

Министерство образования и науки Российской Федерации
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Термохимия

Методическое пособие

Томск 2004

УДК 541.1

Термохимия. Методические указания. В. А. Колпаков. Изд. 2-е, испр. —
Томск: изд. ТПУ, 2004. 24 с.

В методическом пособии кратко изложены основные понятия термохимии.

Пособие является руководством к практическим работам по определению теплот растворения солей и других тепловых эффектов реакций в растворах для студентов химических и химико-технологических специальностей. Пособие также может быть полезным для преподавателей физической химии в техникумах и нехимических вузах.

Методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию методическим семинаром кафедры физической и аналитической химии 18 мая 2004 г.

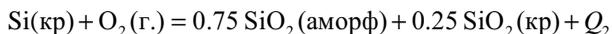
Зав. кафедрой

А. А. Бакибаев

ВВЕДЕНИЕ

Термохимия — это раздел химической термодинамики, в котором изучаются тепловые явления, сопровождающие различные физико-химические процессы (химические реакции, фазовые переходы и др.). При химических превращениях происходит изменение внутренней энергии системы, обусловленное тем, что внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии исходных веществ. Изучение этих изменений имеет большое значение для термодинамических и технологических расчетов и, кроме того, является одним из путей изучения энергии отдельных химических связей в молекуле и количественной оценки прочности этих связей. Термохимия, как и термодинамика в целом, оперирует только с веществом, т. е. с макроскопическими объектами, а не с индивидуальными частицами, их ассоциатами, ионами и т. д. Изменение внутренней энергии в различных процессах происходит путем поглощения или выделения теплоты и совершения работы. *Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты (кДж), которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственным видом работы является работа расширения, а температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы.**

Тепловой эффект реакции определяется не только природой реагирующих веществ, но и их агрегатным состоянием. Кроме того, первостепенную роль приобретает полнота проведения реакции. Поэтому в термохимии при написании химических уравнений принято включать тепловой эффект и указывать агрегатное состояние реагентов через символы (г), (ж), (т) или (к) означающие газообразное, жидкое и твердое или кристаллическое состояния. Такая запись называется термохимическим уравнением. Термохимические уравнения отличаются от обычных уравнений химических реакций указанием всех тех параметров от которых зависит тепловой эффект реакции. Например,



В основе термохимии лежит следующий закон: *тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы*, открытый и экспериментально проверенный Г. И. Гессом в 1840 году. Этот закон непосредственно следует из первого начала термодинамики

$$dU = \delta Q - dA_{\text{мех}} \pm \sum dA_{\text{немех}}, \quad (1)$$

**Для термохимических целей необходимо и достаточно, чтобы температуры исходных веществ и продуктов были одинаковы, независимо от промежуточных значений при протекании процесса. Например, при определении теплот сгорания в калориметрической бомбе, температура системы значительно повышается в процессе сгорания, но в конце опыта становится близкой к исходной.*

где dU — полный дифференциал внутренней энергии системы; $dA_{\text{мех}} = p dV$ — работа расширения; $dA_{\text{немех}}$ — другие виды работ (σds — работа по созданию новой поверхности, φde — работа электрических сил, $\sum \mu_i dn_i$ — работа химических сил и др.).

При постоянном объеме и отсутствии всех видов немеханических работ из этого уравнения получаем

$$\Delta U = Q_V \Delta U = Q_V, \quad (2)$$

где индекс V — обозначает постоянство объема.

Для многих процессов удобно использовать не изохорные теплоты Q_V , а изобарные Q_p . Из уравнения первого начала термодинамики и определения энтальпии — ($H = U + pV$) вытекает, что при $p = \text{const}$ и при отсутствии других видов работ кроме работы расширения

$$\Delta H = Q_p. \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) следует, что для двух практически важных процессов — изобарного и изохорного — теплота процесса приобретает свойства функции состояния, т.е. она не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

Для химических реакций, протекающих с участием газообразных веществ ΔH и ΔU связаны соотношением

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT$$

где $\Delta \nu = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}}$ — изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания реакции.

Если реагенты представляют собой жидкие или твердые продукты, то различием между ΔH и ΔU можно пренебречь.

Сопоставление тепловых эффектов, которые можно определить при любой температуре и проведение термодинамических расчетов привело к необходимости введения понятия стандартного теплового эффекта. *За стандартный тепловой эффект принимают величину теплового эффекта при стандартном давлении $p^\circ = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (760 мм. рт. ст = 1 атм).*

Непосредственно измерить и собрать в таблицы тепловые эффекты всех бесчисленных реакций, с которыми приходится иметь дело в различных областях химии, является непосильной задачей. Закон Гесса позволяет находить тепловые эффекты любых реакций из сравнительно небольшого числа исходных данных. Такими данными являются теплоты образования и теплоты сгорания, значения которых для стандартных условий приведены в справочной литературе.

