

МИНОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования

«Юго-Западный государственный университет»

(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и нанотехнологий



по учебной работе
О.Г. Локтионова

№ 10/2016 2016 г.

УДК 541.12

Составитель Е.В. Агеева

Рецензент

К.х.н., доцент, доцент каф. ФХ и ХТ С.Д. Пожидаева

Основы термодинамических расчетов: методические указания по выполнению лабораторных работ по физической химии /Юго-Зап. гос. ун-т; сост. Е.В. Агеева. Курск, 2016. 16 с.

Приведены методы исследования, рекомендации по подготовке и проведению лабораторных работ по разделу физической химии «Термохимия», описания используемых приборов, а также обработка полученных результатов.

Методические указания соответствуют требованиям программ по дисциплине «Физическая химия».

Предназначены для студентов специальности 04.05.01 Химия, направлений подготовки 18.03.01 Химическая технология и 04.03.01 Химия

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 7.04.16 Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. 07 Уч.-изд. 106 Тираж 50 экз. Заказ 321 Бесплатно

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Основы термодинамических расчетов

Методические указания по выполнению лабораторных работ

по физической химии для студентов специальности

04.05.01 Химия, направлений подготовки

18.03.01 Химическая технология и 04.03.01 Химия

Курск 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Лабораторная работа № 1. <i>«Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей»</i>	6
Лабораторная работа № 2. <i>«Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате»</i>	9
Лабораторная работа № 3. <i>«Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием»</i>	12
Лабораторная работа № 4. <i>«Определение теплоты диссоциации слабых кислот и щелочей»</i>	14
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	16

ВВЕДЕНИЕ

Общим и обязательным для всех работ в практикуме по термохимии 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 исключающих тепловые потери. Определить действительное изменение температуры (ΔT) по данным, полученным в результате измерений в изотермическом калориметре, можно двумя способами - аналитическим и графическим.

В данном методическом указании рассматривается графический способ определения ΔT , как более простой, по надежности не уступающий аналитическому, и позволяющий с большой наглядностью судить об особенностях протекания исследуемого процесса.

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.

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура время. Получающийся график имеет вид, представленный на рисунке.

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 .

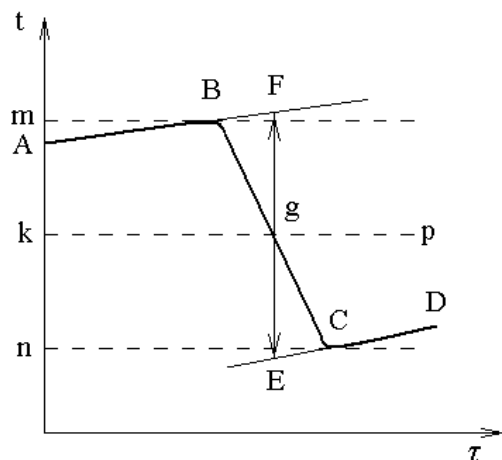


Рисунок – График для определения действительного изменения температуры

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 соответствует изменению температуры ΔT в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

Крутизна линии BC зависит от 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 [1].

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

$$-Q_p = -\Delta H = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + \dots + m_n c_n) \Delta T \quad (1)$$

где m_i - масса исследуемого вещества и частей калориметра, участвующих в теплообмене, г; c_i - теплоемкость исследуемого вещества и частей калориметра, Дж/(г·К) [2].

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.

Лабораторная 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 и навеска неизвестной соли.

Порядок выполнения работы:

1. Подключить термостат и термодатчик к контроллеру, включить перемешивание.

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 навеску измельченной соли с известной теплотой растворения. Провести растворение соли. 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 навески неизвестной соли аналогично растворению соли с известной теплотой растворения. Графическим методом определяют изменение температуры, и рассчитать интегральную теплоту растворения.

Рекомендации по проведению расчетов.

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

$$\Delta H = H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0) \quad (2)$$

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 . Интегральная теплота растворения зависит от температуры и концентрации. Поэтому при указании значения ин-

тегральной 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.

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

$$-\Delta H = \Delta T \sum m_i c_i, \quad (3)$$

где m_i , c_i - масса и теплоемкость составных частей калориметра.

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, после преобразования уравнения (3), уравнение теплового баланса запишется тогда:

$$\Delta H = [(m_1 + m_2)c + K] \Delta T. \quad (4)$$

где m_1 и m_2 - масса воды и соли, соответственно, г; c - теплоемкость образующегося раствора, Дж/(г·К)

Отсюда
$$K = -\frac{\Delta H}{\Delta T} - (m_1 + m_2)c, \quad (5)$$

где $\Delta H = \Delta H_m n_2 \Delta H_m$ - интегральная теплота растворения соли, Дж/моль.

