

Laboratorieoppgave 4

Kalorimetri og reaksjonsvarmedate

Sverre Løyland

1 Prelab

1.1 Mål og hensikt

- Forstå begrepene kalorimetri, varme, reaksjonsvarme og varmekapasitet.
- Kunne benytte lineærregresjon.

1.2 Teori

Temperatur Temperatur er et mål på den *termiske energien* til et system, forenklet kan man si at temperaturen er et mål på den gjennomsnittlige kinetiske energien i et system. Det vil si at i et system med høy temperatur beveger partiklene seg mye ved at de for eksempel vibrerer og roterer.

Absolutt temperatur I dagliglivet brukes vanligvis enheten grader Celsius, °C. Ordet *grader* betyr at det er målt relativt til noe, for Celsius er det smelte- og kokepunktet til vann. I kjemi vil vi derimot bruke *absolutte* enheter som vil si at det er målt relativt til nullpunktet. For temperatur betyr det at det er målt relativt til et system uten noe kinetisk energi.

Den absolutte skalaen for grader Celsius er *Kelvin*. Legg merke til at det ikke heter *grader Kelvin* siden det er absolutt skala. Kelvinskalaen er veldig lik skalaen for grader Celsius, bare at den er forskjøvet med 273,15 °C.

Varme I dagligtalen betyr varme det samme som temperatur, men det er ikke tilfellet i kjemi! Varme er et mål på overføring av energi mellom to systemer. Selv om noe har høy temperatur, betyr ikke det nødvendigvis at det overfører mye energi. Legg også merke til at varme overføres *mellom* to systemer så det gir ikke mening i kjemien å si at *én* ting har mye varme.

Man har bestemt at positiv varme betyr at omgivelsene overfører energi til systemet, altså synker i temperaturen til omgivelsene, og negativ varme er at omgivelsene tar opp energi fra systemet, altså øker temperaturen til omgivelsene.

Varmekapasitet Varmekapasitet er sammenhengen mellom varme og temperaturforskjell. Varmekapasitet er hvor mye varme som trengs for å endre temperaturen med en viss temperaturforskjell. Intuitivt skjønner man at dette er avhengig av mengden stoff man har, det krever mer varme for å øke temperaturen til 1 kg vann enn 1 g vann. For eksempel er varmekapasiteten til 1 kg vann $4185,5 \text{ J K}^{-1}$ som vil si at det kreves $4185,5 \text{ J}$ varme for å endre temperaturen med 1 K . Sammenhengen mellom varme og varmekapasitet blir da

$$q = C\Delta T \quad (1)$$

der q er varmen, C er varmekapasiteten og ΔT er temperaturforskjellen.

Spesifikk og molar varmekapasitet Siden varmekapasitet er avhengig av mengden stoff, oppgir man vanligvis *spesifikk varmekapasitet* i stedet som er varmekapasitet per enhet masse. Tilsvarende forrige avsnitt er den spesifikke varmekapasiteten til vann $4185,5 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Sammenhengen mellom varmekapasiteten og den spesifikke varmekapasiteten blir da

$$C = cm \quad (2)$$

der C er varmekapasiteten, c er den spesifikke varmekapasiteten og m er massen. Noen ganger brukes også molar varmekapasitet som er varmekapasiteten per stoffmengde.

Kalorimetri Et kalorimeter er et system som ikke utveksler varme med omgivelsene. Det vil si at den totale varmeutvekslingen mellom systemet og omgivelsene er 0, det vil si $q_{\text{tot}} = 0$. For eksempel kan et kalorimeter inneholde varmt og kaldt vann (som ikke er blandet). Når det varme og kalde vannet blander seg, vil de utveksle varme og nå likevekt. Varmen som er utvekslet mellom det kalde vannet og systemet med likevekt betegnes q_v og tilsvarende er varmen som utveksles mellom det varme vannet og systemet q_k . Dersom kalorimeteret ikke utveksler noe varme, blir sammenhengen mellom q_v og q_k gitt ved

$$\begin{aligned} q_{\text{tot}} &= 0 \\ q_v + q_k &= 0. \end{aligned}$$

Setter man inn uttrykkene fra Likning (1) og Likning (2) får man

$$c_{\text{H}_2\text{O}}m_v(T - T_v) + c_{\text{H}_2\text{O}}m_k(T - T_k) = 0$$

Løser man denne med hensyn på T får man

$$T = \frac{m_v T_v + m_k T_k}{m_v + m_k}. \quad (3)$$

Antagelsen om at kalorimeteret ikke utveksler varme med systemet er feil. Hvis man måler temperaturen etter blanding, vil man få et avvik fra Likning (3). Fra dette avviket

