

Лабораторная работа

Определение теплоты реакции нейтрализации

Цель работы

Ознакомиться с основными понятиями термохимии, выполнить калориметрические измерения и термодинамические расчеты, связанные с энергетикой химических реакций, определить теплоту нейтрализации для реакции между соляной кислотой и гидроксидом натрия.

Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.

Теоретические положения

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты химических процессов, переходы химической энергии в другие формы, а также направление и пределы самопроизвольного протекания процессов.

Для неизолированной системы, в которой обмен энергией происходит в форме теплоты, справедливо равенство $Q = \Delta U + A$, выражающее закон сохранения энергии и представляющее собой математическую запись первого закона термодинамики, согласно которому теплота Q , подводимая к системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы на величину ΔU и на совершение работы A против сил, действующих на систему.

В изохорно-изотермическом (температура и объем постоянны) работа равна нулю и уравнение принимает вид $Q_V = \Delta U$.

В химии чаще всего рассматривают изобарические процессы ($p = \text{const}$), и тепловой эффект в этом случае называют изменением энтальпии системы или энтальпией процесса (от греч. enthalpo нагреваю). За счет изменения объема ΔV от V_1 до V_2 совершается работа $A = p\Delta V$, тогда

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V.$$

Энтальпия зависит от параметров состояния, от природы процесса, фазового состояния и количества вещества. Абсолютную величину энтальпии определить невозможно.

Теплоту химических процессов, протекающих при $V, T = \text{const}$ (Q_V) или при $p, T = \text{const}$ (Q_p), называют тепловым эффектом. Его выражают в кДж (Дж)

и относят к тем количествам веществ, которые указаны в уравнении реакции их коэффициентами.

Раздел химии, рассматривающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией.

Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты (энергии), называются экзотермическими, а поглощением – эндотермическими.

Тепловой эффект эндотермической реакции считают положительным, так как процесс идет с поглощением теплоты, т.е. с передачей теплоты от среды к системе. Соответственно для экзотермической реакции тепловой эффект отрицателен, так как выделение энергии в процессе приводит к передаче теплоты системой в окружающую среду.

Тепловой эффект реакции является функцией состояния, т.е. зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от ее пути. Это положение известно как закон Гесса, который лежит в основе всех термохимических расчетов.

Тепловой эффект процесса образования одного моля соединения из простых веществ, устойчивых при данной температуре, называется теплотой образования. Теплоты образования, отнесенные к стандартным условиям ($p=101,3$ кПа, $T=298$ К), называют стандартными, обозначают $H_{f,298}^0$ и выражают в кДж/моль. Их значения приводятся в справочниках. Теплоты образования простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом состоянии, приняты равными нулю.

Из закона Гесса вытекают следствия.

1. Тепловые эффекты прямого и обратного процессов равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку.

2. С термодинамическими уравнениями можно проводить те же арифметические преобразования, что и с алгебраическими.

3. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции

$$\Delta H_{(\text{реакции})} = \sum i \Delta H_{f,298}^0(\text{прод.}) - \sum i \Delta H_{f,298}^0(\text{исх.}),$$

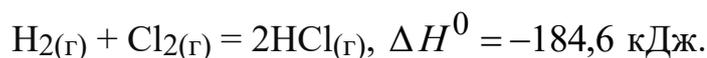
где i – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества до образования высших окислов называется теплотой сгорания этого вещества $H_{\text{сг}}^0$. В технических расчетах используют удельную

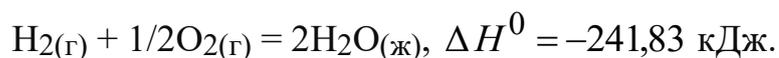
теплоту сгорания Q_T , которая равна количеству теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг жидкого или твердого вещества и 1 м³ газообразного вещества до образования высших оксидов

$$Q_T = \frac{-\Delta H_{\text{сг}} 1000}{M} \text{ или } Q_T = \frac{-\Delta H_{\text{сг}} 1000}{22,4}.$$

Уравнения химических реакций с указанием энтальпии процесса называют термохимическими. Численные значения энтальпии ΔH указывают через запятую в кДж и относят ко всей реакции с учетом стехиометрических коэффициентов всех реагирующих веществ. Поскольку реагирующие вещества могут находиться в разных агрегатных состояниях, то оно указывается нижним правым индексом в скобках: (т) – твердое, (к) – кристаллическое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное, (р) – растворенное. Например, при взаимодействии газообразных H_2 и Cl_2 образуются два моля газообразного HCl . Термохимическое уравнение записывается так:



При взаимодействии газообразных H_2 и O_2 образующаяся H_2O может находиться в трех агрегатных состояниях, что скажется на изменении энтальпии:



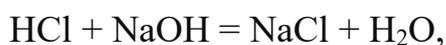
Энтальпия растворения складывается из теплоты разрушения кристаллической решетки ($\Delta H_{\text{реш}} > 0$) и теплоты гидратации (сольватации для неводных растворов), выделяющейся в результате взаимодействия молекул растворителя с молекулами или ионами растворяемого вещества с образованием соединений переменного состава – гидратов (сольватов) ($\Delta H_{\text{гидр}} < 0$). В зависимости от соотношения значений $\Delta H_{\text{реш}}$ и $\Delta H_{\text{гидр}}$ энтальпия растворения может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Так, энтальпия растворения KOH – отрицательная величина и характеризует экзотермический процесс:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}}^0 + \Delta H_{\text{гидр.К}^+}^0 + \Delta H_{\text{гидр.ОН}^-}^0 =$$

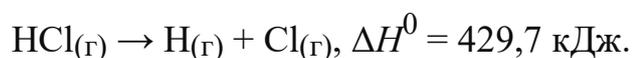
$$= 790,5 - 339 - 510,5 = -59 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

Растворение же $\text{KNO}_3(\text{к})$ – эндотермический процесс ($\Delta H = 35,9$ кДж/моль), так как на разрушение кристаллической решетки ($\Delta H = 684,5$ кДж/моль) затрачивается больше энергии, чем выделяется при гидратации ионов K^+ и NO_3^- : -339 и $-309,6$ кДж/моль соответственно.

Стандартная энтальпия нейтрализации – энтальпия реакции взаимодействия сильных кислот и оснований с образованием одного моля H_2O при стандартных условиях.

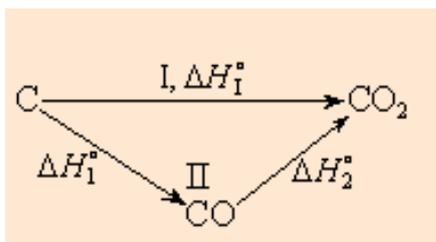


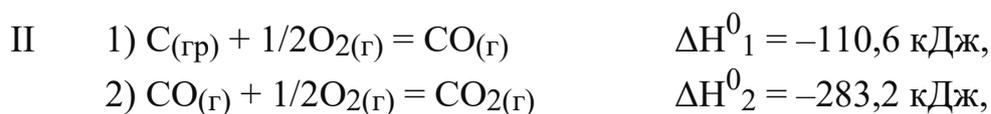
Стандартная энтальпия разрыва связи (называемая также энергией связи $E_{\text{св}}$) – энергия, поглощаемая при разрыве связей двух атомов одного моля вещества, находящегося в газообразном состоянии при 298 К:



Средние стандартные энтальпии связи могут быть определены для индивидуального соединения или путем усреднения значений, найденных для целых классов соединений.

Закон Гесса позволяет обращаться с термохимическими уравнениями как с алгебраическими, т. е. складывать и вычитать их, если термодинамические функции относятся к одинаковым условиям. Например, диоксид углерода можно получить прямым синтезом из простых веществ (I) или в две стадии через промежуточный продукт (II):





$$\Delta H^0_I = \Delta H^0_{II} = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 = -393,8 \text{ кДж.}$$

Энтальпия первого пути равна сумме энтальпий отдельных стадий второго пути.

Эти термохимические реакции можно представить в виде энтальпийных диаграмм. За начало следует принять стандартные состояния простых веществ, энтальпии которых равны нулю. Образование сложных веществ (CO и CO_2) сопровождается понижением энтальпии системы (рис. 12).