Теплотой образования называется тепловой эффект образования одного моля соединения из простых веществ. При этом, теплота образования простых веществ (N_2 , H_2 , O_2 и др.) принимается равной нулю. Простые вещества рассматриваются в том агрегатном состоянии и той модификации, в какой они

устойчивы при стандартных условиях. При расчетах тепловых эффектов по теплотам образования пользуются правилом, которое вытекает из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ*. В математической форме это правило записывается следующим образом:

$$\Delta_r H = \sum_{i(\text{прод})} \nu_i \Delta_f H_i - \sum_{i(\text{исх})} \nu_i \Delta_f H_i, \quad (4)$$

где $\Delta_r H$ — тепловой эффект реакции; $\sum_{i(\text{прод})} \nu_i \Delta_f H_i$ — сумма теплот образования

продуктов реакции; $\sum_{i(\text{исх})} \nu_i \Delta_f H_i$ — сумма теплот образования исходных веществ;

ν_i — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

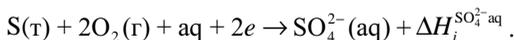
Зная тепловой эффект образования химического соединения в одном агрегатном состоянии, можно на основе закона Гесса вычислить тепловой эффект его образования в другом агрегатном состоянии:

$$\Delta_f H_{i,r} = \Delta_f H_{i,T} + \Delta_{\text{sub}} H_i = \Delta_f H_{i,j} + \Delta_{\text{vap}} H_i,$$

$$\Delta_f H_{i,j} = \Delta_f H_{i,T} + \Delta_{\text{fus}} H_i, \quad \Delta_{\text{sub}} H_i = \Delta_{\text{fus}} H_i + \Delta_{\text{vap}} H_i,$$

где $\Delta_{\text{sub}} H_i$, $\Delta_{\text{fus}} H_i$, $\Delta_{\text{vap}} H_i$ — теплоты возгонки, плавления и испарения, Дж/моль.

При термохимических расчетах реакций, протекающих в растворах, нужно учитывать тепловой эффект процесса растворения химического соединения в данном растворителе. Тепловой эффект образования химического соединения в растворе, диссоциирующего в нем на ионы, определяется по теплотам образования соответствующих ионов в растворе. Например, теплота образования иона SO_4^{2-} представляет тепловой эффект реакции



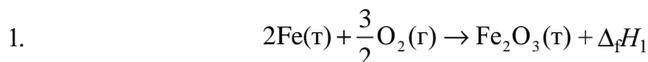
Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции окисления кислородом одного моля химического соединения с образованием высших оксидов, входящих в это соединение элементов или соединений этих оксидов. Теплоты сгорания, найденные из опыта и пересчитанные к стандартным условиям, приведены в справочниках.

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции:

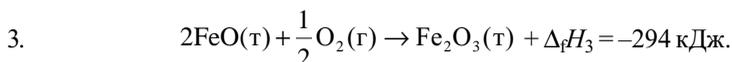
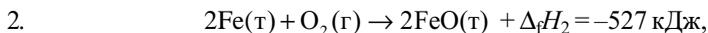
$$\Delta_r H = \sum (v_i \Delta_c H_i)_{\text{исх}} - \sum (v_i \Delta_c H_i)_{\text{пр}}. \quad (5)$$

С термохимическими уравнениями, если тепловые эффекты приведены в них при одних и тех же условиях, можно производить те же алгебраические действия, что и с обычными алгебраическими уравнениями. Этот прием полезен в тех случаях, когда соответствующий процесс не удается провести экспериментально, но имеются данные для всех реакций кроме одной. Это свойство термодинами-

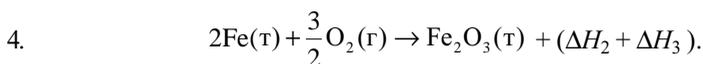
ческих уравнений также непосредственно вытекает из закона Гесса. В качестве примера приведем реакции окисления железа. Пусть тепловой эффект реакции



неизвестен, но известны тепловые эффекты реакций:



На основании этих данных можно вычислить тепловой эффект первой реакции. После алгебраического суммирования реакций (2) и (3) и сокращения одинаковых слагаемых получаем



Как видно, термодинамическое уравнение (4) совпадает с (1). Отсюда, в соответствии с законом Гесса, получаем

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -527 + (-294) = -821 \text{ кДж}.$$

Таким образом, на основании закона Гесса, можно сравнительно легко рассчитывать тепловые эффекты различных физико-химических процессов при стандартных условиях.

При расчете тепловых эффектов реакций при температурах, отличных от стандартной, используются теплоемкости. Теплоемкость является одной из важнейших характеристик индивидуального вещества. Теплоемкость веществ широко используется при проведении многих термодинамических расчетов (тепловых балансов, энтропии, химического равновесия и др.).

