

K03

Instrukcja wykonania ćwiczenia

Wpływ środowiska na ciepło pęcznienia żelatyny i rozpuszczania glicyny

Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia

1. Kalorymetria jako metoda pomiarowa.
2. Entalpia rozpuszczania, mieszania i rozcieńczania.
3. Efekt cieplny solwatacji, sieci krystalicznej, oddziaływań międzycząsteczkowych.

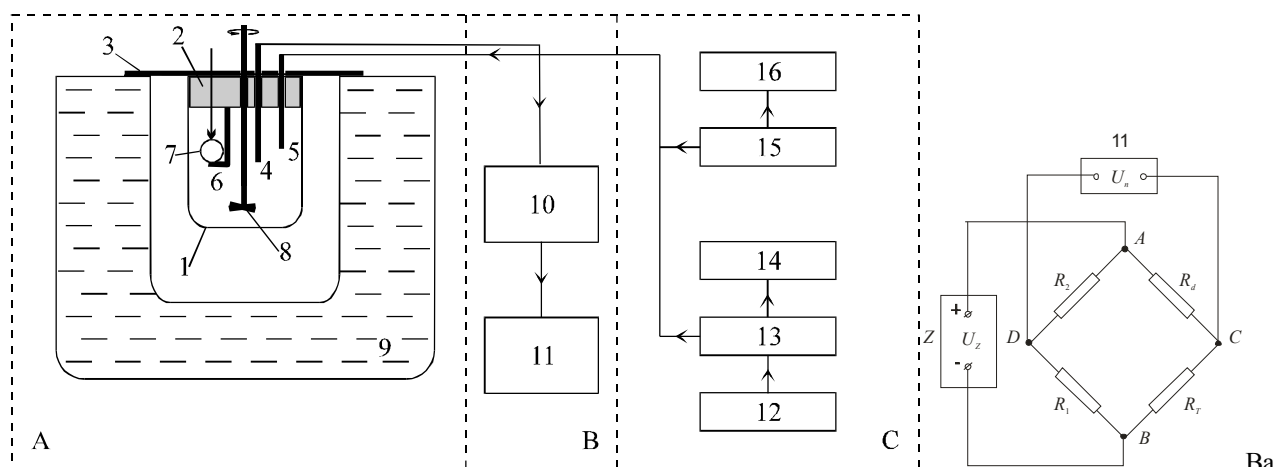
Literatura

1. Praca zbiorowa pod red. Woźnickiej J. i Piekarskiego H., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2005.
2. Sobczyk L., Kiswa A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
3. Szarawara J., *Termodynamika chemiczna*, WNT, Warszawa 1997.
4. Praca zbiorowa pod redakcją Bielańskiego A., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
5. Buchowski H., Ufnalski W., *Podstawy termodynamiki*, WNT, Warszawa 1994.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie molowej entalpii rozpuszczania glicyny i ciepła pęcznienia żelatyny w wodzie i w roztworze 0.5 M HCl.

Układ pomiarowy

Układ do pomiaru entalpii rozpuszczania (Rys.1) składa się ze szklanego kalorymetru nieizotermiczno–nieadiabatycznego (A), układu mostkowego (B) i (Ba) oraz zespołu pomiarowego prądu grzałki (C).



Rys. 1. Schemat układu kalorymetrycznego

Kalorymetr (A) składa się z naczynia (1) o pojemności ok. 150 cm³, zakrywanego korkiem (2) i połączoną z nim pokrywą (3). W ściankach kalorymetru umieszczone są termistory o oporze około 14 k Ω i grzałka (5) z drutu oporowego o oporności 54.0 Ω w szklanej osłonie. Pokrywa naczynia kalorymetrycznego zawiera dwa zbijaki ampulek z uchwyty (6) do podtrzymywania szklanych ampulek (7) w których umieszczamy substancją badaną. W środku pokrywy znajduje się stalowe mieszadło (8), które napędzane jest silnikiem elektrycznym. Naczynie kalorymetryczne umieszczone jest w termostacie wodnym (9) utrzymującym temperaturę pokojową o stabilności $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Zmiany temperatury wewnątrz kalorymetru w czasie przebiegu badanego procesu (powodujące zmiany oporności termistorów), mierzone są za pomocą układu mostkowego (B). Układ ten wyposażony jest w klasyczny mostek Wheatstone'a (10), (którego bardziej szczegółowy schemat przedstawia rysunek 1 Ba, a opis przedstawiony jest w *UZUPEŁNIENIU*) oraz woltomierz cyfrowy V628 (11), służący do bezpośredniej

