

5 Merjenje toplote in kalorimetrija

Pri tej vaji se bomo seznanili z osnovnimi principi kalorimetrije, t. j. z merjenjem izmenjevanja toplote.

Pri mnogih fizikalnih, kemijskih in fizioloških pojavih se izmenjuje toplota, zato je za njihovo razumevanje ključno natančno merjenje izmenjane toplote. Pri tej vaji bomo spoznali osnovne principe merjenja toplote – kalorimetrije. Kalorimetrično bomo izmerili spremembo entalpije pri preprosti kemijski reakciji, ob tem pa se bomo spoznali tudi z nekaterimi lastnostmi termometrov.

5.1 Toplotna kapaciteta in specifična toplota

Za merjenje toplote izrabimo lastnost, da se telesa ob dovajanju toplote segrejejo. V splošnem je sprememba temperature telesa (ΔT) kar sorazmerna količini dovedene toplote (Q), kar zapišemo z naslednjo enačbo:

$$Q = C \Delta T, \quad (5.1)$$

kjer je C lastnost telesa, ki jo imenujemo *toplotna kapaciteta*. Enota zanjo je J K^{-1} .

Toplotna kapaciteta homogenih snovi je sorazmerna njihovi masi (m), zato lahko za homogene snovi definiramo še *specifično toploto* (c), pri čemer velja

$$C = mc. \quad (5.2)$$

Za homogene snovi lahko torej enačbo 5.1 zapišemo kot

$$Q = mc \Delta T. \quad (5.3)$$

Pri plinih je vrednost specifične toplote odvisna od tega, ali toploto plinu dovajamo pri konstantnem tlaku ali konstantni prostornini (v prvem primeru za segrevanje plina potrebujemo malo več toplote kot v drugem). Pri trdninah in kapljevinah je razlika med specifično toploto pri konstantnem tlaku in specifično toploto pri konstantni prostornini majhna in jo ponavadi lahko zanemarimo. Enota za specifično toploto je $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Specifična toplota nekaterih snovi je podana v tabeli 5.1. V splošnem je specifična toplota snovi lahko odvisna od temperature, lahko pa jo vzamemo za konstantno, če se v nekem temperaturnem območju ne spreminja veliko (kar je navadno res, kadar je razlika ΔT med začetno in končno temperaturo majhna).

5.2 Kalorimeter

Izmenjevanje toplote merimo z napravo, imenovano kalorimeter. Preprost kalorimeter je lahko kar dobro toplotno izolirana posoda, napolnjena z znano količino vode. Toploto, ki se izmenja ob nekem procesu, lahko izmerimo tako, da proces sprožimo v kalorimetru,

Tabela 5.1: *Specifična toplota nekaterih snovi.*

snov	specifična toplota [kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]
maščoba (20 °C)	1,97
voda (15 °C)	4,18
led (0 °C)	2,23
les, 8% vlage (20 °C)	1,68
jeklo (20 °C)	0,46
živo srebro (20 °C)	0,14

in merimo spremembo temperature v njem. Če npr. v kalorimetru sprožimo eksotermno reakcijo, ob kateri se toplota sprosti, se vsa sproščena toplota porabi za segrevanje vode v kalorimetru in njegovih notranjih sten. To toploto lahko enostavno izračunamo iz meritve spremembe temperature v kalorimetru in uporabe enačb 5.1 in 5.3:

$$Q_{\text{kalorimeter}} = m c \Delta T + C \Delta T = (mc + C) \Delta T, \quad (5.4)$$

kjer je m masa vode v kalorimetru, c je specifična toplota vode, C je toplotna kapaciteta kalorimetra, ΔT pa je razlika med končno in začetno temperaturo v kalorimetru. Pri tem smo predpostavili, da je kalorimeter dobro izoliran in se nič toplote ni izgubilo v okolico ter da ima tako na začetku kot na koncu eksperimenta voda enako temperaturo kot stene kalorimetra in je ΔT enak za oboje. Če je v kalorimetru potekel endotermen proces, zgornji razmislek in enačba ostaneta enaka, upoštevati moramo le, da kalorimeter toploto odda ($Q_{\text{kalorimeter}} < 0$), da se mu pri tem temperatura zniža ($\Delta T < 0$), ter da se vsa ta toplota porabi za endotermen proces.