При физико-химических и термодинамических расчетах, как правило, пользуются молярными теплоемкостями. Различают истинную и среднюю теплоемкости. *Истинной молярной теплоемкостью называется отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:*

$$c = \frac{dQ}{dT}, \text{ где } c \text{ — молярная теплоемкость, Дж/(моль К)}.$$

Средней теплоемкостью \bar{c} в интервале температур от T_1 до T_2 называется отношение конечного количества теплоты, подведенной к одному молю вещества, к разности температур $T_2 - T_1$:

$$\bar{c} = \frac{Q}{T_2 - T_1}.$$

В зависимости от условий нагревания или охлаждения вещества различают

теплоемкость при постоянном объеме c_V и при постоянном давлении c_p . Учитывая, что $dQ_V = dU$ и $dQ_p = dH$ для истинной молярной теплоемкости при постоянном объеме и давлении получаем:

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; \quad c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p . \quad (6)$$

Если постоянство объема или давления указано, то для n моль получаем

$$dU = nc_V dT \quad \text{и} \quad dH = nc_p dT . \quad (7)$$

Проинтегрировав эти выражения, получаем:

$$Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} c_V dT , \quad (8)$$

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT . \quad (9)$$

В расчетах c_p определяют по опытным данным для c_V и наоборот. Для идеальных газов $c_p = c_V + R$.

Теплоемкость зависит от температуры. Для зависимости теплоемкости от температуры нет строгой теории, но развиты различные приближенные подходы и используют чисто эмпирическое описание. Для эмпирического описания температурной зависимости теплоемкости в области средних температур обычно применяются степенные полиномы:

$c_p = a + bT + cT^2$, $c_p = a + bT + c'T^{-2}$ и другие. Значение эмпирических коэффициентов a, b, c, c' подбираются по опытным данным. Эти степенные полиномы можно использовать только в том температурном интервале, для которого подобраны параметры a, b, c, c' .

Для нахождения зависимости теплового эффекта от температуры возьмем частную производную по температуре от теплового эффекта при постоянном давлении ΔH и от теплового эффекта при постоянном объеме ΔU :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p , \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \Delta c_V , \quad (11)$$

где $\Delta c_p, \Delta c_V$ — изменение молярной теплоемкости в результате протекания процесса при $p = const$ или $V = const$.

Уравнения (10), (11) называются уравнениями Кирхгофа. Из этих уравнений следует, что температурный коэффициент процесса, т. е. зависимость теплового

эффекта от температуры, равен изменению теплоемкости в результате протекания этого процесса.

Для химической реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ изменение теплоемкости определится как $\Delta c_p = cc_{p,C} + dc_{p,D} - ac_{p,A} - bc_{p,B}$ или $\Delta c_p = \sum (v_i c_{p,i})_{\text{пр}} - \sum (v_i c_{p,i})_{\text{исх}}$.

Для вычисления теплового эффекта процесса ΔH_2 при температуре T_2 нужно проинтегрировать уравнение Кирхгофа:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p \, dT \quad (12)$$

Аналогичное выражение получается для теплового эффекта процесса при постоянном объеме ΔU_2^* .

Для аналитического вычисления теплового эффекта по уравнению (12) нужно знать зависимость Δc_p от температуры. Приближенно считая

$$\Delta c_p = \text{const} \text{ получаем: } \Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta c_p (T_2 - T_1).$$

Более точные результаты получаются, если использовать в расчетах степенные полиномы. При этом для зависимости Δc_p от температуры получаем:

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (13)$$

или

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}.$$

Подставляя $\Delta c_p = f(T)$ в (12), получаем, например:

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}) \, dT = \\ &= \Delta H_1 + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b(T_2^2 - T_1^2) - \Delta c \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Теплота является объектом изучения в калориметрии. Термохимические данные получают путем калориметрических измерений. В принципе, большинство калориметрических измерений сводится к тому, что процесс, тепловой эффект которого должен быть измерен, проводят в специальном приборе – калориметре и наблюдают вызванное этим процессом изменение температуры ΔT .

В настоящее время в термохимии используют единую термодинамическую систему зна-ков, согласно которой положительным принимается то изменение

*При использовании уравнения (12) необходимо иметь в виду, что в температурном интервале от T_1 до T_2 не должно быть фазовых переходов веществ, участвующих в реакции.

энергии, которое отвечает ее увеличению в системе. Для эндотермических реакций $Q > 0$, а для экзотермических $Q < 0$.

Тепловой эффект процесса, изменение температуры, теплоемкости и массы веществ, связаны между собой уравнением теплового баланса

$$-Q_p = -\Delta H = (m_1c_1 + m_2c_2 + \dots + m_nc_n)\Delta T, \quad (15)$$

где m_i и c_i – масса и теплоемкость исследуемого вещества и частей калориметра, участвующих в теплообмене.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА. КАЛОРИМЕТР

Калориметром называется прибор, служащий для измерения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, а также для определения теплостойкостей.

Важнейшими частями калориметра являются: калориметрический сосуд, емкость с калориметрической жидкостью (часто в качестве калориметрической жидкости используется вода), в которой растворяется исследуемое вещество и защитная оболочка, уменьшающая тепловое взаимодействие калориметра с окружающей средой. Способы изолирования калориметра от теплового воздействия различны. В данном практикуме применяется калориметр с изотермической оболочкой. В крышке калориметра имеются отверстия, куда вставляется пробирка с исследуемым веществом и датчик температуры.

Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется тепло процесса, называется калориметрической системой.

Поглощение или выделение тепла в ходе изучаемого процесса приводит к изменению температуры. По изменению температуры, рассчитывают тепловые эффекты различных процессов или теплостойкости.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕЙСТВИТЕЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ОПЫТАХ

Общим и обязательным для всех работ в практикуме по термехимии является определение изменения температуры в ходе калориметрического опыта. В ходе калориметрических измерений, проводимых в изотермическом калориметре, происходит теплообмен с окружающей средой, следствием чего являются тепловые потери в окружающую среду. Поэтому разница между температурами начала и конца изучаемого процесса обычно отличается от изменения температуры процесса, определяемого в условиях исключаяющих тепловые потери. Определить действительное изменение температуры по данным, полученным в результате измерений в изотермическом калориметре, можно двумя способами — аналитическим и графическим.

В настоящем практикуме принят графический способ определения ΔT , как более простой, по надежности не уступающий аналитическому, и позволяющий с большой наглядностью судить об особенностях протекания исследуемого процесса.

ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕЙСТВИТЕЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Получение температурных данных

При определении действительного изменения температуры фиксируют температуру калориметрической жидкости в стакане, помещенном в подготовленный для работы калориметр, до тех пор, пока изменение температуры не станет одинаковым и незначительным или изменение температуры не будет наблюдаться (не менее 5 минут). Затем начинают термохимический опыт (например, растворение соли), не прерывая записи температуры. Это так называемый главный период. По окончании главного периода, когда изменение температуры снова станет равномерным, продолжают записывать температуру еще 5 минут, после чего опыт считают законченным. Перемешивание жидкости мешалкой облегчает быстрое достижение теплового равновесия в калориметре.

Обработка полученных данных

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура — время. Получающийся график имеет следующий вид.

Время, относящееся к участку AB , называется «начальным периодом», BC — «главным периодом», CD — «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры ΔT , проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов AB и CD . За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода — точку, которая первой ложится на прямую CD . Точки B и C проектируют на ось ординат, находят середину отрезка mn и проводят линию kp . Через точку g проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки AB и CD до пересечения с вертикалью в точках E и F . Отрезок EF соответствует изменению температуры ΔT в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

Крутизна линии BC зависит от

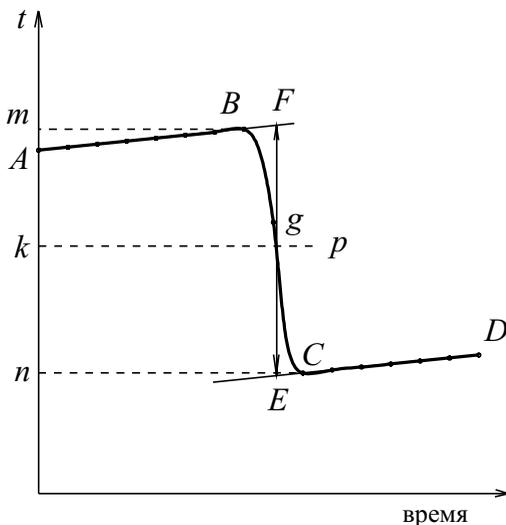


Рис. 1. График для определения действительного изменения температуры

характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой $ABCD$ можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов. Точность определения изменения температуры за счет теплового процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

РАБОТА № 1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ХОРОШО РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

Цель

Определить теплоту растворения неизвестной соли.

Задачи

- определить изменение температуры при растворении известной соли;
- определить интегральную теплоту растворения данной соли (по справочнику);
- рассчитать постоянную калориметра;
- определить ΔT при растворении неизвестной соли;
- рассчитать интегральную теплоту растворения неизвестной соли.

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:
 - центральный контроллер;
 - модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см³), термодатчиком и устройством для размещения навески соли в термостате.
2. Навеска соли с известной теплотой растворения (2 г) и навеска неизвестной соли (2 г).

Обоснование

При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению. Поэтому взаимодействие растворителя с растворяемым веществом при $p = const$ сопровождается изменением энтальпии

$$\Delta H = H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0) \quad (16)$$

где H — полная энтальпия образовавшегося раствора;

H_1^0 и H_2^0 — энтальпии одного моля растворителя и растворяемого вещества в чистом состоянии;

n_1 и n_2 — числа молей растворителя и растворенного вещества в растворе.

Полное изменение энтальпии при растворении n_2 молей вещества в n_1 молях растворителя, отнесенное к одному молю растворенного вещества, называется интегральной теплотой растворения и обозначается ΔH_m

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n_2} = \frac{H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0)}{n_2} \quad (17)$$

Индекс m — это численное значение концентрации раствора по моляльной шкале.

Интегральная теплота растворения зависит от температуры и концентрации. Например, при растворении одного моль $\text{CuCO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ в 8 моль воды поглощается 3.35 кДж теплоты, при растворении того же количества кристаллогидрата в 12 молях воды теплота растворения равна нулю, а при растворении в очень большом количестве воды выделяется 17.67 кДж теплоты. Поэтому при указании значения интегральной теплоты растворения должны также указываться температура и концентрация образующегося при растворении раствора.