obserwacji zmian napięcia niezrównoważenia mostka U_n . Napięcie to jest liniową funkcją zmian temperatury w kalorymetrze $U_n = f(T)$. Tak więc odczyty z woltomierza V628 można uznać jako **odczyty temperatury kalorymetru** (w mV, a nie w stopniach).

Układ pomiarowy służący do kalibracji kalorymetru (wyznaczenia jego pojemności cieplnej K) jest pokazany schematycznie na rys. 1C i składa się z: grzałki umieszczonej w pokrywie kalorymetru, zasilacza (12), opornika wzorcowego (13) o oporze 1Ω , stopera oraz miernika V540 wskazującego natężenie prądu płynącego przez grzałkę (14). Przełącznik do uruchamiania grzałki „stop–start” (15) oraz stoper (miernik czasu pracy grzałki) (16) znajdują się w jednej obudowie.

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

woda destylowana, roztwór HCl (0.5 mol/l) glicyna krystaliczna, żelatyna w proszku, cylinder miarowy, zlewka (o obj. 300 cm^3), stoper, szklane ampułki.

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów

Uwaga. Ćwiczenie wykonywane jest przez 2 osoby. Jedna z osób przedstawia dane, obliczenia i wyniki dla procesu zachodzącego w wodzie, druga dla procesu w 0.5M HCl. Studenci wzajemnie przekazują sobie rezultaty i wyciągają wnioski z całości eksperymentu.

1. Na wadze analitycznej zważyć z dokładnością $\pm 0,0001\text{ g}$ dwie szklane ampułki (duża przeznaczona jest dla żelatyny, mała dla glicyny). W dużej ampułce umieścić ok. 1g żelatyny, w małej ok. 0,15 g. glicyny. Ampułki zatopić z pomocą pracownika technicznego oraz powtórnie zważyć na wadze analitycznej w celu wyznaczenia masy substancji m_x .
2. Do naczynia kalorymetrycznego wlać 120 cm^3 wody destylowanej z butli umieszczonej w termostacie.

3. Ampułkę z glicyną ostrożnie umieścić w uchwycie zbijaka umieszczonym po lewej stronie a ampułkę z żelatyną po prawej stronie (przy pierwszym zakładaniu ampulek poprosić prowadzącego o pomoc).
4. Naczynie kalometryczne przymocować (podwiesić) do pokrywy, podłączyć przewody elektryczne i wstawić do komory termostatu.
5. Podłączyć do sieci regał, na którym umieszczony jest układ mostkowy, woltomierz cyfrowy V628, miernik prądu grzałki V540, zasilacz grzałki oraz licznik czasu pracy grzałki. Miernik czasu wyzerować przyciskiem „reset”.
6. Uruchomić: mieszadło kalorymetru. Odczekać około 20 minut w celu wytermostatowania układu kalometrycznego. Sygnałem, że układ osiągnął stan równowagi termicznej, będą nieznaczne (rzędu 0.1 mV/min) zmiany napięcia na woltomierzu cyfrowym V628 (nr 11 rys. 1).
7. Pokrętłami opornicy dekadowej sprowadzić na woltomierzu cyfrowym V 628 napięcie niezrównoważenia mostka U_n do wartości bliskiej zeru mV.
8. Rozpocząć pomiar zmian temperatury w kalorymetrze, notując co 30 sekund wartości napięcia U_{nk} odczytane na woltomierzu cyfrowym. Czas odmierzać stoperem. Dokonać 15 odczytów wartości napięcia. Jest to *okres początkowy* pomiaru pierwszej pojemności cieplnej kalorymetru.
9. W celu kalibracji kalorymetru przyciskiem „start” uruchomić przepływ prądu przez grzałkę na około 20 sekund. W czasie pracy grzałki (o oporze $r = 54.0 \Omega$) odczytać na mierniku V540 wartość natężenia prądu i_1 płynącego przez grzałkę. Czas pracy grzałki τ_1 odczytać na liczniku czasu z dokładnością $\pm 0,01$ s, sumując w pionowych rzędach cyfry przy świecących się diodach, a następnie czasomierz wyzerować.
10. Uwaga! W czasie kalibracji kalorymetru **nie przerywać odczytów** napięcia (co 30 s) na woltomierzu V 628.
11. Po zakończeniu kalibracji kalorymetru i wyłączeniu grzałki, dokonać kolejnych 20 (co 30 s) odczytów wartości napięcia U_{nk} . Jest to *okres końcowy* pomiaru pojemności cieplnej kalorymetru K_1 , który jest jednocześnie *okresem początkowym* procesu rozpuszczania glicyny w wodzie.
12. Rozbić ampułkę, wciskając lewy zbijak do oporu.