Preprost kalorimeter lahko sestavimo iz jeklene Dewarjeve posode (termovke), magnetnega mešala in termometra. Toplotno izolacijo zagotavlja plast vakuumu med stenama posode (ni konvekcije in kondukcije) in velika odbojnost sten posode za infrardeče žarke (ni izmenjevanja toplote s sevanjem). Z vrtenjem magnetnega mešala poskrbimo, da je temperatura tekočine v posodi povsod enaka. Boljši kalorimetri imajo še dodaten plašč, napolnjen z vodo, ki ima vlogo okolice s stalno temperaturo, kar zmanjšuje vpliv sprememb v okolici na potek meritve. Pri meritvah, ki ne trajajo dolgo, pa bistvenih sprememb temperature v okolici ne pričakujemo, tako da vodni plašč ni potreben. Notranjost kalorimetra lahko obravnavamo kot toplotno izoliran sistem pri konstantnem tlaku.

5.3 Toplotna kapaciteta kalorimetra

Če toplotne kapacitete kalorimetra (C) ne poznamo, jo lahko določimo posebej. To lahko napravimo tako, da znani količini vode v kalorimetru (m_1) z znano temperaturo (T_1) dodamo znano količino vode (m_2) z znano, vendar drugačno temperaturo (T_2) ter izmerimo

zmesno temperaturo vode (T_z) in s tem spremembo temperature vode v kalorimetru. Če se nič toplote ne izgubi v okolico, lahko zapišemo, da sta sprejeta in oddana toplota med seboj enaki:

$$(m_1 c + C)(T_z - T_1) = m_2 c (T_2 - T_z) . \quad (5.5)$$

Toplotno kapaciteto kalorimetra C dobimo tako, da jo izrazimo iz zgornje enačbe, saj vrednosti vseh ostalih količin poznamo.

5.4 Sprememba entalpije reakcije

S kalorimetrom lahko prav tako izmerimo spremembo entalpije pri kemičnih reakcijah, saj je sprememba entalpije pri danem tlaku kar enaka izmenjani toploti

$$\Delta H = Q . \quad (5.6)$$

Ob tej enačbi se je vredno spomniti, kako so definirani predznaki. Po dogovoru je toplota pozitivna, kadar pride v sistem. Eksotermne reakcije toploto sprostijo ($Q < 0$) in je končna entalpija manjša od začetne ($\Delta H < 0$), endotermne reakcije pa toploto sprejemajo ($Q > 0$) in je končna entalpija večja od začetne ($\Delta H > 0$).

Pri vaji bomo izmerili spremembo entalpije pri raztapljanju soli. Pri raztapljanju se energija porablja za trganje vezi kristalne mreže soli in trganje vodikovih vezi med molekulami vode, na drugi strani pa se sprošča ob hidrataciji raztopljenih ionov (vzpostavljajo se vezi med molekulami vode in ioni soli). V splošnem je raztapljanje lahko endo- ali eksotermna reakcija. Če je za trganje vezi v kristalni mreži soli in med molekulami vode potrebno več energije, kot se je sprosti ob vzpostavljanju vezi med ioni soli in vode, je celotna reakcija endotermna in entalpija se poveča.

Spremembo entalpije raztapljanja soli lahko določimo v preprostem vodnem kalorimetru. Vzamemo majhno količino soli, jo raztopimo kar v vodi v kalorimetru ter merimo spremembo temperature vode. Če je kalorimetrsko posoda dobro toplotno izolirana, se nič toplote ne izgubi in lahko enačbi 5.4 in 5.6 združimo ter spremembo entalpije raztapljanja soli izračunamo iz spremembe temperature v kalorimetru:

$$\Delta H = (m_v c_v + C) (T_r - T_k) , \quad (5.7)$$

kjer je m_v masa vode v kalorimetru, c_v specifična toplota vode, C toplotna kapaciteta kalorimetra, T_r začetna temperatura v kalorimetru pred reakcijo, T_k pa končna temperatura v kalorimetru. Pri tem smo zanemarili toploto, ki se porabi za spremembo temperature soli, saj predpostavimo, da je masa soli v primerjavi z maso vode majhna, poleg tega pa je tudi specifična toplota soli majhna v primerjavi s specifično toploto vode. Spet moramo biti pozorni na predznake: če je raztapljanje endotermno ($\Delta H > 0$), se temperatura v kalorimetru zniža ($T_k < T_r$), če pa je raztapljanje eksotermno ($\Delta H < 0$), se temperatura v kalorimetru zviša ($T_k > T_r$).