Для твердых тел интегральная теплота растворения складывается из тепловых эффектов разрушения кристаллической решетки, сольватации и смешения

В связи с тем, что на разрушение кристаллической решетки теплота затрачивается, а процесс сольватации сопровождается выделением теплоты, знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным, в зависимости от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине. Величина теплоты смешения значительно меньше теплоты разрушения решетки и теплоты сольватации.

Большой интерес представляет первая теплота растворения — теплота выделяющаяся или поглощающаяся при растворении одного моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя.

Первая теплота растворения определяется расчетным методом. Интегральные теплоты растворения находятся экспериментально.

Исследование зависимости теплот растворения от концентрации позволяет получить много информации о строении растворов.

При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению, поэтому расчет теплоты растворения проводят на основе уравнения теплового баланса

$$-\Delta H = \Delta T \sum m_i c_i,$$

где m_i и c_i — масса и теплоемкость составных частей калориметра,

$$\text{или} \quad \Delta H = - \left[(m_1 + m_2)c + \sum_{i \geq 3}^n m_i c_i \right] \Delta T, \quad (18)$$

где m_1 и m_2 — масса воды и соли, соответственно, г;
 c — теплоемкость образующегося раствора, Дж $\text{г}^{-1} \text{K}^{-1}$,

Теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы. Так например, теплоемкости водных растворов ($m = 0.278$ моль/кг H_2O).

H_2SO_4 , KCl , KOH , NH_4Cl , NaCl равны соответственно 4,09; 4,06; 4,04; 4,08; 4,11; 4,09 Дж/(г К) [3] и незначительно отличаются от теплоемкости воды $c_p = 4.18$ Дж/(г К).

Поэтому теплоемкость раствора с достаточной точностью можно принять равной теплоемкости воды.

Точно определить теплоемкость составных частей калориметра не представляется возможным. Поэтому $\sum_{i=3}^n m_i c_i$ обозначают символом K , называемым постоянной калориметра и определяют его значение по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной теплотой растворения. Постоянная калориметра K — количество тепла, которое необходимо подвести к калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы поднять его температуру на 1 °С.

Уравнение теплового баланса запишется тогда:

$$\Delta H = -[(m_1 + m_2)c + K] \Delta T. \quad (19)$$

Отсюда

$$K = -\frac{\Delta H}{\Delta T} - (m_1 + m_2)c, \quad (20)$$

где $\Delta H = \Delta H_m n_2$ ΔH_m — интегральная теплота растворения соли, Дж моль⁻¹.

В качестве соли с известной теплотой растворения можно использовать KCl или NH_4Cl . Интегральные теплоты растворения солей даны в справочнике [3].

Так как при растворении неорганических солей, в случае образования разбавленного раствора, теплоемкость практически не изменяется, то теплота растворения будет мало зависеть от температуры.

Теплота растворения соли зависит от концентрации образующегося раствора. Поэтому необходимо рассчитать концентрацию раствора, образующегося при растворении соли с известной теплотой растворения и, в соответствии с этим, интерполяцией определить теплоту растворения этой соли для данной концентрации, а затем рассчитать постоянную калориметра.

Зная постоянную калориметра легко рассчитать теплоту растворения неизвестной соли. Для этого определяют изменение температуры при растворении неизвестной соли и рассчитывают ΔH по формуле (19), а также рассчитывают удельную теплоту растворения неизвестной соли q по формуле

$$q = \Delta H / m_2.$$

Значение удельной теплоты растворения соли можно использовать (наряду с другими данными) для определения соли. Для этого сравнивают, полученное значение, со справочными значениями удельных теплот растворения различных солей.

Порядок выполнения работы

1. Подключение термостата к контроллеру, подключение термодатчика, включение перемешивания и измерение температуры в ходе опыта проводится согласно приложению.
2. Определить «постоянную» калориметра. Для этого стакан, в который налито 70–100 см³ дистиллированной воды, установить в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставить специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г измельченной соли с известной теплотой растворения (KCl или NH₄Cl). Провести растворение соли по методике описанной в п. 2.3.1. Графическим методом определить изменение температуры при растворении соли и рассчитать постоянную калориметра.
3. Определить изменение температуры при растворении неизвестной соли. Стакан сполоснуть дистиллированной водой, налить в него такое же как и в первом опыте количество дистиллированной воды и установить в калориметр. Затем провести растворение 2 г неизвестной соли аналогично растворению соли с известной теплотой растворения. Графическим методом определяют изменение температуры и рассчитать интегральную теплоту растворения.

Пример расчета теплоты растворения неизвестной соли

Исходные данные. При определении постоянной калориметра, в 500 см³ воды растворялось 5 г NH₄Cl. Действительное изменение температуры, определенное графическим методом, составило –0.6 °С. При растворении 5 г неизвестной соли, действительное изменение температуры составило –0.68 °С. Температура воды 25 °С.

