

РАБОТА №4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ.

Цель работы: Определить теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием или слабой кислоты сильным основанием.

Целевые задачи: Освоить технику термохимического эксперимента, определить графически изменение температуры в опыте, рассчитать теплоту нейтрализации:

а) В случае нейтрализации сильной кислоты сильным основанием рассчитать абсолютную и относительные экспериментальные ошибки;

б) В случае нейтрализации сильной кислоты слабым основанием рассчитать теплоту ионизации слабого основания.

УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ КАЛОРИМЕТРА

В основе калориметрических измерений лежат законы Гесса и Кирхгофа. Калориметрия используется для: измерения тепловых эффектов химических реакций и физикохимических процессов; измерения теплоемкостей систем различного состава; установления зависимости тепловых эффектов от параметров состояния. Практически студентами измеряются теплота растворения и теплота нейтрализации.

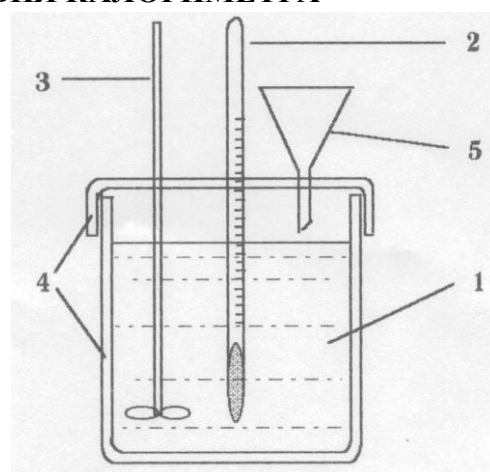


Рис. 1.1

Теплота растворения $\Delta H_{р-я}$ кристаллического вещества складывается из теплоты *поглощаемой* при разрушении кристаллической решетки $\Delta H_{реш}$ с удалением образовавшихся частиц на расстояния, отвечающие объёму раствора, и теплоты *выделяемой* при гидратации $\Delta H_{гидр}$ освободившихся молекул или ионов, т.е. $\Delta H_{р-я} = \Delta H_{реш} + \Delta H_{гидр}$. Знак суммарного теплового эффекта растворения зависит от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине. **Интегральной теплотой растворения** $H_{р-я(m)}$ называется теплота, выделяющаяся (поглощаемая) при растворении 1 моля вещества в такой массе растворителя, чтобы получился раствор одномолярной концентрации m (выражаемой в молях растворенного вещества на килограмм растворителя).

Теплота нейтрализации. Установлено, что реакция нейтрализации одного моля любой сильной одноосновной кислоты (соляной, азотной) сильными основаниями в достаточно разбавленных растворах сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, приблизительно равным 55,9 кДж/моль при температуре 298 К. Этот тепловой эффект сопровождает реакцию образования моля жидкой воды из гидратированных ионов водорода (гидроксония) и гидроксиланиона: $H^+aq + OH^-aq \rightarrow H_2O(ж)$. Нейтрализация слабой кислоты сильным основанием (или слабого основания сильной кислотой) сопровождается одновременной диссоциацией слабого электролита с тепловым эффектом $H_{дисс}$ (теплота диссоциации). Вследствие этого теплота

нейтрализации в данном случае отличается от теплоты реакции образования воды из ионов на величину $H_{\text{дисс}}$. Теплоту диссоциации можно вычислить по уравнению: $H_{\text{дисс}} = H_{\text{сильн}} - H_{\text{слаб}}$, где $H_{\text{слаб}}$ и $H_{\text{сильн}}$ соответственно теплоты нейтрализации слабого и сильного электролита (кислоты или основания). Для измерений тепловых эффектов служат **калориметры** (рис 1.1). Обычно калориметр включает в себя следующие составные части:

1. Калориметрический сосуд (в котором помещается изучаемая система).
2. Термометр.
3. Мешалка.
4. Термоизолирующая оболочка.
5. Воронка для заливания реакционной смеси.

