Delta T_p = v_0 + (n - 1)v. \quad (1.249)$$

Do wyznaczania poprawki temperaturowej ΔT_p lub skorygowanego przyrostu temperatury wykorzystuje się, poza metodami analitycznymi, wiele metod graficznych i graficzno-obliczeniowych. Jedną z najbardziej znanych jest metoda Dickinsona, która polega na graficznym określeniu metodą prób i błędów czasu t_x , dla którego prosta $t = t_x$ dzieli krzywą $T(t)$ w okresie głównym tak, aby powierzchnie między prostą $t = t_x$ i krzy-

wą $T(t)$ w okresie głównym oraz ekstrapolowanym przebiegiem temperatury w okresie początkowym i końcowym były sobie równe. Wtedy odległość między ekstrapolowanymi przebiegami temperatury jest równa ΔT_c (rys.1.45).



Rys.1.45

Po przeprowadzeniu pomiaru zasadniczego wyznacza się stałą kalorymetru K . Stosuje się w tym celu metodę prądową, polegającą na pomiarze zmiany temperatury kalorymetru po wytworzeniu w nim znanego efektu cieplnego. Powstaje on podczas przepuszczania przez spiralę grzejną o oporze R , zanurzoną w cieczy inercyjnej¹⁾ wypełniającej kalorymetr, prądu o napięciu U i natężeniu I . Wytworzony efekt cieplny (ciepło Joule'a) można obliczyć z zależności

$$Q = I^2 R t = U I t \quad [J], \quad (1.250)$$

gdzie t - czas przepływu prądu w sekundach.

Podczas przepływu prądu napięcie i natężenie powinny być stałe, więc do zasilania spirali grzejnej należy stosować stabilizowane źródło napięcia.

Wartość stałej K oblicza się ze wzoru

$$K = \frac{Q}{\Delta T_c}, \quad (1.251)$$

gdzie ΔT_c - "poprawiony" przyrost temperatury w kalorymetrze po wytworzeniu w nim efektu cieplnego Q .

¹⁾ Kalorymetr jest układem inercyjnym (najczęściej rzędu wyższego niż pierwszy), więc ciecz wypełniającą naczynie kalorymetryczne nazywa się cieczą inercyjną.