

## Kalorimetrie – stanovení spalného tepla a výhřevnosti tuhých paliv

### Úvod:

Stanovení spalného tepla a výhřevnosti má zásadní význam pro zhodnocení efektivity spotřeby paliv (jejich optimálního využití).

Spalné teplo při stálém objemu  $\Delta h_{Vspal}$  [kJ kg<sup>-1</sup>] je teplo uvolněné dokonalým spálením 1 kg tuhého nebo kapalného paliva při úplné kondenzaci vodních par uvolněných z vlhkosti obsažené v 1 kg paliva a vodních par vzniklých spalováním vodíku vázaného v hořlavině obsažené v 1 kg paliva. Spalné teplo je základním kritériem hodnocení kvality paliv.

Výhřevnost  $\Delta h_{výhř.}$  [kJ kg<sup>-1</sup>] je spalné teplo zmenšené o výparné teplo vody o hmotnosti  $m_v$  obsažené v palivu jako jeho vlhkost a vody vzniklé spalováním vodíku chemicky vázaného v hořlavině paliva o hmotnosti 1 kg [kg vody kg<sup>-1</sup> paliva] při standardní teplotě (25 °C):

$$\Delta h_{výhř} = \Delta h_{Vspal} - m_v \Delta h_{výp}^{25} = \Delta h_{Vspal} - m_v \cdot 2440 \text{ kJ kg}^{-1} \quad (1)$$

Výhřevnost má význam pro praktické hodnocení paliv, protože při topení a výrobě energetické páry nemůže kondenzovat vodní pára ze spalin. Obsahují-li spaliny větší množství vodní páry, podílí se pára svou malou hustotou významně na vzniku komínového tahu potřebného k přívodu vzduchu do topeniště.

### Úkol:

- 1) Stanovit efektivní tepelnou kapacitu  $\varepsilon$  kalorimetru,
- 2) stanovit spalné teplo a výhřevnost tuhého paliva,
- 3) osvojit si zacházení s tlakovou aparaturou.

### Teoretický úvod:

Teplo  $Q$  vzniklé spalováním paliva se předává náplni kalorimetru (vodě, kalorimetrické nádobě, teploměru a míchadlu do ní ponořeným), malá část tepla se vyměňuje s okolím a dodává se třením lopatek míchadla ve vodě. Teplo vzniklé spalováním se musí na tyto jevy korigovat.

Teplo vzniklé spalováním se projeví přírůstkem teploty  $\Delta t$  vypočteným z teplot odečtených na teploměru. Tento přírůstek teplot se koriguje na výše uvedenou výměnu tepla s okolím korekcí  $\Delta t_{ex}$  na korigovaný teplotní rozdíl  $\Theta$  podle rovnice

$$\Theta = \Delta t - \Delta t_{ex} \quad (2)$$

Protože náplň kalorimetru je různorodá, zavádí se pro výpočet spalného tepla pomocná veličina efektivní tepelná kapacita  $\varepsilon$  kalorimetru

[kJ K<sup>-1</sup>] definovaná jako teplo potřebné ke zvýšení teploty náplně kalorimetru o 1 K.

Spalné teplo za konstantního objemu pak vypočteme z rovnice

$$\Delta h_{Vspal} = \frac{\varepsilon \Theta - Q_{kor}}{m_p} \quad (3)$$

ve které je

$$Q_{kor} = Q_{cel} + Q_{ign} + Q_N + Q_S \quad (4)$$

kde  $Q_{kor}$  je korekce na průvodní tepelné jevy, zahrnující

$Q_{cel} = m_{cel} \cdot \Delta h_{Vcel} = m_{cel} \cdot 17,5$  kJ /g - korekci na spálení papírového obalu hořlaviny (cigaretový papírek) a bavlněnou nit (celuloza), kterou je papírek svázán,

$Q_{ign} = m_{ign} \cdot \Delta h_{Vign} = m_{ign} \cdot 6,67$  kJ /g - korekci na spálení hmotnosti  $m_{ign}$ [g] zapalovacího drátku o spalném teple  $\Delta h_{ign} = 6,67$  kJ/g , kterým se palivo zapaluje,

$Q_N = 6,0$  J / (ml 0,1 M roztoku HNO<sub>3</sub>) zjištěného titrací výplachu kapalného obsahu tlakové spalovací nádoby - korekce na vznik kyseliny dusičné (hydratační a zřed'ovací teplo), ze zbytku vzduchu v bombě a dusíku vázaného v palivu,

$Q_S = 30,2$  J / (ml 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zjištěné titrací výplachu kapalného obsahu tlakové spalovací nádoby - korekce na vznik kyseliny sírové (teplo oxidace oxidu siřičitého, hydratační a zřed'ovací teplo), pokud palivo obsahuje vázanou síru.