er det mulig å beregne kalorimeterets varmekapasitet. Dersom kalorimeteret har samme temperatur som det kalde vannet, T_k , før det varme vannet tilsettes, er varmekapasiteten til kalorimeteret gitt ved

$$C_{\text{cal}} = c_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{T_v - T}{T - T_k} m_v - m_k \right) \quad (4)$$

der C_{cal} er varmekapasiteten til kalorimeteret.

Reaksjonsvarme Reaksjonsvarme er varmen som overføres i en reaksjon til systemet. Den molare reaksjonsvarmen er det samme som reaksjonsentalpien. For eksempel har reaksjonen



en reaksjonsvarme på omtrent -60 kJ mol^{-1} reaksjonen gir fra seg energi til omgivelsene, reaksjonen er altså eksoterm. Denne reaksjonen kan gjøres ved å blande saltsyre, $\text{HCl}(\text{aq})$, og natriumhydroksidløsning, $\text{NaOH}(\text{aq})$. Da kan reaksjonsvarmen bestemmes ved å blande saltsyre og natriumhydroksidløsning med kjente volumer, konsentrasjoner og temperaturer og måle temperaturen etter endt reaksjon. Man kan vise at så lenge saltsyren er den begrensende reaktanten, er reaksjonsvarmen proporsjonal med volumet saltsyre.

1.3 Statistikk

Minste kvadraters metode Ofte ønsker man å sammenligne målt data med teoretiske formler. Da er det vanlig at dataene ikke passer trenden til formelen perfekt så det er små avvik som kalles residualer. La de målte dataene være f_i og de teoretiske $f(x_i)$. Da er residualene $r_i = f_i - f(x_i)$. Dersom teorien er bra, er residualene små.

Det er ikke alltid man kjenner alle størrelsene i formelen $f(x)$. Da kan man finne disse ved å prøve forskjellige verdier for den ukjente størrelsen som minimerer residualene, dette kalles regresjon. Den vanligste metoden for regresjon bruker minste kvadraters metode. Den minimerer summen av residualene kvadrert, $\sum_{i=1}^n r_i^2 = r_1^2 + r_2^2 + \dots + r_n^2$. Figur 1 viser data med lineær minste kvadraters metode og tilhørende residualer.

Som nevnt er reaksjonsvarmen i Reaksjon {1} proporsjonal med volumet saltsyre så lenge saltsyren er begrensende reaktant. Dersom man måler reaksjonsvarmen ved forskjellige volumer saltsyre, kan man bruke regresjon til å finne den molare reaksjonsvarmen siden stigningen til reaksjonsvarmen er avhengig av den molare reaksjonsvarmen.

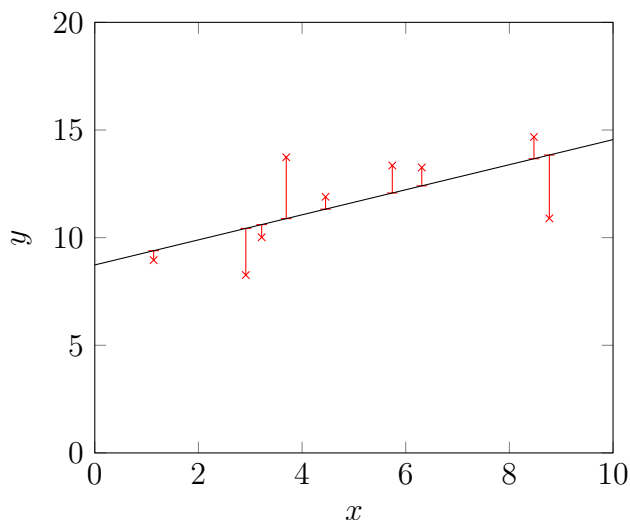
For lineærregresjon med skjæringspunktet satt til origo er stigningstallet gitt ved

$$\hat{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (5)$$

med varians

$$\sigma_{\hat{\beta}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{\beta} x_i)^2}{(n-1) \sum_{i=1}^n x_i^2}.$$

I praksis er det nesten ingen som bruker disse formlene, i stedet bruker man program-pakker der formlene ligger inne eller programmerer dem.