Če želimo izračunati še spremembo entalpije topljenja na mol soli, zgornjo enačbo delimo s številom molov soli:

$$\overline{\Delta H} = \frac{\Delta H}{n} = \frac{M_s}{m_s} \Delta H, \quad (5.8)$$

kjer je n število molov raztopljene soli, m_s masa raztopljene soli, M_s pa njena molska masa. Za ilustracijo lahko v literaturi poiščemo podatke za entalpijo raztapljanja posameznih snovi na mol snovi v zelo razredčeni raztopini. Kot primer endotermne reakcije najdemo raztapljanje kalijevega klorida (KCl) v vodi s pozitivno spremembo entalpije na mol soli, $\Delta H = 17,2 \text{ kJ/mol}^*$, kot primer eksotermne reakcije pa raztapljanje natrijevega hidroksida (NaOH) v vodi z negativno spremembo entalpije na mol, $\Delta H = -44,5 \text{ kJ/mol}^*$. Pri relativno veliki sproščeni entalpiji moramo biti pri vmešavanju snovi previdni, saj lahko raztopina burno zavre, morebitno škropljenje kapljic pa bi lahko povzročilo poškodbe na koži, očeh in sluznicah.

Preden se lotimo eksperimentov, si moramo razjasniti še eno podrobnost. Na osnovi vsakdanjih izkušenj si lahko dobro predstavljamo, da lahko eksotermni procesi potečejo spontano. Ko v kaminu gorijo drva, ta proces poteka spontano in temperatura v sobi se povečuje. Manj izkušenj imamo s spontanimi endotermnimi procesi, pri katerih se temperatura v toplotno izoliranem prostoru zmanjša. So spontani endotermni procesi sploh mogoči? Odgovor je pritrdilen, saj je za spontanost nekega procesa ključna sprememba proste entalpije (G) in ne entalpije. Proces lahko poteče spontano, če se ob tem zmanjša prosta entalpija sistema ($\Delta G < 0$). Spomnimo se, da je sprememba proste entalpije odvisna tako od spremembe entalpije kot od spremembe entropije

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (5.9)$$

Pri endotermnem procesu se entalpija vedno poveča ($\Delta H > 0$). Prosta entalpija se lahko kljub temu zmanjša, če se le entropija v sistemu dovolj poveča. Pri topljenju soli se to lahko zgodi: pred reakcijo so ioni soli urejeni v kristalni mreži in je entropija sistema majhna. Ko pa se raztopijo, se razmešajo po vsej prostornini posode in entropija se zelo poveča (sistem je po topljenju mnogo bolj neurejen kot na začetku). Iz zgornje enačbe vidimo še nekaj: višja, kot je temperatura, večji bo vpliv spremembe entropije na spremembo proste entalpije. Pri višji temperaturi so zato snovi ponavadi bolje topne kot pri nizki.

V grelnih (hladilnih) blazinicah, ki jih ni potrebno predhodno ogreti (ohladiti), se izkorišča spremembo entalpije reakcije. V blazini je poleg ustrezne soli še vrečka z vodo. Za sprožitev reakcije stisnemo vrečko, da notranja vrečka, ki je iz tanjšega oziroma šibkejšega materiala, počí. Ker je vode sorazmerno malo v primerjavi s soljo, se le-ta bolj počasi topi in reakcija poteka dalj časa. Dosežena temperaturna razlika je večja, ker ima sol manjšo toplotno kapaciteto kot voda. Bolj kot pregnetemo blazinico, hitreje poteka reakcija. Obstajajo tudi grelne blazine, pri katerih se toplota sprošča z oksidacijo snovi ali polimeriziranjem-zmrzovanjem podhlajene tekočine, zadnje so lahko tudi za večkratno uporabo.

*Chemistry LibreTexts <https://chem.libretexts.org>

5.5 Energijska vrednost živil

S kalorimetrijo lahko izmerimo tudi energijsko vrednost živil, t. j. toploto, ki se sprosti ob njihovi presnovi. Pri tem si pomagamo z dejstvom, da so reaktanti in produkti pri presnovi živil enaki kot pri njihovem gorenju (v obeh primerih sta končni produkt CO_2 in voda). Energijsko vrednost živila lahko zato določimo s kalorimetrično meritvijo toplote, ki se sprosti ob njihovem gorenju (to velja le za živila, ki ne vsebujejo neprebavljivih vlaknin, saj vlaknine goriijo, prebavijo pa se ne). V splošnem je energijska vrednost živila odvisna od njegove kemijske sestave oziroma od tega, koliko hranil (beljakovin, ogljikovih hidratov, maščob) vsebuje.