Efektivní tepelnou kapacitu kalorimetru  $\varepsilon$  stanovíme spálením zvážené hmotnosti  $m_{BA}$  kalorimetrického standardu - kyseliny benzoové - BA (benzoic acid) o certifikovaném spalném teple za stálého objemu uvedeném na obalu láhve, např.  $\Delta h_{VBA} = 26,423$  kJ /g. Při vypočteném korigovaném teplotním rozdílu  $\Theta$  (výpočet uveden níže) je podle upravené rov.(3)

$$\varepsilon = \frac{m_{BA} \Delta h_{VBA} + Q_{cel} + Q_{ign} + Q_N}{\Theta} \quad (5)$$

Stanovení zjednodušíme zhotovením tabletky kys. benzoové, do které zalisujeme zvážený zapalovací drátek. Protože nepoužijeme papír na její zabalení a nit na převázání, je  $Q_{cel} = 0$ . Propláchneme-li spalovací nádobu dvakrát kyslíkem za tlaku 3 MPa (třicetinásobek atmosférického tlaku) , sníží se koncentrace dusíku ve spalovací nádobě devětsetkrát, takže jeho objemová koncentrace klesne po 0,08 %. Pak můžeme korekci na teplo způsobené přítomností dusíku zanedbat a rovnice (5) se zjednoduší na tvar

$$\varepsilon = \frac{m_{BA} \Delta h_{VBA} + Q_{ign}}{\Theta} \quad (6)$$

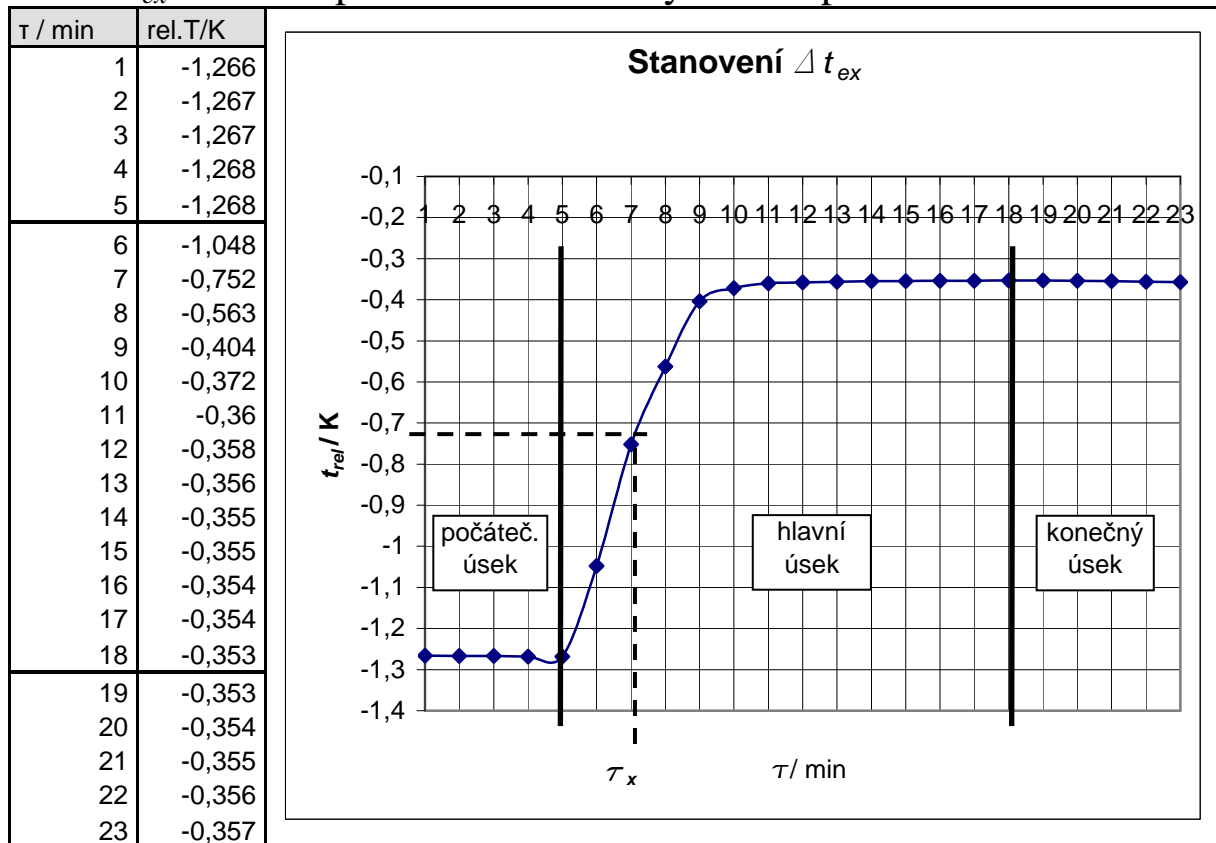
Korigovaný teplotní rozdíl  $\Theta$  vypočteme z průběhu teplot při spalování znázorněných na grafu podle rovnice