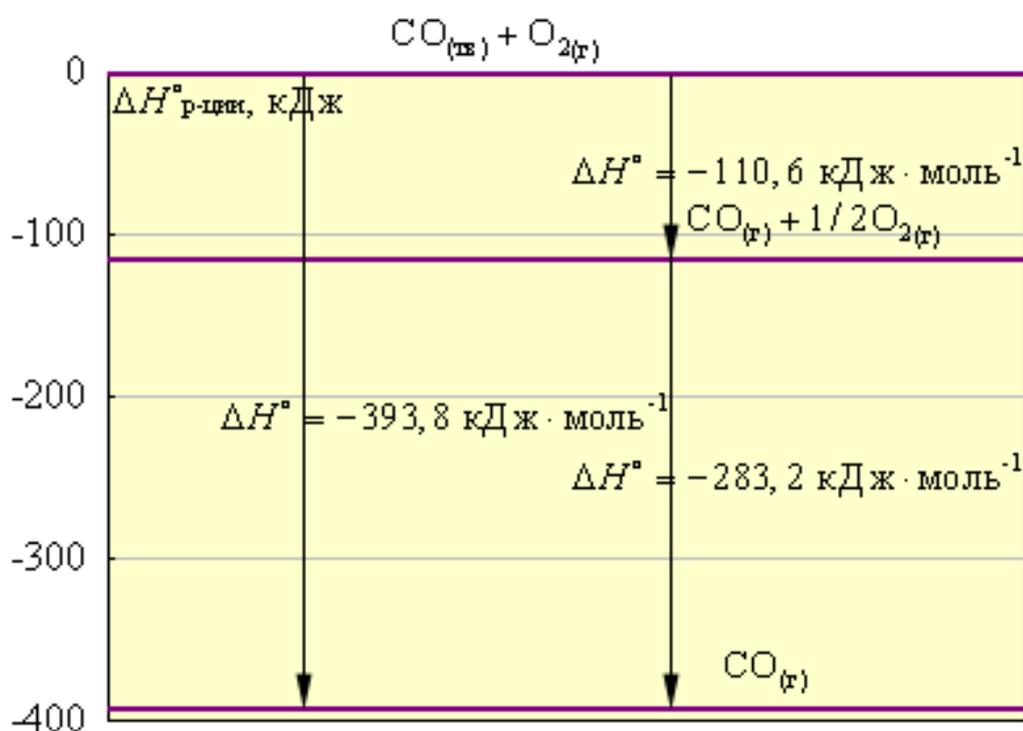


Рис. 12. Энтальпийная диаграмма $C + O_2$

Задания для домашней подготовки

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями по теме «Тепловые эффекты химических реакций» и проработать соответствующие разделы учебников [1, 2].
2. Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы.
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:

- 3.1. Какие реакции называются эндо- и экзотермическими?
- 3.2. Как в уравнениях отразить тепловой эффект реакции? В каких единицах он измеряется? Как называются такие уравнения реакций?
- 3.3. Сформулируйте и выведите математическое выражение основного закона термохимии.

Оборудование и реактивы

Оборудование: упрощенный калориметр (лабораторный стакан емкостью 250 мл, лабораторный стакан емкостью 100 мл, корковая пробка, асбестовая или картонная крышка, термометр); реактивы: раствор соляной кислоты (1 М), раствор гидроксида натрия (1 М).

Рабочее задание

Каждый студент обязан:

- собрать упрощенный калориметр и выполнить эксперимент по определению теплового эффекта реакции нейтрализации с соблюдением правил техники безопасности;
- по данным опыта вычислить тепловой эффект реакции нейтрализации, экспериментальное значение сравнить с теоретически найденным;
- подготовить отчет по работе.

Методика и порядок выполнения работы

Тепловые эффекты могут быть не только вычислены, но и найдены экспериментально. Исследования ведут в калориметре. Упрощенный калориметр состоит из наружного стакана емкостью 250 мл, внутреннего стакана емкостью 100 мл, корковой пробки, на нее ставится внутренний стакан в целях уменьшения теплоотдачи, асбестовой или картонной крышки, которой закрывают наружный стакан. Через крышку во внутренний стакан опускают термометр с делениями в 0,1 °С.

1. Взвесьте внутренний стакан калориметра с точностью 0,1 г (m_1), затем налейте в него из бюретки 25 мл 1 молярного раствора соляной кислоты. Поместите стакан обратно в калориметр. В другой сухой стакан налейте 25 мл 1 молярного раствора щелочи – гидроксида натрия. Измерьте температуру раствора кислоты с точностью 0,1 °С (температуру щелочи можно не измерять, почему?)

2. Не вынимая термометра, приподнимите быстро крышку калориметра и вылейте раствор щелочи в кислоту. Осторожно перемешивая раствор

термометром, наблюдайте за изменением температуры. Когда повышение температуры прекратится, отметьте ее.

3. Охладите раствор до комнатной температуры и взвесьте внутренний стакан калориметра с содержащейся в нем жидкостью (m_2)

Расчетная часть и оформление результатов

1. Масса жидкости в стакане после опыта $m = m_2 - m_1$.
2. Объем щелочи, мл.
3. Концентрация кислоты, моль/л.
4. Масса стакана, г.
5. Масса стакана с раствором, г
6. Масса жидкости в стакане после опыта, г.
7. Температура начальная, °С.
8. Температура конечная, °С.
9. Изменения температуры Δt , °С.
10. Теплоемкость жидкости в Дж/г·град C (ее принимают равной теплоемкости воды (почему?), т.е. $C = 4,19$ Дж/г·град.

Теплотой, расходуемой на нагревание калориметра, можно пренебречь.

Теплота q , выделяющаяся при нейтрализации 25 мл 1 М раствора щелочи, расходуется на нагревание жидкости в стакане и вычисляется по формуле:

$$q = m \cdot C \cdot \Delta t.$$

Вычислите q и подсчитайте тепловой эффект Q реакции в кДж (помните, что тепловой эффект относится к одну молю вещества). Теоретическое значение этого эффекта равно 57,32 кДж/моль. Вычислите абсолютную и относительную ошибки эксперимента.

Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткое теоретическое введение по теме;
- г) рисунок упрощенного калориметра;
- в) порядок выполнения работы;

- г) данные опыта и на их основе расчет теплового эффекта реакции нейтрализации;
- д) выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называется теплотой нейтрализации?
2. Что такое стандартная энтальпия реакции, стандартная энтальпия образования, стандартная энтальпия сгорания?
3. Сформулируйте правила вычисления изменения энтальпии в химической реакции по известным значениям а) энтальпии образования, б) энтальпии сгорания.