Za energijsko vrednost hrane se namesto ustaljene enote za energijo (joule J) ponavadi uporablja enota *kalorija* (cal). Ena kalorija je tista količina toplote, ki segreje en gram vode za eno stopinjo Celzija. Preračunamo lahko (en. 5.3), da velja enakost $1 \text{ cal} = 4,2 \text{ J}$. V vsakdanjem življenju se glede na naše energijske potrebe uporablja enota kcal (kilokalorija), ki torej ustreza $1 \text{ kcal} = 4200 \text{ J}$.

V navadnem kalorimetru je hrano težko zažgati, zato za merjenje energijske (kalorične) vrednosti hrane uporabljamo tako imenovani bombni kalorimeter. Vzorec hrane, ki ji želijo izmeriti kalorično vrednost, najprej posušijo in zmeljejo. Prašnat vzorec postavijo v bombni kalorimeter – ojačano jekleno posodo, obdano z vodo. Toplotna izolacija je okrog posode z vodo. Posodo napolnijo s čistim kisikom pod tlakom okoli 30 barov. Hrano v kalorimetru zatem z električno iskro vžgejo; v čistem kisiku živilo popolnoma zgori. Sproščanje energije je trenutno in zelo burno, kot pri eksploziji bombe. Ojačana jeklena posoda zadrži udar eksplozije, sproščena toplota pa segreje vodo, ki obdaja kalorimetrsko posodo. Iz dviga temperature vode določijo energijo, ki se je sprostila med zgorevanjem hrane, na podlagi tega pa kalorično vrednost določene mase živila.

5.6 Merjenje temperature, občutljivost, natančnost in odzivnost termometrov

Za merjenje temperature se izkorišča več lastnosti snovi, ki se s temperaturo spreminjajo. Najpogostejše med njimi so

- toplotno raztezanje snovi, običajno tekočine v stekleni cevki (pri klasičnih živosrebrnih ali alkoholnih termometrih) ali kovine (pri bimetalnih termometrih),
- sprememba električne upornosti/prevodnosti (pri t. i. digitalnih merilnikih),
- spreminjanje spektra izsevane infrardeče svetlobe (pri brezkontaktnih termometrih)
- spreminjanje kontaktne napetosti med dvema kovinama (pri t. i. termočlenih).

Termometer je tem bolj občutljiv, čim večja je opazovana sprememba pri dani temperaturni razliki. Ne glede na spremembo, preko katere merimo temperaturo, morajo biti termometri umerjeni.

Pri klasičnih tekočinskih termometrih vidimo velikost stopinje na skali in lahko ocenimo natančnost, pri digitalnih pa se zanašamo na izpis. Pri digitalnih termometrih (oziroma digitalnih merilnikih na splošno) moramo razlikovati med izpisom, občutljivostjo, ponovljivostjo in točnostjo (natančnostjo). Izpis je to, kar vidimo na ekrančku; digitalni termometri imajo običajno izpis na desetinko stopinje, kar nakazuje, da če se temperatura v okolici spremeni za toliko, bo termometer to zaznal, kar pa ni nujno res. Občutljivost pove, kakšno razliko temperatur dejansko zazna termometer, vendar zaradi vgrajenega spomina digitalni termometri pogosto kažejo isto vrednost, čeprav se temperatura počasi spreminja; isto vrednost pokaže tudi v primeru, če v kratkem časovnem razmiku merimo dve zelo podobni, a ne isti temperaturi (če je temperatura na meji, se bo morda zadnja številka spreminjala). Ponovljivost pove, koliko bi se nova meritev s tem merilcem razlikovala od stare pri drugačnih pogojih, in natančnost, koliko se izpisana vrednost lahko razlikuje od prave vrednosti. V primerih, ko zunanji pogoji ne vplivajo na merilnik (ali so pričakovane spremembe majhne), sta občutljivost in ponovljivost kar enaki. Natančnost ne more biti boljša od občutljivosti, dejansko je velikokrat dosti manjša.

Pri termometrih na vaji je deklarirana občutljivost 0,1 stopinje Celzija, natančnost pa 0,5 stopinje Celzija. Pri meritvah majhnih sprememb temperatur moramo biti na to pozorni, še posebno, če pri različnih delih meritve uporabljamo različne termometre. Pri uporabi več termometrov vedno preverimo, ali prikazujejo enako temperaturo, sicer to pri analizi meritev upoštevamo.

