

BOMBEKALORIMETRI

Indledning

Bombekalorimetri er den fundamentale eksperimentelle metode til bestemmelse af standard-dannelsesenthalpien $\Delta_f H$ for en kemisk forbindelse. Den er derfor en af teknikkerne bag de omfattende tabeller over standard-dannelsesenthalpier for rene stoffer, som findes i litteraturen og på nettet. Det teoretiske grundlag for metoden er at måle varmeudviklingen ved en kvantitativ omdannelse af en prøve af stoffet til forbindelser med kendt standard-dannelsesenthalpi. Mange års erfaringer har vist, at den sikreste og mest alment brugbare eksperimentelle protokol er at forbrænde stoffet i overskud af ren ilt under højt tryk. For at få de bedst mulige internationalt sammenlignelige resultater har man vedtaget, at forbrændingen skal foregå under standardiserede betingelser med en starttemperatur på 25 °C, et iltryk på 30 atm og med en temperaturstigning i kalorimeteret, der ikke overstiger nogle få grader. Under disse betingelser omdannes H til flydende H₂O, C omdannes til CO₂, N omdannes til NO_x, S omdannes til SO₂ og SO₃.

For blandinger hvis kemiske sammensætning er kendt er det simplest at beregne forbrændingsvarmen ud fra de respektive standard-dannelsesenthalpier ΔH_f^\ominus og Hess lov.

En vigtig industriel anvendelse af bombekalorimeteret er bestemmelse af forbrændingsvarmen for diverse brændstoffer i en given industriel proces hvor man kender tryk, temperatur og sammensætning af procesluften og af forbrændingsprodukterne. Problemet er her, at den kemiske sammensætning af brændstoffet ofte kun er ufuldstændigt kendt, hvilket gør det umuligt at beregne forbrændingsvarmen ud fra tabelværdier for rene stoffer. Det eksperimentelt og beregningsmæssigt simpleste er, at brændstoffet kun består af H og C. I dette tilfælde kan forbrændingsprodukterne kun være CO₂ og H₂O.

En anden vigtig anvendelse af bombekalorimeteret er at beregne energiindholdet af fødevarer. Også her er problemet ved en termodynamisk beregning, at den kemiske sammensætning af fødevarer ofte kun kendt ufuldstændigt. Bemærk at organismen i modsætning til bombekalorimeteret udskiller N som urinstof eller urinsyre. Beregning af organismens energiudbytte kræver derfor en korrektion herfor.

Litteratur

- PWA P.W. Atkins: Physical Chemistry, Sixth and Seventh Edition, Oxford University Press 1998 and 2002: Afsnit 2.4
- FR F. Rossini: Experimental Thermochemistry. Interscience Publishers, London 1956: Kapitel 1,5-10. Bogen indeholder den grundlæggende teori for bombekalorimetri samt et væld af praktisk information om gennemførelse af målingerne og udførelse af beregningerne.
- IKA Operating instructions IKA-Calorimeter system C5000 (1999)
- NIST NIST Chemistry Webbook indeholder termokemiske tabeller. Findes på hjemmesiden <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- JCE G.T. Armstrong "The Calorimeter and Its Influence on the Development of Chemistry". J.Chem.Educ. 41 297 (1964). Artiklen indeholder en gennemgang af udformningen af en række forskellige kalorimetre.

Problemformulering

Forbrændingen af prøven s foregår i en tykvægget beholder af rustfrit stål, som er en del af et adiabatisk kalorimeter. Under denne forbrænding er volumenet konstant, og det udførte arbejde derfor 0. For en exoterm reaktion er $\Delta_r U_s < 0$. Udover forbrændingen af det kemiske stof, sker der en energitilførsel ved den elektriske tænding $U_{tænd}$, ved forbrænding af tændtråden $\Delta_r U_{tråd}$ samt ved forbrænding af en eventuel plastikkapsel eller andre hjælpemidler, der anvendes for at forbedre forbrændingsprocessen $\Delta_r U_{aux}$. Første hovedsætning giver

$$-\Delta U_{tot} = -\Delta_r U_s + U_{tænd} - \Delta_r U_{tråd} - \Delta_r U_{aux} \quad (1)$$