$$\Theta = t_f - t_i - \Delta t_{ex}; \quad (7)$$

kde  $t_f / \text{K}$  ( $= t_n$ ) je teplota na konci hlavní periody - úseku (finální – konečná – index  $f$ ),

$t_i / \text{K}$  ( $= t_0$ ) je teplota na počátku hlavní periody - úseku – v okamžiku zapálení (počáteční – iniciální – index  $i$ ),

$\Delta t_{ex} / \text{K}$  teplotní korekce na výměnu tepla s okolím.



Podle grafu a tabulky, podle které byl nakreslen, trvala počáteční perioda 5 min, hlavní 13 min a konečná 5 min.

Teplotní korekci na výměnu tepla s okolím  $\Delta t_{ex}$  můžeme vypočítat dvěma metodami:

1) *metodou Regnault-Pfaundlerovou* (spolehlivější) podle rovnice

$$\Delta t_{ex} = (\tau_f - \tau_i) \cdot \left[ g_f + \frac{g_i - g_f}{n \cdot (t_{mf} - t_{mi})} \cdot \left( n \cdot t_{mf} - \frac{t_0 + t_n}{2} - \sum_{k=1}^{k=n-1} t_k \right) \right] \quad (8)$$

ve které je  $\tau_f / \text{min}$  čas na konci hlavní periody (úseku), v uvedeném případě 18 min,

$\tau_i$  / min čas na počátku hlavní periody (v okamžiku zapálení),  
v uvedeném případě 5 min,

$g_i$  / K min<sup>-1</sup> rychlost změny teploty v počáteční periodě,  
v uvedeném případě

$$g_i = \frac{t_5 - t_1}{\tau_5} = \frac{[-1,268 - (-1,266)] \text{ K}}{5 \text{ min}} = -0,0004 \text{ K min}^{-1}$$

(teplota změřená na konci 0. minuty byla poslední teplotou, při které již byla pozorována přijatelně pravidelná změna teploty),

$g_f$  / K min<sup>-1</sup> rychlost změny teploty v konečném úseku,  
v uvedeném případě

$$g_f = \frac{t_{23} - t_{18}}{\tau_{23} - \tau_{18}} = \frac{[-0,357 - (-0,353)] \text{ K}}{(23 - 18) \text{ min}} = -0,0008 \text{ K min}^{-1}$$

$n$  / 1 počet jednominutových intervalů v hlavní periodě,  
tj.13,

$$t_{mf} / ^\circ\text{C} \text{ průměrná teplota v konečné periodě}$$

$$t_{mf} = \frac{-(0,353 + 0,354 + 0,355 + 0,356 + 0,357) \text{ K}}{5} = -0,355 \text{ K}$$

a podobně  $t_{mi}$  / °C průměrná teplota v počáteční periodě

$$t_{mi} = \frac{-(1,266 + 1,267 + 1,267 + 1,268 + 1,268) \text{ K}}{5} = -1,2672 \text{ K}$$

$(t_0 = t_i)$  / K teplota na začátku hlavní periody v okamžiku zapálení, tj. -1,268 K,

$(t_n = t_f = t_{18})$  / K teplota na konci hlavní periody, tj.- 0,353 K,

$\sum_{k=1}^{n-1} t_k$  / K součet teplot počínaje teplotou odečtenou 1 min po

zapálení vzorku paliva, tj.  $t_1 = t_6 = -1,048 \text{ K}$  a konče teplotou  $t_{n-1} = t_{17} = -0,354 \text{ K}$  odečtenou 1 min před dosažením konečné teploty  $t_n = t_f = t_{18}$ .  
Součet teplot má pak hodnotu - 5,631 K.