Ne glede na lastnost, ki jo termometer izkorišča, se mora pri merjenju temperatura termometra najprej izenačiti s temperaturo merjenca. Izenačenje temperatur je tem hitrejšo, čim manjša je toplotna kapaciteta termometra (njegovega merilnega dela) in čim boljši je toplotni stik z merjencem (živo srebro ima npr. višji koeficient toplotne prevodnosti od vode in alkohola). Izjema so termometri, ki merijo temperaturo preko sevanja, pri teh fizičen stik ni potreben, pa tudi njihova sonda se ne segreva v klasičnem smislu. Krajši, kot je čas izenačevanja temperatur, bolj odziven je termometer.

- Naloge:**
1. Določite toplotno kapaciteto kalorimetra.
 2. Določite specifično entalpijo topljenja.
 3. Določite časovno odzivnost termometra.

Potrebščine: kalorimetska posoda z mešalom

merilne čaše in merilni valj

2 termometra

sol KCl, citronska kislina v prahu, soda bikarbona

digitalna tehtnica

stoparica

Izvedba

1) Priprava:

Gladek potek meritev, ki naj potekajo brez prekinitev, zahteva nekaj priprave. Izberite si eno od treh snovi, ki so na voljo pri vaji (KCl, citronska kislina v prahu in soda bikarbona), ter si jo vnaprej natehtajte 10 g. Zabeležite si, katero snov ste izbrali, ter njeno molsko maso, saj jo boste potrebovali pri drugem delu vaje.

V kalorimetrsko posodo nalijte 150 mL ($m_1 = 0,15$ kg) hladne vode iz vodovodne pipe in posodo postavite na magnetno mešalo. V kalorimetrsko posodo vstavite magnetni mešalček in vklopite mešalo. Preverite, če se magnetek vrti in po potrebi spremenite hitrost mešanja ali položaj posode na mešalu. Ko se magnetek vrti, kalorimetrške posode ne premikajte več, pokrijte jo s pokrovom, v katerem je termometer 1.

Nato v čašo natočite 100 ml ($m_2 = 0,1$ kg) vroče vode iz pipe, temperatura vode naj bo vsaj 35 °C. V čašo vstavite termometer 2.

- 2) **Določitev toplotne kapacitete kalorimetra:** Zdaj začnite z meritvami. Na vsakih 30 s si zapišite temperaturo vode v kalorimetru (termometer 1, vsaj 7-krat). Priporočljivo je, da termometer vsake toliko časa, recimo na vsake tri meritve, ugasnete in ponovno prižgete, sicer lahko izpis digitalnega termometra »zamrzne«. Takoj po zadnjem (sedmem zaporednem) odčitku s termometra 1 zapišite še temperaturo vroče vode v čaši, kjer je termometer 2, in zlijte teh 100 ml vroče vode iz čaše v kalorimeter. Neprekinjeno merite temperaturo v kalorimetru (termometer 1) in zapisujte na 30 s, vsaj 7-krat. (Celotna meritev do te točke naj bi trajala vsaj 6 minut in pol.) Brez prekinitve preidite na naslednjo nalogo:

- 3) **Določitev specifične entalpije raztapljanja snovi:** Takoj po zadnjem odčitku temperature (termometer 1) v kalorimetrsko posodo stresite odtehtano snov (10 g) in čimprej pokrijte posodo. Nadaljujte z zapisovanjem temperature na 30 s (7-krat).

- 4) **Primerjava termometrov in ocena časovne odzivnosti termometra:** Glede na to, da pri vaji uporabljate dva termometra, preverite, ali kažeta isto temperaturo: postavite oba termometra v isto posodo z vodo. To ponovite za vsaj 3 različne temperature vode (v območju, kjer so potekale vaše meritve, ali malo širšem). Vsakokrat primerjajte odčitke z obeh termometrov. Seveda naj bi oba termometra v isti čaši pokazala isto temperaturo, a v praksi se ob dani natančnosti termometrov večkrat izkaže, da se odčitani vrednosti za del stopinje razlikujeta. Določite povprečno odstopanje meritve termometra 2 od meritve termometra 1.

Pri merjenju se je treba tudi zavedati, da končne vrednosti temperature ne izmerimo v trenutku, ampak je za to potrebnega nekaj časa. Za oceno časovne odzivnosti uporabite samo en termometer. Dajte ga v čašo s svežo vodo (z drugo temperaturo kot prej) in s pomočjo štoparice ocenite čas, potreben, da se izpis temperature ustali

(da se vsaj 5 s ne spreminja). Opazujte še, kaj se dogaja s temperaturo po 5-sekundnem intervalu, ko je bila temperatura konstantna.