Определение постоянной калориметра

Определим молярную концентрацию раствора, образующегося при растворении 5 г NH₄Cl.

Молярная масса NH₄Cl — M = 53.5 г/моль. 5 г NH₄Cl составляет 5/53.5 = 0.0935 моль. В 500 г воды растворили 0.0935 моль, а в 1000 г будет растворено 0.187 моль. Следовательно, молярность $m = 0.187$ моль кг⁻¹.

В справочнике для NH₄Cl даны интегральные теплоты растворения: при $m = 0.1$ моль кг⁻¹, $\Delta H_m = 15.1$ кДж/моль и при $m = 0.2$, $\Delta H_m = 15.19$ кДж/моль. Методом интерполяции определяем интегральную теплоту растворения для $m = 0.187$ моль кг⁻¹. Увеличение ΔH_m при увеличении молярности на 0.1 моль кг⁻¹ составляет 15.19 – 15.1 = 0.09 кДж/моль. Для увеличения молярности на 0.187 – 0.1 = 0.087 моль кг⁻¹ увеличение ΔH_m составит $0.09 \cdot 0.087 / 0.1 = 0.0783$ кДж/моль. Отсюда, интегральная теплота растворения NH₄Cl, при образовании раствора с $m = 0.187$ моль кг⁻¹ равно $15.1 + 0.0783 = 15.1783$ кДж/моль = $15.1783 / 53.5 = 284$ Дж/г.

При растворении 5 г NH₄Cl поглотилось $\Delta H = 284 \cdot 5 = 1.42$ кДж теплоты.

Теплоемкость раствора приближенно равна $4.18 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$.

$$K = -\frac{Q}{\Delta T} - (m_1 + m_2) c = -\frac{1420}{-0.6} - (500 + 5) 4.18 = 255.76$$

Определение теплоты растворения неизвестной соли

$$Q = -(m_1 + m_2)c + K \Delta T = -[(500 + 5)4.18 + 255.76] \cdot (-0.68) = 1609.32 \text{ Дж}$$

Удельная теплота растворения неизвестной соли

$$q = 1609.32 / 5 = 321.86 \text{ Дж/г}$$

В справочнике приведены интегральные теплоты растворения различных солей в кДж/моль. Так как молярная масса соли неизвестна, то пересчитываем молярные интегральные теплоты растворения на удельные.

Так для KI — $q = 125.5 \text{ кДж/г}$, для NaCl — $q = 73 \text{ кДж/г}$, для NH_4NO_3 $q = 321.87 \text{ кДж/г}$.

Сравнивая значение удельной теплоты растворения, определенной экспериментально, с табличными данными, можно предположить, что неизвестная соль — NH_4NO_3 .

РАБОТА № 2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В $\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Цель

Определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате $\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Задачи

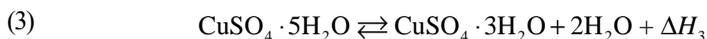
- определить постоянную калориметра (см. работу № 1);
- определить теплоту растворения определенного количества кристаллогидрата;
- рассчитать содержание кристаллизационной воды.

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:
 - центральный контроллер;
 - модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см^3), термодатчиком и устройством для размещения навески соли в термостате.
2. Навеска (3 грамма) кристаллогидрата CuSO_4

Обоснование

CuSO_4 при соприкосновении с водой образует три формы кристаллогидратов: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Все эти формы связаны друг с другом и с парами воды следующими уравнениями химического равновесия:



Если в соприкосновении с влажным воздухом хранится безводный CuSO_4 , то в системе, в зависимости от давления водяных паров, устанавливается равновесие 1, 2 или 3. Количество воды в твердом $\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ или соотношение количеств гидратов разных форм можно установить при помощи калориметрических измерений. Для этого нужно знать (из таблиц) теплоты растворения безводного CuSO_4 и всех форм гидратов и экспериментально определить теплоту растворения определенного количества исследуемого кристаллогидрата.

Для CuSO_4 и его кристаллогидратов теплоты растворения равны:

Вещество	CuSO_4	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Теплота растворения 1 г соли в 50 см ³ воды, Дж г ⁻¹	389.67	217.88	71.23	-46.09

Порядок выполнения работы

1. Подключение термостата к контроллеру, подключение термодатчика, включение перемешивания и измерение температуры в ходе опыта проводится согласно приложения.
2. Определить «постоянную» калориметра. Для этого стакан, в который налито 70–100 см³ дистиллированной воды, установить в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставить специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г измельченной соли с известной теплотой растворения (KCl или NH_4Cl). Провести растворение соли по методике описанной в п. 2.3.1. Графическим методом определить изменение температуры при растворении соли и рассчитать «постоянную» калориметра.
3. Определить теплоту растворения определенного количества кристаллогидрата (2–3 г.)