Dosazením do rov.(8) dostaneme

$$\Delta t_{ex} = (18 - 5) \text{ min} \cdot \left[ -0,0008 \text{ K min}^{-1} + \frac{(-0,0004 + 0,0008) \text{ K min}^{-1}}{13 \cdot (-0,355 + 1,2672) \text{ K}} \cdot \left( 13 \cdot (-0,355) \text{ K} - \frac{(-1,268 - 0,353) \text{ K}}{2} - 5,631 \text{ K} \right) \right] = -0,0109 \text{ K}$$

2) metodou Dickinsonovou - grafickou (jednodušší) podle rovnice

$$\Delta t_{ex} = g_i (\tau_x - \tau_i) + g_f (\tau_f - \tau_x) \quad (9)$$

kde čas  $\tau_x$  přísluší teplotě  $t_x = t_i + 0,6 ( t_f - t_i )$ . Ve shora uvedeném příkladu je  $t_x = - 1,268 \text{ K} + 0,6 ( - 0,353 + 1,268 ) \text{ K} = - 0,719 \text{ K}$  a jí příslušná doba odečtená z grafu nebo vypočtená lineární interpolací podle uvedené tabulky je  $\tau_x = 7,175 \text{ min}$ . Dosadíme-li ji do rov.(9) dostaneme:  
 $\Delta t_{ex} = - 0,000 4 \text{ K min}^{-1} \cdot (7,175 - 5) \text{ min} - 0,000 8 \text{ K min}^{-1} \cdot (18 - 7,175) \text{ min} = - 0,009 53 \text{ K}$ .

Hodnoty korigovaných teplotních rozdílů jsou pak podle rov.(7)

1) podle metody Regnault- Pfaundlerovy

$$\Theta = t_f - t_i - \Delta t_{ex} = - 0,353 \text{ K} - ( - 1,268 \text{ K} ) + 0,010 9 \text{ K} = 0,926 \text{ K}$$

2) podle metody Dickinsonovy

$$\Theta = - 0,353 \text{ K} - ( - 1,268 \text{ K} ) + 0,0095 \text{ K} = 0,925 \text{ K}$$

### ***Sestava aparatury:***

Kalorimetrická aparatura se skládá z ovládacího stolku připojeného na síť, se zabudovaným optickým (žárovíčkami) a akustickým signalizačním zařízením jedominutových měřicích intervalů, se zapuštěným temperančním pláštěm plněným vodou a osazeným teploměrem. Do pláště se centricky vkládá kalorimetrická nádoba s vodní náplní, do které se ponořuje spalovací tlaková nádoba se vzorkem paliva, teploměr a míchadlo. Temperanční plášť se uzavírá dvoudílným plastovým víkem s otvory pro teploměr a hřídel míchadla.

Dalšími součástmi aparatury je lis na tablety paliva, konstrukčně upravený na zalisování zapalovacího drátku, tlaková láhev s redukčním ventilem na kyslík a spojovací kapilára se šroubeními k připojení na redukční ventil a tlakovou spalovací nádobu.

K výbavě patří též kupecká váha pro vážení kalorimetrické nádoby s vodní náplní a se spalovací tlakovou nádobou se vzorkem paliva a analytická váha k vážení vzorku paliva a zapalovacího drátku.

### ***Postup při měření:***

Vodní plášť kalorimetru naplníme vodou temperovanou při teplotě laboratoře, nejlépe den předem. Na vloženém teploměru kontrolujeme ustálenou teplotu. Den předem připravíme do plastové nádoby temperovanou vodu, aspoň 3 l, pro vodní náplň kalorimetrické nádoby.

Na analytických vahách zvážíme zapalovací drátek a uděláme na něm uprostřed dvojistou smyčku ovinutím kolem pěticentimetrového hřebíku. Smyčka zabezpečí zapálení vzorku paliva tím, že se v ní nahromadí teplo. Bez smyčky hrozí nebezpečí, že se zapalovací drát přepálí jinde než ve vzorku paliva a nezapálí je.