Premislite in komentirajte: Ali je 5-sekundni interval brez sprememb dovolj, da lahko odčitano temperaturo privzamemo za končno?

Sta se odčitka temperatur z obeh termometrov razlikovala? Ali je bila razlika med odčitkom konstantna, ali pa je bila odvisna tudi od višine merjene temperature?

Kaj lahko na podlagi meritev povemo o spremembah temperature (ΔT) in kaj o absolutni temperaturi vode?

Analiza

- 1) **Določitev toplotne kapacitete kalorimetra:** Če ste ugotovili, da termometra pri isti temperaturi konsistentno kažeta različne vrednosti, popravite izpisane vrednosti termometra 2 (termometra, s katerim ste merili manj). Primer: če je v isti čaši termometer 1 kazal 20 stopinj Celzija, termometer 2 pa 20,1 stopinje Celzija, odčitkom termometra 2 (merjenje temperature vroče vode) odštejte 0,1 stopinjo Celzija.

Narišite diagram odvisnosti temperature vode v kalorimetru (termometer 1) od časa za vse meritve, kot je ilustrirano na sliki 5.1. Izberite tako skalo, da sta oba skoka temperatur (ko smo dodali toplo vodo in ko je bila dodana sol) lepo vidna. Iz prvega skoka temperature boste določili toplotno kapaciteto kalorimetra. Premislite, katera je najboljša ocena za temperaturo pred (T_1) in po dilitju (T_z) vroče vode v kalorimetru, in odgovor utemeljite. Toplotno kapaciteto kalorimetra (C) izračunate iz enačbe (5.5). Specifična toplota vode (c) je navedena v tabeli 5.1.

- 2) **Določitev specifične entalpije topljenja:** Podobno kot prej tokrat iz drugega skoka temperature določimo temperaturo vode v kalorimetrski posodi pred reakcijo (T_r) in končno temperaturo po dodatku topljenja (T_k). Entalpijo raztapljanja snovi določite po enačbi (5.7) oziroma specifično entalpijo topljenja na mol snovi po enačbi (5.8).

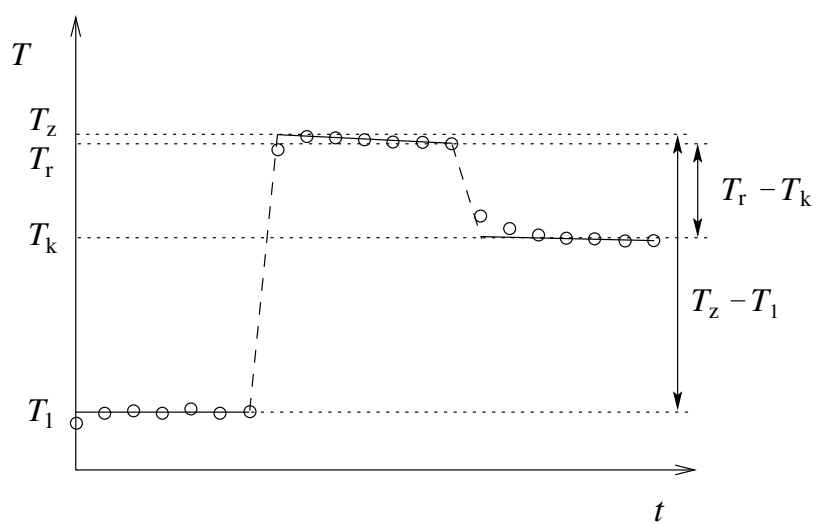
Rezultate komentirajte, lahko na podlagi naslednjih izhodišč:

Primerjajte izračunano entalpijo na mol snovi z ustrezno vrednostjo za KCl.

Sta temperaturna skoka nenadna, ali pa se temperatura sistema počasi približuje novemu ravnovesju? Zakaj?

Premislite, kako bi se graf 5.1 spremenil, če bi se neka snov v vodi raztapljala zelo počasi?

Je zmesna temperatura vroče in hladne vode v kalorimetru (T_z) enaka začetni temperaturi vode pred dodajanjem topljenja (T_r)? Zakaj?



Slika 5.1: Temperatura vode v kalorimetru v odvisnosti od časa pri določitvi toplotne kapacitete kalorimetra.