Рекомендации по проведению расчетов

На основании табличных данных и экспериментально определенной теплоты растворения q одного грамма исследуемой соли $\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, можно установить, какой тип равновесия имеет место в данном случае. Величина q зависит от того, в каком соотношении в исследуемом образце смешаны кристаллогидраты

CuSO_4 . Очевидно, что если q находится в пределах 389.67–217.88 Дж, то в системе имеет равновесие (1) и, следовательно, содержатся CuSO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Если q находится в пределах 217.88 – 71.23 Дж, то равновесие описывается уравнением (2) и в системе содержатся — $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. И если q находится в интервале 71.23–(– 46.09) Дж, то равновесие описывается уравнением (3). Для определения соотношения количества гидратов разных форм и содержания кристаллизационной воды в исследуемом образце $\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ нужно составить соответствующие пропорции.

В соответствии с правилом фаз Гиббса, в исследуемом образце может быть только две формы гидратов. Тогда 1 г образца состоит из n граммов $\text{CuSO}_4 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ и m граммов $\text{CuSO}_4 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq y, z \leq 5$).

$$1 = n + m$$

Теплота растворения 1 г образца складывается из теплот растворения n граммов $\text{CuSO}_4 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ и m граммов $\text{CuSO}_4 \cdot z \text{H}_2\text{O}$:

$$q = n \cdot Q_{\text{CuSO}_4 \cdot y \text{H}_2\text{O}} + m \cdot Q_{\text{CuSO}_4 \cdot z \text{H}_2\text{O}}$$

Решением составленной системы уравнений находится количество и соотношение гидратов. Зная количества гидратов и их состав легко рассчитать количество и процентное содержание кристаллизационной воды.

Пример расчета

При растворении 3-х грамм смеси гидратов в 150 см³ воды $q = 450$ Дж. Вычислить процентное содержание воды в образце.

При растворении 1 г $q = 450 / 3 = 150$ Дж. Следовательно, в образце содержится две формы гидратов — $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Составим систему уравнений.

$$\begin{cases} 1 = n + m \\ 150 = n Q_{\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} + m Q_{\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = n 217.88 + m 71.23 \end{cases}$$

Решая систему уравнений, определяем: $n = 0.537$; $m = 0.463$. Т. е. в 1 г исследуемого образца содержится 0.537 г $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0.463 г $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, а в 3 г — 1.611 и 1.389 г соответственно.

Молекулярные массы $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — 159.5 и 213.5 г / моль.

Составляем пропорции : в 159.5 г. $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержится 18 г H_2O , а в 1.611 г $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержится x г H_2O ; $x = 0.18$.

Аналогично определяем содержание воды в $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, оно равно 0.351 г. Общее содержание воды в образце 0.531 г. Процентное содержание воды равно

$$\frac{0.531}{3} \cdot 100 = 17.7 \%$$

РАБОТА № 3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

Цель

Определить теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Задачи

- определить постоянную калориметра;
- определить теплоту нейтрализации и разведения (смешения);
- определить теплоту разведения кислоты;
- определить теплоту нейтрализации кислоты.

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:
 - центральный контроллер;
 - модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см³), термодатчиком и устройством для размещения кислоты в термостате.
2. Раствор NaOH ($C = 0.15$ моль/дм³), раствор HCl ($C = 5$ моль/дм³), дистиллированная вода.

Обоснование

При взаимодействии моль-эквивалента сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных водных растворах выделяется почти одинаковое количество теплоты (55.9 кДж/моль при 298 К). Постоянство теплот нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, из ионов H⁺, (точнее из ионов гидроксония — H₃O⁺) кислоты и ионов OH⁻ основания образуются молекулы воды:



При определении тепловых эффектов реакций нейтрализации необходимо учитывать, что при сливании растворов кислоты и основания происходит изменение объемов, т. е. нужно учитывать еще две промежуточные теплоты разбавления.

Порядок выполнения работы

1. Подключение термостата к контроллеру, подключение термодатчика, включение перемешивания и измерение температуры в ходе опыта проводят согласно приложению.
2. Определить постоянную калориметра (см. работу № 1).
3. Для определения теплоты нейтрализации в качестве калориметрической жидкости используют 0.15 М раствор NaOH. В стакан наливают 100 см³ щелочи и

устанавливают его в калориметр. Нейтрализацию проводят 5-ти молярным раствором соляной кислоты. В специальную пробирку наливают пипеткой 3 см³ кислоты и устанавливают пипетку в крышке калориметра. Затем, в течение 7–10 минут, фиксируют температуру «предварительного периода».

4. Определяют теплоту нейтрализации и разведения (смешения) q_1 , приливая к большому объему щелочи небольшой объем кислоты.
5. Определяют теплоту разведения кислоты q_2 , вливая раствор кислоты (в таком же объеме, как при нейтрализации) в чистую воду, взятую в таком же объеме, как щелочь.

Рекомендации по проведению расчетов

В данной работе к большому объему щелочи прибавляется небольшой объем кислоты, поэтому объем щелочи мало изменится при вливании в нее кислоты, теплота разведения щелочи кислотой мала, и ею можно пренебречь. Теплота разведения кислоты щелочью в этом случае велика, и ее нужно учитывать при определении теплоты нейтрализации.