13. Dokonać kolejnych 25 odczytów napięcia U_{nx} po zbitiu ampułki. Będzie to *okres końcowy* procesu rozpuszczania glicyny i początkowy dla kolejnego procesu, którym jest pęcznienie żelatyny.
14. Rozbić następną ampułkę, wciskając prawy zbijak do oporu.
15. Dokonać kolejnych 25 odczytów napięcia U_{nx} po zbitiu ampułki. Będzie to *okres końcowy* procesu pęcznienia i początkowy dla kolejnej kalibracji,
16. Wyzerować stoper i ponownie włączyć grzałkę przyciskiem „start” na około 20 sekund (jak w punkcie 9). W trakcie grzania zanotować wartość natężenia prądu i_2 płynącego przez grzałkę w czasie τ_2 .
17. Po wyłączeniu grzałki przyciskiem „stop”, zanotować 20 kolejnych odczytów zmian napięcia U_{nk} w kalorymetrze. Jest to *okres końcowy* drugiego pomiaru pojemności cieplnej kalorymetru K_2 .
18. Wylać zawartość kalorymetru i przepłukać go wodą destylowaną. (nie istnieje potrzeba suszenia kalorymetru).
19. Powtórzyć wszystkie czynności opisane w punktach 1-17 umieszczając w kalorymetrze 120 cm³ roztworu 0.5M HCl. (zamiast wody, punkt 2).
20. Wyniki pomiaru temperatury (tj. napięcia niezrównoważeni mostka), czasu pracy grzałki i natężenie prądu płynącego przez grzałkę zapisujemy w tabeli:

Wzór tabeli wyników pomiarów dla wody (i analogicznej dla roztworu 0.5M HCl)

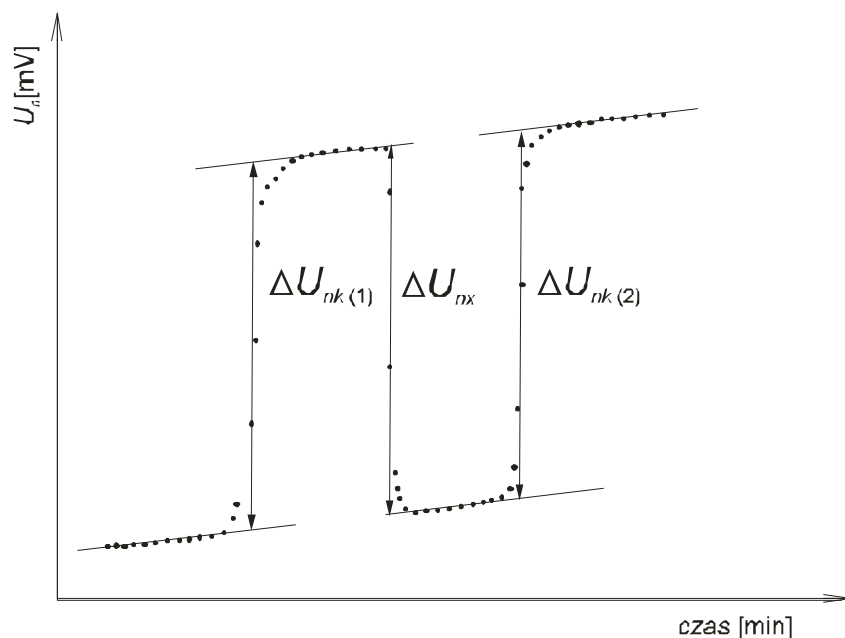
L.p.	Czas [min]	U_n [mV]	L.p.	Czas [min]	U_n [mV]
1.	0		35.	17,0 (zbitie ampułki nr 1)	
2.	0,5		36	
3.	1,0		
4.		60.	29,5 (zbitie ampułki nr.2)	
.....		61	30.0	
15.	7,0		62	
16.	7,5 (kalibracja nr.1) $i_1=$		
17.	8,0 $\tau_1=$		85	42.0 (kalibracja nr.2) $i_1=$	
18.	8,5		86	42,5 $\tau_2=$	
19		87	
...	

