

Определение тепловых эффектов

Тепловой эффект реакции нейтрализации рассчитывается по уравнению теплового баланса для теплового эффекта процесса, с учётом термодинамических знаков, изменения температуры, удельных теплоёмкостей и массы веществ:

$$-\Delta H_{\text{нейт}} = -Q_p = (\sum m_i \cdot c_{pi} + K) \cdot \Delta T, \quad (1)$$

где m_i —массы веществ, г; c_{pi} —удельные теплоёмкости веществ, Дж/г·К; K —постоянная калориметра; ΔT —изменение температуры в результате выделения теплоты нейтрализации, К.

Для сложных по конструкции калориметров точно определить теплоёмкость составных частей калориметра не представляется возможным. В данной работе используется калориметр простейшего типа, в котором роль изотермической оболочки выполняет стеклянный стакан. Поэтому для расчёта постоянной калориметра (K) используется величина удельной теплоёмкости стекла, которая равна 0,79 Дж/г·К. Величина K равна произведению удельных теплоёмкостей частей калориметра, участвующих в теплообмене ($ск$) и их массе ($K=ск \cdot mк$).

Постоянная калориметра $K=ск \cdot mк=0,79 \cdot m_{\text{стакана}}$. С уменьшением концентрации кислот и оснований (или с увеличением разведения раствора) теплоёмкости растворов возрастают, и их усреднённое значение приближается к величине удельной теплоёмкости воды, которая равна $c_{H_2O}=4,18$ Дж/г·К. Поэтому при изучении реакций нейтрализации удельные теплоёмкости растворов можно с достаточной точностью приравнять величине удельной теплоёмкости воды. С учетом вышесказанного уравнение (1) запишется в виде:

$$\Delta H_{\text{нейт}} = Q_p = -[4,18 \cdot (m_{\text{кис}} + m_{\text{щел}}) + 0,79 \cdot m_{\text{стакана}}] \cdot \Delta T. \quad (2)$$

Полученное значение $\Delta H_{\text{нейтр}}$ имеет размерность Дж/г-экв. Теплота нейтрализации и тепловой эффект реакции величины экстенсивные, то есть их значения зависят от массы системы. Для сравнения полученного значения теплового эффекта реакции нейтрализации, рассчитанную по уравнению (2) величину $\Delta H_{\text{нейтр}}$ пересчитывают на 1 моль вещества (кислоты или основания), взятого в меньшем количестве (в недостатке) и сравнивают с табличной величиной ΔH°_{298} (стандартным значением теплового эффекта реакции образования воды). Для этого по уравнению реакции нейтрализации, зная объёмы взятых рас-творов и их нормальные концентрации, определяют, какое вещество взято в недостатке и по нему рассчитывают величину $\Delta H_{\text{нейтр}}$.

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = \frac{Q_p}{n} = \frac{Q_p \cdot 1000}{V \cdot c},$$

где n —число моль вещества, взятое в недостатке, равное $n = (V \cdot c)/1000$; V —объём раствора, см³; c —концентрация вещества, моль/дм³. Для вычисленных значений $\Delta H_{\text{нейтр}}$ рассчитывают погрешность проведённого эксперимента в сравнении с табличной величиной.

Энергия растворения $\Delta H_{\text{раст}}$ - энергия, поглощающаяся (или выделяющаяся) при растворении 1 моль вещества в таком объеме растворителя, дальнейшее прибавление которого не вызывает изменения теплового эффекта.

Общий тепловой эффект растворения зависит от тепловых эффектов:

- а) разрушения кристаллической энергии $\Delta H_1 > 0$);
 - б) диффузии растворенного вещества;
 - в) сольватации (гидратации) (взаимодействия между молекулами растворителя и растворенным веществом), что всегда сопровождается выделением тепла.
- Общий тепловой эффект растворения $\Delta H_{\text{раст}}$ является суммой тепловых эффектов

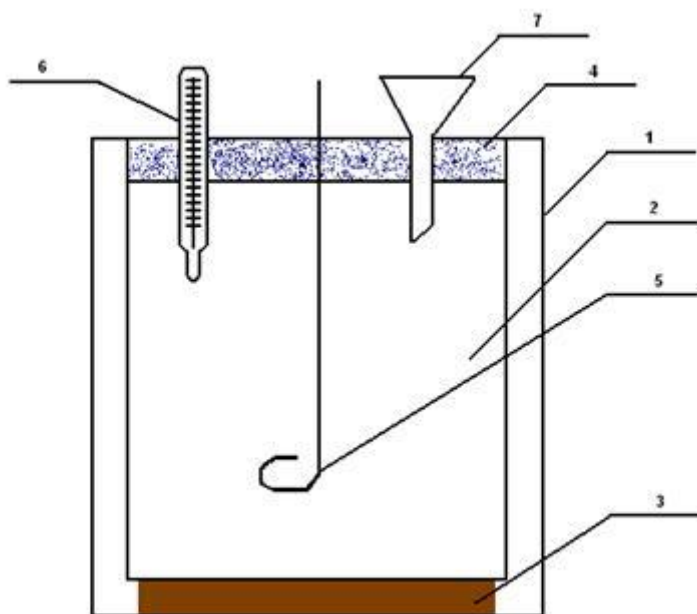
Энергия растворения определяется

$$\Delta H_{\text{раст}} = \Delta H_{\text{кр. р.}} + \Delta H_{\text{с}}, \quad (1.1)$$

где $\Delta H_{\text{раст}}$ - энергия растворения вещества, кДж/моль;

$\Delta H_{\text{с}}$ - энергия взаимодействия растворителя с растворенным веществом (энергия сольватации), кДж/моль;

$\Delta H_{\text{кр.р.}}$ - энергия разрушения кристаллической решетки, кДж/моль.



Для определения теплоты реакции, протекающей в водном растворе, можно использовать калориметрическую установку, изображенную на рис.1.

Рис. 1. Схема калориметрической установки:

1 – наружный стакан; 2 – реакционный стакан; 3 – подставка; 4 – крышка; 5 – мешалка; 6 – термометр; 7 – воронка.

Пример.

В стеклянный стакан (1) емкостью 0,5л, вставляют другой стакан (2) емкостью 0,3л. Стаканы между собой не должны соприкасаться во избежание потерь теплоты через стенки внутреннего калориметрического сосуда, для чего между ними помещают корковые прокладки. Внутренний стакан закрыт крышкой (4) с тремя отверстиями для проволочной мешалки (5), термометра (6) с ценной деления $0,1^{\circ}\text{C}$ и воронки (7) для смывания в калориметр вещества или наливания раствора.

Во внутренний стакан калориметра налейте 50 мл 2н. раствора основания, поставьте стакан в калориметр и измерьте температуру раствора с точностью до $0,1^{\circ}\text{C}$.

В другой стакан налейте 50мл 2н. раствора кислоты и также измерьте его температуру.

Определите начальную температуру как среднее арифметическое из температур растворов щелочи и кислоты.

При перемешивании через воронку быстро влейте раствор кислоты в калориметр. При этом следите за изменением температуры и отметьте самую высокую температуру.

Аналогично проведите в калориметре реакции с участием других электролитов, проделав те же измерения и расчеты.