Vyjmeme komolý kuželík ze dna tabletovací formy lisu na tablety, na horní podstavu položíme smyčku zapalovacího drátu a jeho volné konce

vložíme do drážek na plášti. Komolý kuželík vložíme do otvoru v podstavci tabletovací formy menší podstavou se smyčkou zapalovacího drátku nahoru a tak, abychom mohli přečnívající konce zapalovacího drátku vložit do drážek v podstavci formy na tablety. Takto připravenou tabletovací formu zasuneme asi do poloviny hloubky spodních drážek třmenu lisu, abychom měli snadný přístup k plnicímu otvoru formy.

Odvážíme na předvážkách asi 1 g certifikované kyseliny benzoové (kalorimetrický standard) při stanovení efektivní tepelné kapacity kalorimetru nebo vhodné množství práškového paliva při stanovení spalného tepla a nasypeme je do otvoru tabletovací formy. Formu uzavřeme pohyblivým kolíkem, mírně jej zatlačíme do otvoru a otáčením šroubu lisu až na doraz a pak mírným tlakem vylisujeme tabletku. Pak vytočíme šroub lisu zpět, vysuneme tabletovací formu z drážek, zasuneme ji do výše položených drážek a otáčením šroubu lisu vytlačíme kolíkem komolý kuželík s tabletkou z formy na podstavu lisu. Po vytlačení tabletky nadzvedneme prsty kolík, abychom při vysunování tabletovací formy nepoškodili tabletku a formu vysuneme z drážek.

Na analytických váhách zvážíme prázdnou lodičku, pak lodičku s tabletkou vzorku a vypočteme hmotnost tabletky se zapalovacím drátkem.

Z tlakové spalovací nádoby (bomby) vyjmeme hlavu s držáky zapalovacích elektrod a uložíme ji do stojánku, který usnadňuje připojení zapalovacích drátků s tabletkou vzorku. Vysuneme trubičkovou objímku na jedné elektrodě a zapalovací drátek vložíme do výřezu v elektrodě. Pak vysunutou objímku posuneme dolů, přičemž jejími výřezy musí procházet volný konec zapalovacího drátku. Po spuštění objímky na doraz jí **mírně** pootočíme. **Při nadměrném pootočení hrozí nebezpečí přetržení drátku a nezapálení vzorku.** Tím zajistíme bezpečný kontakt elektrody se zapalovacím drátkem. Stejným postupem připevníme druhý volný konec zapalovacího drátku na druhou elektrodu.

Do tlakové spalovací nádoby odpipetujeme 1 ml destilované vody, abychom zaručili kondenzaci veškeré vody obsažené v palivu a vzniklé spálením. Jinak by stanovení spalného tepla bylo nesprávné, protože část popisované vody by zůstala nezkondenzovaná, její syté páry by zaplnily vnitřní objem spalovací nádoby a o jejich výparné teplo by bylo spalné teplo nižší. Hlavici bomby se vzorkem a kruhovým těsněním vyjmeme ze stojánku a vložíme do bomby. Bombu postavíme do výřezů utahovacího podstavce na stolku kalorimetru, na těsnění položíme kovový přítlačný prsteneč vydutým obvodem na těsnění, zašroubujeme uzavírací hlavu a pevně ji dotáhneme. Odšroubujeme zátku plnicího otvoru pro kyslík,

zkontrolujeme stav těsnění na jeho dně a opatrně do něj zašroubujeme zátku s přívodní kapilárou pro kyslík a ručně ji pevně utáhneme.. ***Dbáme na centrické zašroubování, abychom nepoškodili závity.*** Neměníme tvar přívodní kapiláry, abychom neporučili její těsnost v připojení na redukční ventil tlakové láhve na kyslík. Přesvědčíme se o uzavření vypouštěcího ventilu na kalorimetrické bombě, který se musí volně otáčet.

Na redukčním ventilu tlakové láhve na kyslík zkontrolujeme nulový přetlak. Při něm musí být hlavice ovládacího šroubu vytočena úplně doleva (proti směru hodinových ruček) tak, aby se jí dalo volně otáčet a manometr musí ukazovat nulový přetlak.. Také se přesvědčíme o uzavření jehlového výpustního ventilu otočením ovládací hlavice doprava (ve směru hodinových ruček) na doraz.