Tabela wyników pomiarów i obliczeń

$m_{glicyny}$ [g]	$m_{żelatyny}$ [g]	r [Ω]	i_1 [A]	τ_1 [s]	i_2 [A]	τ_2 [s]		
		54.0						
$\Delta U_{nk(1)}$ [mV]	$\Delta U_{nk(2)}$ [mV]	K_1 [J mV ⁻¹]	K_2 [J mV ⁻¹]	\bar{K} [J mV ⁻¹]	ΔU_{nx} [mV] (glicyna)	ΔU_{nx} [mV] (żelatyna)	ΔH [J/g] (glicyna)	ΔH [J/g] (żelatyna)

Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

1. Na papierze milimetrowym sporządzić wykres zmian napięcia niezrównoważenia mostka od czasu $U_n = f(t/\text{min})$, które odpowiadają zmianom temperatury w kalorymetrze podczas wykonywania pomiaru. Krzywe dotyczące wyznaczenia pojemności cieplnej kalorymetru (obie serie) oraz pomiaru efektów związanych ze zbitiem ampulek umieścić na wspólnym wykresie. (przyjmując, że na osi OX, okresowi 0.5 min odpowiada odległość 0.5 cm, długość wykresu wyniesie ok. 50 cm)



Rys. 2. Zależność napięcia niezrównoważenia mostka od czasu $U_n = f(\text{min})$ obejmującego wykonanie dwóch pomiarów pojemności cieplnej K_1 i K_2 oraz jednego pomiaru ciepła rozpuszczenia.

Uwaga:

- a) W obliczeniach efektu cieplnego ΔH zmianę temperatury ΔT wyraża ΔU_n .
- b) Ciepło wydzielone w procesie zachodzącym w kalorymetrze powoduje wzrost temperatury kalorymetru o ΔT (ΔU_{nx}). Energia wewnętrzna, a w konsekwencji entalpia układu ΔH w takim procesie maleje. Oznacza to, że w procesie egzotermicznym
- $\Delta H < 0$ i $\Delta T > 0$. Jeżeli układ pobiera ciepło (proces endotermiczny), to wówczas
- $\Delta H > 0$ i $\Delta T < 0$.

1. Metodą graficzną wyznaczyć skorygowane zmiany wartości napięcia niezrównoważenia mostka, odzwierciedlające zmiany temperatury wywołane efektami pracy grzałki $\Delta U_{nk(1)}$ i $\Delta U_{nk(2)}$ oraz efektem rozpuszczania (pęcznienia) substancji badanej ΔU_{nx} (Rys. 2).
2. Korzystając z równania (1) obliczyć pojemność cieplną kalorymetru K_1 i K_2 na podstawie dwóch serii pomiarów kalibracyjnych:

$$K = \frac{ri^2\tau}{\Delta U_{nk}} \quad [\text{J mV}^{-1}] \quad (1)$$

gdzie: r – opór grzałki [Ω], i – natężenie prądu [A] τ – czas [s] przepływu prądu.