Figur 1: Datapunkter (kryss), lineær minste kvadraters regresjon (svart linje) og residualer (røde, vertikale linjer).

1.4 Oppgaver

- Utled Likning (4) ved å bruke $q_{\text{tot}} = q_k + q_v + q_{\text{cal}} = 0$, Likning (1) og Likning (2).
- En student helte 50,0 g vann i et kalorimeter og målte temperaturen T_k . Etter å ha tilsatt 50,0 g varmt vann med temperatur T_v og blandet godt ble sluttemperaturen målt til T . Studenten gjentok forsøket 5 ganger. Resultatene er oppsummert i Tabell 1.

Tabell 1: Temperaturen T_k i 50,0 g kaldt vann og temperaturen T_v i 50,0 g varmt vann før blanding. Etter blanding ble temperaturen ved termisk likevekt T .

Replikat	$T_k/^{\circ}\text{C}$	$T_v/^{\circ}\text{C}$	$T/^{\circ}\text{C}$	$C_{\text{cal}}/\text{J K}^{-1}$
1	21,9	40,2	30,9	
2	21,7	40,2	30,9	
3	22,0	40,2	31,0	
4	22,0	40,2	30,9	
5	22,2	40,2	31,2	
gjennomsnitt				
standardfeil				

Tabell 2: Volumet saltsyre, V_{HCl} , med temperatur T_{HCl} og temperaturen T_{NaOH} til tilsatt natriumhydroksidløsning. Suren og basen hadde konsentrasjon 3,000 M. Etter blanding ble temperaturen ved termisk likevekt T .

V_{HCl}/mL	$V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$	$T_{\text{HCl}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{NaOH}}/^{\circ}\text{C}$	$T/^{\circ}\text{C}$
10		22,0	22,8	26,7
20		22,0	22,7	30,9
30		22,0	22,8	35,3
40		22,0	23,0	39,1
50		22,0	22,7	42,8

- c) En student har et kalorimeter med saltsyre med kjent konsentrasjon, $[\text{HCl}]$, volum, V_{HCl} , og temperatur, T_{HCl} . Til kalorimeteret tilsetter studenten en natriumhydroksidløsning med kjent konsentrasjon, $[\text{NaOH}]$, volum, V_{NaOH} , og temperatur, T_{NaOH} der natriumhydroksidløsningen alltid er begrensende reaktant. Etter en stund måler studenten temperaturen i kalorimeteret, T .
- Vis at $q_{\text{rxn}} + q_{\text{HCl}} + q_{\text{NaOH}} + q_{\text{cal}} = 0$ der q_{rxn} er reaksjonsvarmen, q_{HCl} er varmeutvekslingen mellom saltsyren og systemet i likevekt, q_{NaOH} er varmeutvekslingen mellom natriumhydroksidløsningen og systemet i likevekt og q_{cal} er varmeutvekslingen mellom kalorimeteret og systemet i likevekt.
 - Vis at $q_{\text{rxn}} = q_{\text{m,rxn}} [\text{HCl}] V_{\text{HCl}}$ der $q_{\text{m,rxn}}$ er den molare reaksjonsvarmen.
 - Vis at $q_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \rho_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} (T - T_{\text{HCl}})$ der c_{HCl} og ρ_{HCl} er henholdsvis den spesifikke varmekapasiteten og tettheten til saltsyren.
 - Vis at $q_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \rho_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} (T - T_{\text{NaOH}})$ der c_{NaOH} og ρ_{HCl} er henholdsvis den spesifikke varmekapasiteten og tettheten til natriumhydroksidløsningen.
 - Vis at $q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} (T - T_{\text{HCl}})$ der C_{cal} er varmekapasiteten til kalorimeteret.
- d) Anta nå at tettheten til saltsyren og natriumhydroksidløsningen er den samme som vann, $\rho_{\text{HCl}} = \rho_{\text{NaOH}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}}$, den spesifikke varmekapasiteten til saltsyren og natriumhydroksidløsningen er den samme som vann, $c_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} = c_{\text{H}_2\text{O}}$, det totale volumet til saltsyren og natriumhydroksidløsningen er konstant, $V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}} = V$, konsentrasjonene til saltsyren og natriumhydroksidløsningen er det samme, $[\text{HCl}] = [\text{NaOH}]$ og kalorimeteret ikke utveksler varme med systemet, $q_{\text{cal}} = 0$. Bruk informasjonen fra forrige oppgave til å vise at

$$q_{\text{m,rxn}} V_{\text{HCl}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{HCl}]} [V_{\text{HCl}} (T_{\text{HCl}} - T) + (V - V_{\text{HCl}}) (T_{\text{HCl}} - T)] \quad (6)$$