Vandet i kalorimeteret er under hele processen i kontakt med atmosfæren, der holder trykket konstant under målingen. Da kalorimeterets volumenændring er forsvindende, udføres der intet arbejde, og da kalorimeteret er adiabatisk, tilføres der ingen varme, så $\Delta H_{tot} = 0$. Udover den kemiske reaktion under forbrændingen sker der derfor intet andet end en simpel opvarmning af kalorimeteret fra T_1 til $T_2 = T_1 + \Delta T$. Da ΔT er lille, kan vi forudsætte, at kalorimeterets varmekapacitet ved konstant tryk C_{kal} er uafhængig af temperaturen. Vi får

$$\Delta H_{tot} = \Delta U_{tot} + C_{kal} \Delta T = 0 \quad (2)$$

Programmet i IKA kalorimeteret er beregnet til at kompensere automatisk for $\Delta_r U_{tænd}$, $\Delta_r U_{tråd}$ og ΔU_{aux} . For det anvendte kalorimeter er $U_{tænd} = 70\text{J}$. Ved anvendelse af IKA standard tændtråd bruges værdien $-\Delta_r U_{tråd} = 50\text{J}$. Disse værdier kan sammen med $-\Delta_r U_{aux}$ ændres via hovedmenuen. Efter at disse kompensationer er indregnet beregner kalorimeterprogrammet forbrændingsvarmen efter formlen.

$$q_r = -\Delta_r U_s = C_{kal} \Delta T - U_{tænd} + \Delta_r U_{tråd} + \Delta_r U_{aux} \quad (3)$$

Kalorimeteret afleverer et tal der kaldes "gros calorific value" som er forbrændingsvarmen pr gram prøve. Dette tal svarer derfor til q_r/m_s hvor m_s er massen af prøven.

Forbrændingsprocessen reaktanter(T_1) \rightarrow produkter(T_2) kan sammensættes af to fiktive processer. Den første er en opvarmning af reaktanterne fra T_1 til T_2 og den anden en isoterm forbrænding af reaktanterne ved temperature T_2 med energiændringen $\Delta_r U_s(T_2)$. Da energien er en tilstandsfunktion fås

$$q_r = -\Delta_r U_s(T_1, T_2) = C_{V,rea} \Delta T - \Delta_r U_s(T_2) \quad (4)$$

De to reaktanter er prøvestoffet samt O_2 . Varmekapaciteten af reaktanterne bliver

$$C_{V,rea} = n_{O_2} C_{V,m,O_2} + m_s C_s \quad (5)$$

hvor n_{O_2} er stofmængden i mol af O_2 og C_{V,m,O_2} den tilhørende molære varmekapacitet. m_s er massen af prøven og C_s den tilhørende varmekapacitet per masseenhed. Denne ligning gælder imidlertid både for forbrændingen ved kalibreringen og for forbrændingen af prøven. Det eneste der skal korrigeres for er derfor differencen i kalorimeterets varmekapacitet C_{kal} mellem kalibreringen og forbrændingen. Da mængden af O_2 er den samme i begge eksperimenter skal der derfor blot korrigeres for forskellen i varmekapaciteten af prøven og kalibreringstableten.

$$q_r = -\Delta_r U_s(T_1, T_2) = (m_s C_s - m_b C_b) \Delta T - \Delta_r U_s(T_2) \quad (6)$$

hvor m_b og C_b er massen og varmekapaciteten per masseenhed af den benzosyre der blev brugt ved kalibreringen. Denne korrektion er så lille, at den i de fleste tilfælde kan negligeres. Udfra reaktionsenergien $\Delta_r U_s(T_2)$ kan reaktionsenthalpien ved temperaturen T_2 beregnes ved hjælp af udtrykket

$$\Delta_r H_s(T_2) = \Delta_r U_s(T_2) + RT_2 \sum \nu_g \quad (7)$$

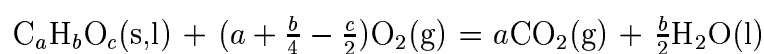
hvor $\sum \nu_g$ er summen af de støkiometriske koefficienter for de deltagende gasser. Da enthalpien og energien af gasser er næsten uafhængig af trykket (0 for ideale gasser), og da enthalpien og energien for faste stoffer ikke ændres væsentligt ved en trykændring på 30bar, har vi

$$\Delta_r H_s^\ominus(T_2) = \Delta_r U_s^\ominus(T_2) + \Delta(PV) = \Delta_r U_s^\ominus(T_2) + RT_2 \sum \nu_g \quad (8)$$

Standardforbrændingsenthalpien ved referencetemperaturen T_{ref} kan nu beregnes ved brug af Kirchoff's lov (ATK afsnit 2.9)

$$\Delta_r H_s^\ominus(T_{ref}) = \Delta_r H_s^\ominus(T_2) + \Delta_r C_p^\ominus(T_{ref} - T_2) \quad (9)$$

Som eksempel kan vi betragte standardforbrændingsreaktionen af et stof der kun indeholder C,H og O og med bruttoformlen $C_a H_b O_c$.