Температура калориметрической системы во время опыта изменяется как за счет теплоты процесса, так и вследствие теплообмена со средой (для сведения которого к минимуму служит термоизолирующая оболочка). Весь опыт делят на три периода:

- предварительный, длящийся не менее 5 минут (установление теплового равновесия между частями калориметра);
- главный (проведение исследуемого процесса или реакции) с продолжительностью, зависящей от скорости процесса и интенсивности перемешивания;
- заключительный, продолжающийся также не менее 5 минут.

Главная цель термохимического эксперимента измерение изменения температуры системы T в главном периоде (подробно изложено в описании работы).

Тепловое значение калориметра рассчитывается по уравнению:

$$W = - n \cdot \Delta H_{\text{KCl}} / \Delta T$$

где ΔH_{KCl} - справочное значение мольной теплоты растворения KCl (+17,47 кДж/моль), n - количество KCl в молях ($n = m / M$, m - масса в г, M - молярная масса).

Теплота растворения рассчитывается с помощью T и особой поправки (т.н. **теплового значения калориметра** w , представляющего собой количество теплоты, необходимое для нагревания калориметра на 1 градус). Значение w определяется при определении теплового эффекта, сопровождающего растворение стандартной соли (обычно KCl) с заведомо известной теплотой растворения. Величина w позволяет также сравнивать данные, получаемые на разных приборах.

ОСНАЩЕНИЕ РАБОЧЕГО МЕСТА

1. Калориметр
2. Термометр
3. Магнитная мешалка
4. Секундомер
5. Цилиндр на 20 мл
6. Растворы HCl, CH₃COOH, NaOH, NH₄OH - 1н.

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

1. Проверить оснащение рабочего места.
2. Провести эксперимент для определения теплового значения калориметра, для этого:
 - отмерить в химический стакан 30 мл дистиллированной воды;
 - из стакана примерно 25 мл отлить в калориметрический сосуд (через воронку);
 - стакан с оставшимися 5 мл воды поставить на магнитную мешалку рядом с калориметром, чтобы температура воды не отличалась от таковой в калориметрическом сосуде;
 - через воронку опустить в калориметрический сосуд чисто вымытый магнитный стержень (якорь), включить магнитную мешалку и отрегулировать - скорость её вращения по указанию преподавателя;
 - через 10 минут после включения мешалки начать измерение температуры чистой воды и записывать её каждые 30 секунд в течение 5 минут (всего 10 отсчетов); за указанный период времени температура должна стать постоянной (не изменяться);
 - после десятого отсчета следует внести в калориметрический сосуд точную навеску хлорида калия (масса указана на пакетике с солью); приставшие к воронке кристаллики соли смыть 5 мл воды из стакана; сразу измерить температуру и продолжать отсчет температуры с интервалом 30 секунд до окончания понижения температуры (главный период начинается с первого значения температуры ниже исходного и заканчивается первым значением температуры выше предыдущего);
 - после начала повышения температуры провести еще 10 отсчетов каждые 30 секунд по термометру (заключительный период) и выключить магнитную мешалку; разобрать калориметр, промыть сосуд дистиллированной водой и снова собрать прибор для выполнения второй части опыта;
 - занести все данные в таблицу и построить по ним график.
 - определить по графику T_{KCl} . Для этого провести вертикальную линию через точку, соответствующую середине главного периода, и экстраполировать до пересечения с ней усредняющие линии главного и заключительного периодов (см. рис.). Длина отрезка, отсекаемого при этом от вертикали, равна $T = T_1 - T_2$. Рассчитать тепловое значение калориметра по уравнению:

$$W = - n \cdot \Delta H_{KCl} / \Delta T$$

где ΔH_{KCl} - справочное значение мольной теплоты растворения KCl (+17,47 кДж/моль), n - количество KCl в молях ($n = m / M$, m - масса в г, M - молярная масса).

Примечание: если в ходе опыта температура понижается, величине T приписывается знак «минус», если повышается - «плюс».

Поэтому T_1 – это меньшее значение температуры.

Во избежание потери магнитного стержня раствор из кало-риметра следует выливать в кристаллизатор, а не в раковину!

3. Отмерить цилиндром 15 мл 1 н. раствора кислоты, указанной преподавателем, перенести кислоту в калориметрический сосуд. Опустить в сосуд магнитный стержень, закрыть его пробкой с вставленным термометром и включить магнитную мешалку.