Otevřeme vypouštěcí ventil tlakové láhve na kyslík otočením o 1 otáčku doleva. Manometr přitom ukáže přetlak kyslíku, který musí být větší než plnicí tlak kalorimetrické bomby (3 MPa). Otáčením ovládací hlavice redukčního ventilu doprava (ve směru hodinových ruček) zvyšujeme plnicí přetlak až na předepsanou hodnotu 3 MPa. Pak pozvolna otevřeme vypouštěcí jehlový ventil otáčením doleva (protisměru hodinových ruček). Nastane plnění kalorimetrické nádoby kyslíkem, které se projeví sykotem. Po naplnění kalorimetrické nádoby (sykot ustane) zavřeme vypouštěcí ventil na redukčním ventilu a otevíráme pozvolna vypouštěcí ventil na kalorimetrické bombě otáčením (zašroubováváním) vroubkované ovládací matice doprava (ve směru hodinových ruček). Tím vypustíme kyslík s převážnou většinou původního vzduchu a snížíme původní obsah dusíku v náplni na 1/30. Opakovaným propláchnutím kyslíkem snížíme obsah dusíku až na 1/900 a nemusíme korigovat výpočet efektivní tepelné kapacity kalorimetru na tvorbu kyseliny dusičné. Po třetím naplnění kalorimetrické bomby je bomba připravená k měření. Odšroubujeme plnicí kapiláru a plnicí otvor na kalorimetrické bombě uzavřeme zašroubováním jeho zátky.

Kalorimetrickou nádobu naplníme asi 2,8 l temperované vody (z kanystru uloženém poblíž kalorimetru), která by měla mít teplotu asi o 1 K nižší než je teplota temperačního pláště. Při předpokládaném vzestupu teploty během měření asi o 2 K se tímto postupem minimalizují korekce na výměnu tepla s okolím.

Zároveň ručním míchadlem promícháme vodu v temperačním plášti.

Kalorimetrickou bombu uchopíme za zátku plnicího otvoru a centricky uložíme do kalorimetrické nádoby naplněné vodou. Správné uložení usnadňuje prolis na dně kalorimetrické nádoby. Kalorimetrickou

nádobu doplníme vodou tak, aby dosahovala po spodní okraj zapalovacích elektrod po vyšroubování vypouštěcího ventilu nesoucího jednu z elektrod do nejhořejší polohy. Při plnění kalorimetrické nádoby nesmí být stěny nad hladinou vody potřísněny vodou. Z ponořené kalorimetrické bomby nesmí unikat kyslík. Dochází-li k úniku, musí se kyslík vypustit, těsnění hlavy prohlédnout, případně vyčistit nebo poškozené vyměnit.

Kalorimetrickou nádobu s vodou a kalorimetrickou bombou uchopíme prsty za prstové úchyty na její vnitřní stěně, postavíme na váhu a zvážíme. Hmotnost zapíšeme a dodržujeme ji při všech měřeních při stanovení spalného tepla. Je zárukou dodržení efektivní tepelné kapacity kalorimetru při všech měřeních.

Zváženou kalorimetrickou nádobu s bombou uchopíme popsáním způsobem a uložíme centricky na izolační a zároveň distanční podložky usnadňující centrické uložení. Nádobu postavíme tak aby její výřez usnadňoval přístup zapalovacích káblíků. Hlavice káblíků nasuneme na zapalovací elektrody. Do vodní náplně spustíme míchadlo. Držíme je za spodek konzolky nesoucí elektromotorek, uvolníme stavěcí šroub na konzolce, pootočením doprava se dostane stavěcí šroub do drážky na stojanové tyči, která vede míchadlo tak, aby se nedotýkalo stěn kalorimetrické nádoby, ani bomby. Míchadlo spustíme na doraz do vodní náplně. Do vodní náplně ponoříme rovněž na doraz i relativní teploměr po sklopení páčky aretační páčky do spodní polohy. Vzájemnou polohu hřídele míchadla a pláště teploměru zvolíme tak, aby byly na myšlené čáře průměru. Kalorimetr pak uzavřeme dvoudílným plastovým víkem s výřezy - větším pro míchadlo, menším pro teploměr- tak, aby oba díly těsně dosedly. Dosednutí usnadní neutažený stavěcí šroub na konzolce míchadla umožňující změny polohy. Po těsném usazení víka jej utáhneme. Ovládací panel a relativní teploměr připojíme k síti.