Постоянная калориметра K - количество тепла, которое необходимо подвести к калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы поднять его температуру на $1^\circ C$. Определяют значение K по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной теплотой растворения [1].

В качестве соли с известной теплотой растворения можно использовать KCl или NH₄Cl. Интегральные теплоты растворения солей даны в справочнике [3].

Зная постоянную калориметра легко рассчитать теплоту растворения неизвестной соли. Для этого определяют изменение температуры при растворении неизвестной соли и рассчитывают ΔH по формуле (4), 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.

Лабораторная работа № 2.

«Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате»

Цель: Определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате.

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 см³), термодатчиком и устройством для размещения навески соли в термостате.

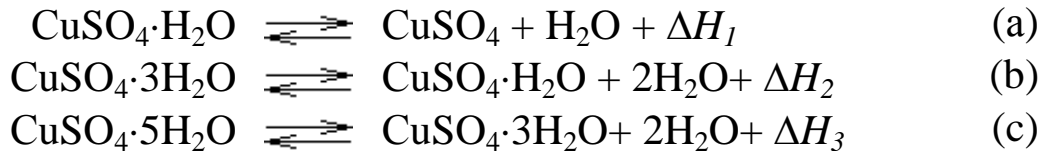
2 Навеска кристаллогидрата.

Порядок выполнения работы:

1. Подключить термостат и термодатчик к контроллеру, включить перемешивание.
2. Определить постоянную калориметра (см. работу № 1).
3. Определить теплоту растворения определенного количества кристаллогидрата по заданию преподавателя (2-3 г.)

Рекомендации по проведению расчетов.

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 a, b или c. 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	389,67	217,88	71,23	-46,09

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 место равновесие (а) 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 (б) 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 (с). 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 $\text{CuSO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($0 < y, z < 5$)

$$1 = n + m$$

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 см^3 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

$$1 = n + m$$

$$150 = n \cdot Q_{\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}} + m \cdot Q_{\text{CuSO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}} = n \cdot 217,88 + m \cdot 71,23$$

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 $(0,531/3) \cdot 100 = 17,7\%$

Лабораторная 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 см^3), термодатчиком и устройством для размещения навески соли в термостате.

2 Раствор NaOH ($C = 0,15$ моль/ дм^3), раствор HCl ($C = 5$ моль/ дм^3), дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы:

1. Подключить термостат и термодатчик к контроллеру, включить перемешивание.

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 см^3 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:

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^+ 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.

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

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

где m_1, c_1 - масса (г) и теплоемкость щелочи (Дж/(г·К)); m_2, c_2 - масса (г) и теплоемкость кислоты (Дж/(г·К)); m_3, c_3 - масса (г) и теплоемкость воды (Дж/(г·К)); $\Delta T_1, \Delta T_2$ - разность температур при нейтрализации и разведении соответственно.

Если принять, что теплоемкости щелочи и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды, то формула для расчета теплоты нейтрализации примет вид:

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

Полученный тепловой эффект пересчитывают на 1 моль кислоты

$$\Delta H = \frac{q100}{Vc},$$

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.

Лабораторная работа № 4.

«Определение теплоты диссоциации слабых кислот и щелочей»

Цель: Определить теплоту диссоциации слабой кислоты (CH₃COOH) сильным основанием (NaOH).

Задачи:

- определить постоянную калориметра;
- определить теплоту смешения раствора CH₃COOH 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 .

Порядок выполнения работы:

1. Определяют постоянную калориметра (см. 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.

Контрольные вопросы:

1. Перечислите общие принципы калориметрических измерений.
2. Почему в калориметрических измерениях теплоту процесса отождествляют с энтальпией системы?
3. Опишите конструкцию простейшего калориметра. Дайте понятие постоянной калориметра.
4. Изложите методику определения постоянной калориметра.
5. Назовите единицы для измерения тепловых эффектов реакций и соотношение между ними.
6. Какие тепловые эффекты сопровождают процесс растворения соли?

7. Какие тепловые эффекты сопровождают процесс нейтрализации?
8. Какие тепловые эффекты сопровождают процесс смешения растворов?
9. Как зависит тепловой эффект реакции от температуры?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высшая школа, 1991. - 319с.
2. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. - 527 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А. А., Пономаревой А. М. – СПб.: Спец. Лит., 1999. - 232 с.