- e) Anta videre at temperaturen til saltsyren og natriumhydroksidløsningen er den samme, $T_{\text{HCl}} = T_{\text{NaOH}} = T_0$, og vis at

$$\Delta T = \frac{q_{\text{m,rxn}} [\text{HCl}]}{c \rho V} V_{\text{HCl}}$$

der $\Delta T = T - T_0$ er temperaturforskjellen før og etter løsningene blandes.

- f) Vis at antagelsen om at syren er begrensende reaktant er ekvivalent med at volumet av syren er mindre enn basen når konsentrasjonene er de samme.
- g) En student fylte et kalorimeter med 3,00 M saltsyre og målte temperaturen til T_{HCl} . Deretter tilsatte studenten 3,00 M natriumhydroksid med temperatur T_{NaOH} slik at totalvolumet var konstant og lik 100 mL. Ved reaksjonsslutt ble temperaturen målt til T . Fem forsøk ble gjennomført og resultatene er oppsummert i Tabell 2.
 - i) Plot høyre side av Likning (6) som en funksjon av tilsatt volum saltsyre, V_{HCl} .
 - ii) Beregn den molare reaksjonsvarmen $q_{\text{m,rxn}}$ med feilestimat ved å bruke regresjon.

2 Labøvelse

2.1 Mål og hensikt

- Forstå de termodynamiske begrepene kalorimetri, varmekapasitet, varmeutveksling og reaksjonsvarme.
- Bestemme den molare reaksjonsvarmen for reaksjonen mellom syre og base.

2.2 Forberedelser

- Kapittel 9.4 i læreboken.
- Gjennomføringen av laboratorieforsøket vises i filmen *Oppgave 2 - Kalorimetri*, som du finner på <http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM1100/h13/podcast>. Se denne før du går på lab'en.

2.3 Eksperimentelt

2.3.1 Sikkerhet

3 M salpetersyre og 3 M natriumhydroksidløsning er etsende. Bruk vernebriller og labfrakk under hele forsøket.

Ved kontakt med øynene Skyll forsiktig med vann i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser dersom dette enkelt lar seg gjøre. Fortsett skyllingen.

Ved hudkontakt Vask med mye vann.

Ved med klær Skyll umiddelbart tilsølte klær og hud med mye vann før klærne fjernes.

2.3.2 Utstyr

Tabell 3: Utstyr

Kalorimeter	
to målesylindre	100 mL
termometer og stoppeklokke eller temperatursensor	
magnettrørepinne	
magnettrører	
salpetersyre	3,000 M
natriumhydroksidløsning	3,000 M
varmeplate	
varmebad	
hansker	
vernebriller	

I Tabell 3 er nødvendig utstyr oppgitt.

2.3.3 Fremgangsmåte

1. Bestem molar reaksjonsvarme for nøytralisering av syre og base.
 - a) Sett kalorimeteret oppå magnettrørerens og legg magnettrørepinnen oppi. Hell 10 mL 3,000 M salpetersyre i kalorimeteret og sett på lokket. Start magnettrørerens.
 - b) Sett termometeret eller temperatursensoren nedi lokket. Pass på at du ikke setter det så hardt nedi at det blir hull i bunnen av kalorimeteret. Mål temperaturen etter 2 min.
 - c) Mål temperaturen til 90 mL 3,000 M salpetersyre og tilsett den til kalorimeteret. Mål temperaturen etter 2 min.
 - d) Hell ut løsningen, skyll og tørk kalorimeteret, magnettrørepinnen og termometeret eller temperatursensoren.
 - e) Gjenta Punktene 1a til 1d for volumene i Tabell 4.
2. Bestem varmetap til omgivelsene over tid.
 - a) Sett kalorimeteret oppå magnettrørerens og legg magnettrørepinnen oppi. Hell 50 mL 3,000 M salpetersyre i kalorimeteret og sett på lokket. Start magnettrørerens.
 - b) Sett termometeret eller temperatursensoren nedi lokket. Pass på at du ikke setter det så hardt nedi at det blir hull i bunnen av kalorimeteret. Mål temperaturen etter 2 min.