Vypínačem do polohy „1“ na skříňce digitálního relativního teploměru jej uvedeme do chodu. Zapnutí se projeví buď čtyřmístným údajem teploty nebo číslicí -1, je-li stupnice nastavena na teplotu nižší než -1,9. Pak musíme ovládacím knoflíkem točit doprava (ve směru hodinových ruček), až se objeví čtyřmístná záporná číslice. Objeví-li se na displeji hodnota 1, je stupnice nastavena na teplotu vyšší než 1,9 a musíme otáčet knoflíkem doleva (proti směru hodinových ruček), až se objeví čtyřmístné kladné číslo. Protože předpokládáme vzrůst teploty asi o 2 K, doporučuje se nastavit výchozí teplotu, vzhledem k možnosti jejího poklesu v počátečním úseku měření, na hodnotu asi -1,7. Teploměr neměří mimo rozmezí relativních teplot -1,9 až 1,9 ve stupnici Celsiově..



Měřicí panel zapojíme tlačítkem označeným symbolem střídavého napětí a dalším tlačítkem označeným písmenem M uvedeme do chodu míchadlo a současně časomíru realizovanou řadou devíti bílých žároveček rozsvěčujících se v 6-sekundových intervalech. Poslední žárovka je červená a signalizuje uplynutí jednominutového měřicího intervalu, po kterém se má odečítat teplota. Současně se rozsvítí na panelu okénko s nápisem „odečet“. Aby se zamezilo přehlédnutí odečtu teploty, doporučuje se zapnout tlačítkem označeným klaksonem zvukovou signalizaci. Zapnutí signalizace je indikováno rozsvícením žárovky.

**Během měření, zejména při zapálení a těsně po něm, se nesmíme naklánět nad kalorimetr!!!**

Zjistíme-li, že teplota se během měření již málo mění a lineárně (změna by neměla být větší než 0,001K/min), můžeme zahájit vlastní měření v počátečním - iniciálním úseku (periodě), která má trvat 5 min. Delší doba je zbytečná. Po uplynutí 5 minut stiskneme na ovládacím panelu tlačítko pro zapálení vzorku označené symbolem blesku. Po stisknutí se krátce rozsvítí signální červená žárovka a zhasne. Zhasnutí signalizuje zapálení. Následuje hlavní úsek, začínající počáteční - iniciální teplotou (index i) a končící dosažením konečné - finální teploty (index f), po které by se měla měnit teplota ustálenou rychlostí (ne větší než 0,001 K/min) v konečném - finálním úseku trvajícím 5 min. Při volbě optimální teploty náplně kalorimetru by měla teplota v počátečním úseku stoupat, v konečném klesat. Teploty ve všech úsecích zapisujeme po uplynutí každého minutového intervalu a použijeme je k výpočtu efektivní tepelné kapacity kalorimetru a pak také spalného tepla vzorku tuhého paliva.

Po uplynutí konečného úseku měření vypneme teploměr a na panelu kalorimetru signalizaci, míchání a připojení k síti příslušnými tlačítky, sejmemé víko kalorimetru, vysuneme teploměr nahoru na doraz, zajistíme jeho polohu zvednutím aretační páčky a otočíme jej do polohy nad molitanovou podložku na plášti kalorimetru. Totéž uděláme s míchadlem. Povolíme stavěcí šroub, zvedneme míchadlo svisle nahoru až na doraz a otočíme konzolku v kolmé drážce asi o 90°. Jeho polohu zajistíme utažením stavěcího šroubu. Odpojíme káblíky od zapalovacích elektrod, za prstové úchyty vyjmeme nádobu kalorimetru a postavíme ji na stolec. Kalorimetrickou bombu uchopíme za zátku plnicího otvoru pro kyslík, naklopením vylijeme vodu z víka bomby a bombu postavíme na utěrku. Další utěrkou ji utřeme dosucha, vložíme do zářezů utahovacího podstavce, zašroubováním výpustního ventilu (otáčením rýhované hlavice doprava ve směru hodinových ruček) zrušíme přetlak kyslíku v bombě,

odšroubujeme hlavici a vyjmeme víko se zapalovacími elektrodami. Prohlédneme obsah, zda byl vzorek dokonale spálen. Ze zapalovacích elektrod odstraníme zbytky nespáleného zapalovacího drátku a zvážíme je na analytických vahách ke stanovení příslušné korekce a elektrody očistíme. Počítáme-li s korekcí na dusík a síru, musíme vnitřek spalovací nádoby i její víko kvantitativně vypláchnout a opláchnou pro odměrné stanovení kyseliny dusičné a sírové a výpočet příslušných korekcí. V jiných případech jen obě součásti vypláchneme, otřeme dosucha a připravíme pro další měření již popsáním postupem.