3. Obliczyć średnią wartość pojemności cieplnej kalorymetru \bar{K} . Wartość tę należy stosować do obliczenia entalpii rozpuszczania (pęcznienia).
4. Obliczyć efekt cieplny rozpuszczania glicyny (pęcznienia w przypadku żelatyny) ΔH z zależności:

$$\Delta H = K \Delta T = K \Delta U_{nx} \quad (2)$$

5. Obliczyć właściwą (na 1 gram) entalpię rozpuszczania glicyny (pęcznienia żelatyny) ΔH_s .

$$\Delta H_s = \frac{\Delta H}{m_x} \quad (3)$$

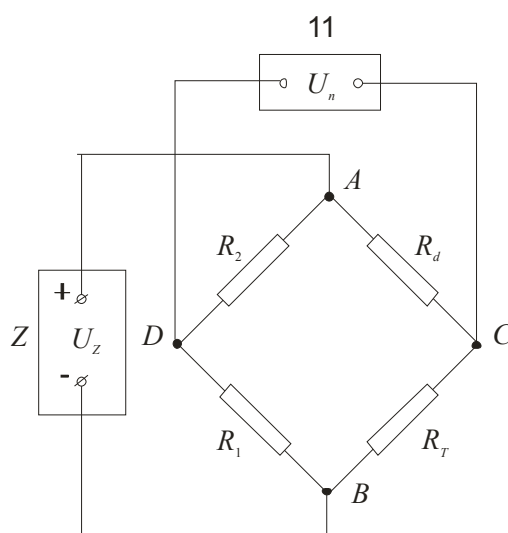
gdzie: m_x – masa badanego elektrolitu.

6. Otrzymane wyniki obliczeń przedstawić w tabeli. Do sprawozdania dołączyć wykresy.

7. Przeprowadzić analizę uzyskanych wyników pomiarów a w szczególności określić i omówić wpływ jaki wywiera kwaśne środowisko na obserwowane efekty cieplne.

UZUPEŁNIENIE. Zasada działania mostka do pomiaru zmian temperatury kalorymetru

Mostek składa się z dwóch oporników wzorcowych R_1 i R_2 , termistora jako zmiennego elementu w gałęzi mostka o oporze R_T oraz pięcio-dekadowego opornika nastawnego R_d , służącego do równoważenia mostka.



Zasilacz Z wbudowany do jednej z przekątnych mostka AB , służy do przekazania gałęziom mostka napięcia o wartości $U_Z \approx 6$ V. W drugą przekątną mostka CD wbudowany jest woltomierz cyfrowy V628 (11), służący jako wskaźnik równowagi mostka. Opory wzorcowe oraz opornik dekadowy zostały w ćwiczeniu umieszczone we wspólnej obudowie (10), natomiast termistor R_T w kalorymetrze. Jest to powszechnie stosowany sposób konstrukcji tego typu mostków. W momencie zrównoważenia mostka pomiędzy wartościami oporów zachodzi relacja: $R_1 R_d = R_2 R_T$ i woltomierz nie wykazuje przepływu prądu. (Wyprowadzenie powyższego wzoru można znaleźć w podręcznikach fizyki i chemii fizycznej, m. in. w *Eksperymentalnej chemii fizycznej*²).

Po ustaleniu się temperatury w układzie, a więc ustaleniu stałej wartości oporu termistora R_T , układ mostkowy doprowadza się do stanu równowagi (wskazania woltomierza równe 0). W ćwiczeniu układ mostkowy został tak skonstruowany, że wartości oporów wzorcowych są sobie równe; $R_1 = R_2$, stąd $R_d = R_T$. Wobec tego, na

mostku pomiarowym (10) zwanym również dekadą, można odczytać bezpośrednio wartość oporu termistora R_T . Stan mostka, przy którym prąd jest równy zero nazywamy stanem równowagi mostka, a mostek służący do pomiaru *metodą zerową* nazywamy *mostkiem zrównoważonym*, w przeciwieństwie do *mostków niezrównoważonych*, w których stan równowagi jest stanem wyjściowym. Podział taki ma wyłącznie formalny charakter, ponieważ każdy z mostków może pracować jako zrównoważony lub niezrównoważony. W ćwiczeniu stosowana jest tzw. *metoda odchyłowa*, zaś użyty mostek działa jako *mostek niezrównoważony*. W momencie równowagi mostka woltomierz nie wykazuje przepływu prądu, a taki stan mostka jest stanem wyjściowym w pomiarze kalorymetrycznym. *Wszelkie zmiany temperatury w procesie kalorymetrycznym (odchylenia od stanu równowagi mostka) mogą być obserwowane na woltomierzu cyfrowym (11), którego napięcie niezrównoważenia U_n jest liniową funkcją oporności termistora, a ta z kolei zależy liniowo od temperatury w kalorymetrze.*