For denne reaktion får vi $\sum \nu_g = -\frac{b}{4} + \frac{c}{2}$ og

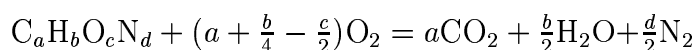
$$\Delta_r C_p^\ominus = a \cdot C_{p, \text{CO}_2(g)}^\ominus + \frac{b}{2} \cdot C_{p, \text{H}_2\text{O}(l)}^\ominus - \left(\left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2} \right) C_{p, \text{O}_2(g)}^\ominus - C_{p,s}^\ominus \right) \quad (10)$$

Standarddannelsesenthalpien for prøven findes af

$$\Delta_f H_s^\ominus = a \cdot \Delta_f H_{\text{CO}_2(g)}^\ominus + \frac{b}{2} \cdot \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(l)}^\ominus - \Delta_r H_s^\ominus \quad (11)$$

Eksperimentelle erfaringer har vist, at man opnår de bedste resultater for målinger på et ukendt stof i et givet kalorimeter ved at sammenligne forbrændingen af det ukendte stof med forbrændingen af 1g benzoesyre i samme kalorimeter. Detailleret beskrivelse af kalibreringsproceduren findes i IKA afsnit 9.2. Benzoesyre er den forbindelse, der er udvalgt som internationalt standardstof for bombekalorimetri. Ved kalibreringen anvendes i overensstemmelse med anvisningerne i DIN51900 en standardværdi for værdien af "gross calorific value" for benzoesyre på 26457 J/g. Kalorimeterets datamat indeholder en liste over tidligere kalibreringseksperimenter med attesterede tabletter af benzoesyre. Det simpleste er at vælge en eller flere af disse kalibreringer til beregningerne. Da betingelserne under kalibreringen og målingerne skal være så ens som muligt bør man vælge prøvemængder af det ukendte stof, som i det givne kalorimeter giver omtrent samme temperaturstigning, som den man får ved forbrænding af 1g benzoesyre.

Hvis prøven indeholder N og har den generelle formel $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$ defineres forbrændingen ved reaktionen



I praksis vil en del N i stedet omdannes til NO_x der genfindes som salpetersyre opløst i det vand der dannes ved forbrændingen. Mængden af salpetersyre bestemmes ved at skylle vandet kvantitativt over i en flaske og titrere med 0.1M NaOH. Korrektionen til $\Delta_r U_s$ for den ufuldstændige omdannelse bliver -57753 J/mol HNO_3 . For at sikre at der er vand nok til at optage al NO_x hældes 5ml vand i bunden af bomben ved alle kalibreringer og ved alle målinger.

Sikkerhed

Husk at apparaturet arbejder med meget høje tryk, og at sikkerheden afhænger af, at fabrikantens operationsinstruktioner nøje overholdes. Bemærk at forbrændingsbeholderen aldrig må forsøges adskilt, hvis den er under tryk. I tvivlstilfælde tilkaldes lærer eller instruktør. Læs i øvrigt afsnit 1 i IKA og noten side 10-3.

Betjening af kalorimeteret

Læs afsnit 3.1 og 3.2 i IKA.

1. **Start:** Kalorimeteret tændes og starter automatisk med at løfte forbrændingsbeholderen op fra kalorimeteret. Funktionen er beskrevet i afsnit 8.7 i IKA.

2. Brug af kontrolpanelet: Læs afsnit 8.6 i IKA.

- (a) Startvinduet er vist i IKA side 8-21 nederst. Tryk eventuelt gentagne gange på `<Cancel>` indtil startvinduet vises.
- (b) Kalorimeterets funktion kontrolleres med knapperne på kontrolpanelet. Under displayet findes fire knapper hvis funktion er angivet i displayet. Brug knappen `<TAB>` til at flytte pegepinden mellem forskellige valgmuligheder. Tryk `<Okay>` for at vælge den udpegede funktion.
- (c) Forskellige menuer kan vælges ved hjælp af piltasterne. Fra conf menuen vælges setting, og det kontrolleres at "Operation" er "protocol", "Mode" er "adiabatic", "Experiment init" er "standard", "Evaluation" er "DIN/IKA" og "Units" er "Joule/g" Se side 8.20 i IKA.
- (d) Eksperimenter og kalibreringer startes ved at trykke på knappen der i displayet er markeret som `sample`. Derefter fortsættes som angivet nedenfor under kalibrering eller normal forbrænding.
- (e) Forkert indtastet tabletmasse kan efter at være accepteret i samplenuen, slettes ved at trykke på den knap der i displayet er markeret som `<eval>`. Vælg derefter `4-Del` ved at trykke nogle gange på `<TAB>` og derefter på `<Okay>` og tilsidst `<Cancel>`.

3. Kalibrering

Apparatet gemmer tidligere udførte kalibreringer i sin hukommelse. Som standard ved beregningerne bruges seneste valgte kalibrering. Dette valg kan ændres via `sample` skærmen og kalorimeteret bruger et gennemsnit af de valgte kalibreringer til beregningerne. Protokollen for at udføre en ny kalibrering er beskrevet i afsnit 9.1.