Protože se voda v kalorimetrické nádobě po každém stanovení ohřeje, což může způsobit problémy při vyhodnocování měření velkými korekcemi na výměnu tepla, vyměňujeme při opakovaných měřeních část vody v kalorimetrické nádobě za chladnější tak, aby její teplota byla , jak již uvedeno, asi o 1 K nižší než teplota vody v izolačním plášti.

### ***Vyhodnocení:***

Pro stanovení efektivní tepelné kapacity kalorimetru bylo spáleno 0,5087 g certifikované kyseliny benzoové o spalném teple 26,423 kJ g<sup>-1</sup> a 0,0042 g zapalovacího drátku (0,0056 g před spálením - 0,0014 g nespáleného zbytku) o spalném teple 6,67 kJ g<sup>-1</sup>. Postupem uvedeným v teoretické části byl vypočten korigovaný teplotní rozdíl  $\Theta = 0,924$  K. Efektivní tepelná kapacita byla vypočtena podle rov. (6):

$$\varepsilon = \frac{0,5087 \text{ g} \cdot 26,423 \text{ kJ g}^{-1} + 0,0042 \text{ g} \cdot 6,67 \text{ kJ g}^{-1}}{0,924 \text{ K}} = 14,58 \text{ kJ K}^{-1}$$

Podobným postupem jako při stanovení efektivní tepelné kapacity kalorimetru bylo stanoveno spalné teplo naftalenu spálením 0,9862 g vzorku a 0,0015 g zapalovacího drátku. Shora uvedeným postupem byl vypočten korigovaný teplotní rozdíl 2,713 K. Podle rov.(3) je spalné teplo

$$\Delta h_{Vspal} = \frac{14,58 \text{ kJ K}^{-1} \cdot 2,713 \text{ K} - 0,0015 \text{ g} \cdot 6,67 \text{ kJ g}^{-1}}{0,9862 \text{ g}} = 40,1 \text{ kJ g}^{-1}$$

Výhřevnost naftalenu vypočteme dosazením do rov.(1) po výpočtu hmotnosti vody obsažené ve vzorku

$$m_v = 0,9862 \text{ g} \cdot \frac{4 \cdot 18,015}{128,17} = 0,5545 \text{ g vody}$$

$$\Delta h_{výhř.} = 40,1 \text{ kJ g}^{-1} - 0,5545 \text{ g} \cdot 2,440 \text{ kJ g}^{-1} = 38,7 \text{ kJ g}^{-1}$$

### ***Diskuse výsledků:***

Stanovené spalné teplo je v dobré shodě s hodnotou uváděnou v tabulkách (40,2 kJ/g).

**Kontrolní otázky:**

- 1) Definujte spalné teplo a výhřevnost. Jakou mají jednotku?
- 2) Jaký praktický význam má výhřevnost?
- 3) Proč je třeba korigovat teplotní rozdíl změřený na kalorimetru po zapálení vzorku paliva?
- 4) Proč byla zavedena veličina efektivní tepelná kapacita kalorimetru?
- 5) Jak se uplatňuje efektivní tepelná kapacita kalorimetru při výpočtu spalného tepla?
- 6) Které korekce je třeba uplatňovat při výpočtu spalného tepla?
- 7) Jak stanovíme efektivní tepelnou kapacitu kalorimetru?
- 8) Jak lze vyloučit korekci na spálení dusíku při stanovení efektivní tepelné kapacity kalorimetru?
- 9) Vysvětlete význam symbolů v Regnault-Pfaundlerově rovnici podle náčrtku průběhu teplot.
- 10) Vysvětlete podle náčrtku a s použitím rovnice uvedené v návodu Dickinsonovu metodu výpočtu teplotní korekce.
- 11) Jaká bezpečnostní opatření musíte dodržovat při práci s kalorimetrem na tuhá paliva?
- 12) Proč musíme dávat do kalorimetrické bomby předepsané množství vody? Vypočtete její minimální hmotnost pro vnitřní objem 300 ml.
- 13) Proč musíme dodržovat konstantní hmotnost vnitřní kalorimetrické nádoby s bombou a vodou?
- 14) Jak se nazývají časové úseky měření teplot na kalorimetru?