4. В другой цилиндр отмерить 15 мл 1 н. раствора сильного или слабого основания (по указанию преподавателя) и поместить его в непосредственной близости от калориметрической установки.

5. После установления теплового равновесия (через 10 минут от начала перемешивания раствора кислоты в калориметре) начать отсчет температуры.

6. Отсчет проводить в течение 5 минут с интервалом 1 мин. (предварительный период).

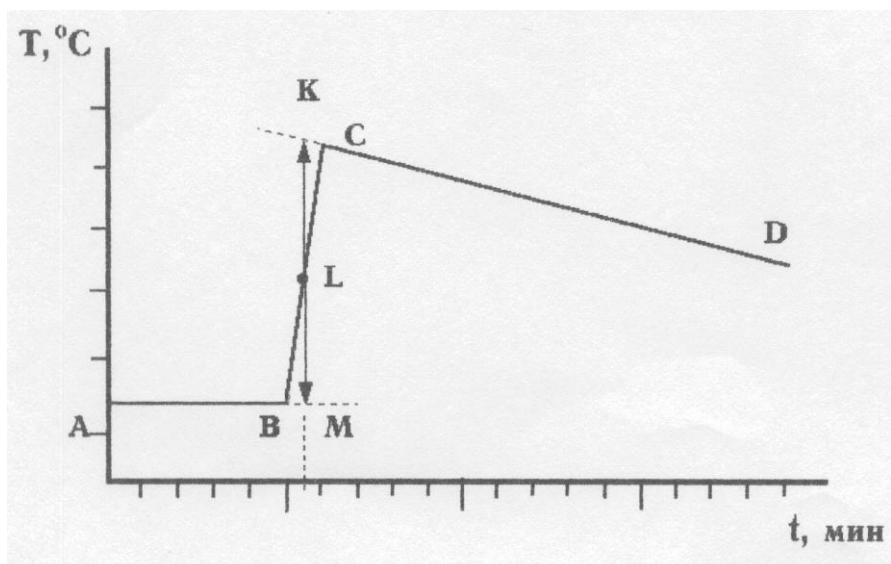
7. Не прекращая перемешивания перенести раствор основания в калориметрический сосуд.

8. Произвести отсчеты температуры на 6-ой минуте (главный период), и далее вплоть до 10 мин. (заключительный период).

9. Результаты сверить у преподавателя и занести в таблицу.

10. Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному. Приступить к расчетам.

11. Построить график, отражающий зависимость температуры реакционной смеси от времени. Отрезок ВС, соединяющий точки, отвечающие температурам, измеренным на 5-ой и 6-ой минутах, разделить пополам (точка L). Провести через точку L вертикальную линию. Соединить точки начального и заключительного периодов усредняющими прямыми (АВ и СД). Продлить их до пересечения с вертикалью в точках К и М.



Примечание: Во избежание потери магнитного стержня раствор из калориметрического сосуда необходимо выливать в кристаллизатор.

12. Определить по графику изменение температуры T соответствующее отрезку KM .

13. Рассчитать теплоту нейтрализации по формуле:

$$H_{\text{нейтр}} = - (w T)/n, \text{ где}$$

w - тепловое значение калориметра, T - изменение температуры в опыте, n - число молей одноосновной кислоты или основания. Так как в ходе реакции нейтрализации теплота выделяется, то, согласно термодинамическим правилам записи, её значению приписывается знак “минус”.

14. В случае определения теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, рассчитать абсолютную и относительную ошибки опыта, сравнивая полученные значения со справочными. Для этого, используя данные справочной таблицы, построить график зависимости $H_{\text{нейтр}}$ от температуры и с его помощью определить значение $H_{\text{нейтр}}$, соответствующее температуре опыта T . (В качестве T принимается среднее значение температуры в начальном периоде).

15. В случае определения теплоты ней-трализации слабой кислоты сильным ос-нованием (или сильной кислоты слабым основанием) рассчитать теплоту диссо-циации (ионизации) соответственно сла-бого основания или слабой кислоты:

$$H_{\text{дисс}} = H_{\text{нейтр слаб}} - H_{\text{нейтр сильн}}$$

16. Сформулировать выводы.