- 1: En benzosyretablett anbringes i bomben sammen med en tændtråd og 5ml vand.
- 2: bomben samles (se afsnit 9.1 i IKA).
- 3: fra start menuen trykkes på `sample`
- 4: Indtast vægt og identifikation. Funktionen calibration vælges til og fra med `<_>`
- 5: Vælg `start`.

4. Normal forbrænding

- 1: ca. 0.8g af det ukendte stof anbringes i forbrændingsskålen sammen med tændtråden og 5ml vand.
- 2: apparaturet samles (se afsnit 9.1 i IKA).
- 3: Tryk på `sample`.
- 4: indtast vægt, værdi for $q_{extr} = U_{tænd} - \Delta_r U_{traad} - \Delta_r U_{aux}$ og identifikation. Brug `<TAB>` til at afslutte indtastning.
- 5: Tryk tilsidst `<Okay>`.
- 6: Vælg `start`.
- 7: Når eksperimentet er afsluttet kan værdien for 'Gros calorific value' aflæses på skærmen. Ved tast på `<.>` kan sluttemperaturen aflæses. Ved at aktivere 'Eval' funktionen og derefter '5-Info' ved at trykke på `<5>` kan den præcise temperaturstigning aflæses. I dette vindue kan man også aflæse prøvemassen og H.

5. Måling af "gros calorific value" for en prøve. Protokollen er beskrevet i afsnit 10 i IKA.

Forslag til forsøgsprotokoller

Øvelsen kan udføres i flere udgaver efter eget valg.

Protokol for bestemmelse af standard dannelsesenthalpi for et rent kemisk stof. Der udføres målinger på 3 forskellige kemiske stoffer hvoraf mindst en indeholder N. I rapporten gives en beskrivelse af forsøget og detaljerne i beregningen af $-\Delta_f H$. Vurder betydningen af de forskellige korrektionsfaktorer. Dannelsesenthalpier og varmekapaciteter hentes fra termodynamiske tabeller eller fra NIST databasen. Hvis man ikke kan finde en målt værdi for C_p kan man bruge værdien for et lignende stof (hvorfor er det ok?).

1. Ca.0.5g af prøven anbringes i kvartsskålen, som sættes i forbrændingsbeholderen, hvorefter bomuldstråden vikles om tændtråden og anbringes løst i prøven (side 9.3 i IKA). Pulveriserede prøver skal helst være presset til en tablet, før de lægges i kvartsskålen og vejes. Vægten af prøven tages ind, forbrændingsbeholderen skrues sammen og anbringes i instrument galgen. $\frac{q_r}{m_s}$ bliver nu den "gros calorific value" som afleveres på IKA5000 dataskærmen efter afslutningen af målingerne.
2. Beregn standard-dannelsesenthalpien for stoffet $\Delta_f H_s^\ominus$ ved temperaturen 298.15K ved at anvende udtrykkene 4,5 og 8-11. Standard-dannelsesenthalpier og varmekapaciteter for reaktanter og for forbrændingsprodukterne findes på NIST.
3. Giv et estimat for trykket i beholderen umiddelbart efter forbrændingen for der overføres varme til stålbeholderen. Giv et estimat af hvor meget af ilten der er forbrugt under forsøget.
4. Hvis prøven indeholder N giv da et estimat af hvor meget N der ender som N_2 og hvor meget som HNO_3 .

Protokol for bestemmelse af forbrændingsvarme for fødemidler. f.eks. spiseolie, margarine og mel. Da den kemiske identitet af reaktanterne i dette tilfælde kun er delvis kendt må omregningen til standardbetingelse foretages ud fra skønnede værdier for termodynamiske størrelser og for grundstofsammensætning.

1. Ca.0.5g af prøven anbringes i kvartsskålen, som sættes i forbrændingsbeholderen, hvorefter bomuldstråden vikles om tændtråden og anbringes løst i prøven (side 9.3 i IKA). Pulveriserede prøver skal helst være presset til en tablet før de lægges i kvartsskålen og vejes. Vægten af prøven tages ind, forbrændingsbeholderen skrues sammen og anbringes i instrument galgen. $\frac{q_r}{m_s}$ bliver nu den "gros calorific value" som afleveres på IKA5000 dataskærmen efter afslutningen af målingerne. Bestem mængden af HNO_3 i forbrændingsbeholderen.
2. Beregn den varme der udvikles i organismen ved omsætning af næringsstofferne til $CO_2(g)$, $H_2O(g)$ og urinstof. i en levende organisme.

Rapporten

I rapporten skal der gøres rede for de detaljerede beregninger med angivelse af de foretagne korrektioner samt et skøn over hvor meget disse betyder for resultatets nøjagtighed.