Тогда $q_1 = q + q_2$; и $q = q_1 - q_2$,

где q — теплота нейтрализации;

q_1 — теплота нейтрализации и разведения;

q_2 — теплота разведения.

Изменение температуры ΔT , как для процесса нейтрализации, так и для процесса разведения определяют графически.

Теплоту нейтрализации определяют по формуле

$$-q = (m_1c_1 + m_2c_2 + K)\Delta T_1 - (m_2c_2 + m_3c_3 + K)\Delta T_2 \quad (21)$$

где m_1, c_1 — масса и теплоемкость щелочи;

m_2, c_2 — масса и теплоемкость кислоты;

m_3, c_3 — масса и теплоемкость воды;

$\Delta T_1, \Delta T_2$ — разность температур при нейтрализации и разведении соответственно.

Если принять, что теплоемкости щелочи и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды ($c_1 = c_2 = c_3 = c$), то формула для расчета теплоты нейтрализации примет вид:

$$q = (m_1c + m_2c + K)(\Delta T_1 - \Delta T_2)$$

Полученный тепловой эффект пересчитывают на 1 моль кислоты

$$\Delta H = \frac{q}{Vc} \cdot 1000,$$

где V — объем кислоты, см³;

c — концентрация кислоты, моль/дм³.

Если опыт проводить при других концентрациях или объемах щелочи и кислоты, то полученный тепловой эффект необходимо пересчитать на то вещество, которое используется в меньшем количестве.

РАБОТА № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБЫХ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ

Цель

Определить теплоту диссоциации слабой кислоты (CH_3COOH) сильным основанием (NaOH).

Задачи

- определить постоянную калориметра.
- определить теплоту смешения раствора CH_3COOH с раствором NaOH — Q_1 ;
- определить теплоту образования воды (нейтрализации сильной кислоты HCl сильным основанием NaOH) — Q_2 из опыта (работа № 3) или из табличных данных;
- определить теплоту разведения CH_3COOH щелочью — Q_3 ;
- определить теплоту разведения раствора NaOH — Q_4 .

Обоснование

Слабые электролиты, в частности слабые кислоты и основания в растворе диссоциируют на ионы не полностью. Поэтому, при смешивании слабой кислоты с сильным основанием или слабого основания с сильной кислотой наряду с образованием воды из ионов H^+ и OH^- идет процесс диссоциации слабой кислоты или слабого основания. Причем диссоциация проходит полностью. Так как при смешении необходимо учитывать разведение кислот и оснований, то тепловой эффект смешения в этом случае будет равен сумме следующих тепловых эффектов:

- 1 — теплоты образования воды из ионов;
- 2 — теплоты диссоциации слабых кислот или оснований;
- 3 — теплоты разведения кислоты основанием;
- 4 — теплоты разведения основания кислотой.

Порядок выполнения работы

1. Определяют постоянную калориметра. Смотри работу №1.
2. Определяют теплоту смешения раствора CH_3COOH раствором NaOH — (Q_1). Для этого, в стакан наливают 100 см^3 0.15 молярного раствора щелочи и устанавливают его в калориметр. Нейтрализацию проводят 5 молярным раствором уксусной кислоты. В специальную пробирку наливают пипеткой 3 см^3 кислоты и устанавливают пипетку в крышке калориметра. Нейтрализацию щелочи кислотой проводят также как в работе № 3. Графическим методом определяют ΔT ;
3. Определяют теплоту образования воды (нейтрализации сильной кислоты (HCl) сильным основанием (NaOH)) — (Q_2) из опыта (см. работу № 3) или из табличных данных;

4. Определяют теплоту разведения CH_3COOH щелочью $-(Q_3)$. Для этого вливают раствор кислоты (в таком же объеме, как при нейтрализации) в чистую воду, взятую в таком же объеме, как щелочь. Графическим методом определяют ΔT и рассчитывают теплоту разведения.

$$\text{Тогда } Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_{\text{дисс}} \text{ и } Q_{\text{дисс}} = Q_1 - Q_2 - Q_3$$

Теплотой разведения щелочи кислотой можно пренебречь, так как объем щелочи значительно больше объема кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 2001. 527 с.
2. О. М. Полторак. Термодинамика в физической химии. — М.: Высшая школа, 1991. 319 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1983. 321 с.
4. Практикум по физической химии. / Под ред. Н. К. Воробьева. — М.: Химия, 1975. 367 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	10
Основная аппаратура. Калориметр	10
Определение действительного изменения температуры в калориметрических опытах	10
Графический метод определения действительного изменения температуры	11
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	13
Работа № 1. Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей	13
Работа № 2. Определение содержания кристаллизационной воды в $\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	17
Работа № 3. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием	20
Работа № 4. Определение теплоты диссоциации слабых кислот и щелочей	22
ЛИТЕРАТУРА	23

Термохимия

Методические указания

Составитель: к.х.н., доц. Колпаков Валерий Александрович

Рецензент: д.х.н., проф. Колпакова Нина Александровна