- c) Tilsett 50 mL 3,000 M salpetersyre til kalorimeteret. Mål temperaturen hvert minutt med termometeret eller mål temperaturen kontinuerlig med temperatursensoren. Fortsett til det er gått 15 min. Du kan bruke Tabell 5 til å føre målingene.
 - d) Hell ut løsningen, skyll og tørk kalorimeteret, magnetrørepinnen og termometeret eller temperatursensoren.
3. Hvis du har tid, bestem kalorimeterets varmekapasitet.
- a) Sett kalorimeteret oppå magnetrøreren og legg magnetrørepinnen oppi. Hell 50 mL vann i kalorimeteret og sett på lokket.
 - b) Sett termometeret eller temperatursensoren nedi lokket. Pass på at du ikke setter det så hardt nedi at det blir hull i bunnen av kalorimeteret. Mål temperaturen etter 2 min.
 - c) Varm vann til omtrent 40 °C. Mål ut 50 mL av vannet og mål temperaturen.
 - d) Tilsett det varme vannet til kalorimeteret. Mål temperaturen etter 2 min.
 - e) Gjør totalt minst fem replikater av Punktene 3a til 3d. Du kan bruke Tabell 6 til å føre målingene.
 - f) Hell ut løsningen, skyll og tørk kalorimeteret, magnetrørepinnen og termometeret eller temperatursensoren.

Tabell 4: Volumet salpetersyre, V_{HNO_3} , med temperatur T_{HNO_3} og volumet natriumhydroksidløsning, V_{NaOH} , med temperatur T_{NaOH} . Syren og basen hadde konsentrasjon 3,000 M. 2 min etter blanding ble temperaturen T målt.

$V_{\text{HNO}_3}/\text{ml}$	V_{NaOH}/l	$T_{\text{HNO}_3}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{NaOH}}/^\circ\text{C}$	$T/^\circ\text{C}$
10	90			
20	80			
30	70			
40	60			
50	50			

Tabell 5: Temperatur, T , etter blanding av 50 mL 3,000 M salpetersyre og 50 mL 3,000 M natriumhydroksidløsning etter tid, t .

t/min	$T/^\circ\text{C}$	t/min	$T/^\circ\text{C}$
1		9	
2		10	
3		11	
4		12	
5		13	
6		14	
7		15	
8			

Tabell 6: Temperaturen T_k i 50,0 g kaldt vann og temperaturen T_v i 50,0 g varmt vann før blanding. Etter blanding ble temperaturen ved termisk likevekt T .

Replikat	$T_k/^{\circ}\text{C}$	$T_v/^{\circ}\text{C}$	$T/^{\circ}\text{C}$	$C_{\text{cal}}/\text{J K}^{-1}$
1				
2				
3				
4				
5				
		gjennomsnitt		
		standardfeil		

3 Rapport

Øverst på rapporten skal det stå:

- Dato for gjennomføring av labøvelsen.
- Navn og plassnummer på laboratoriet.
- Navn på labpartner.
- Gruppenummer.
- Gruppelærer.

Rapporten skal inneholde:

Hensikt Forklar *kort* hensikten og målet med øvelsen med dine egne ord.

Eksperimentelt Forklar *kort* den eksperimentelle delen med egne ord.

Resultater Oppsummer resultatene dine i tabeller som angir alle målte temperaturer og beregnede størrelser tilsvarende ??–6 og figurer der regresjon har blitt brukt samt dataene fra Tabell 5.

Angi den molare reaksjonsvarmen for nøytraliseringen av syre og base med standardfeil. Bruk korrekt antall gjeldende siffer.

Diskusjon

- Vurder resultatene dine.
- Hva er grunnen til eventuelle avvik fra teoriene brukt i prelaben?
- Skjedde det endringer eller feil under forsøket som kan ha påvirket resultatet?
- Hvis det hadde blitt tilsatt mer enn 50 mL syre, hvordan ville det påvirket sluttemperaturen?
- Hvor for synker temperaturen i kalorimeteret over tid? Synker den raskere eller langsommere med tiden?
- Hvilken effekt har kalorimeterets varmekapasitet på målingene som ble gjort?