

ĆWICZENIE 3

CIEPŁO ROZPUSZCZANIA I NEUTRALIZACJI

Przybory i odczynniki

Kalorymetr	NaOH w granulkach
Mieszadło	KOH w granulkach
Cylinder miarowy 50 ml	4n HCl
4 Szkiełka zegarowe	4N HNO ₃
Termometr (dokładność pomiaru 0,05° C)	

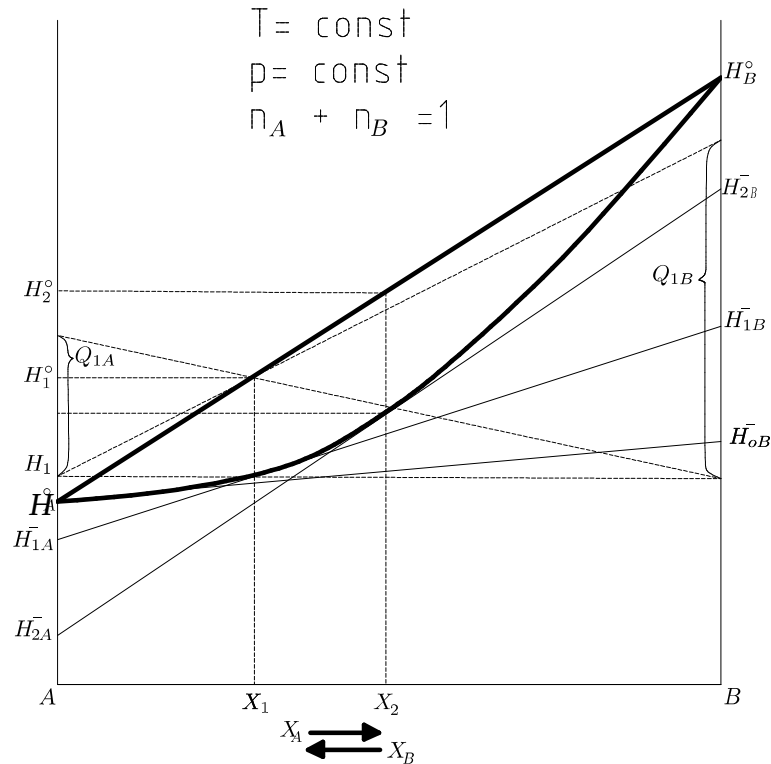
Wstęp

Efekt cieplny rozpuszczania ciała stałego w cieczy jest sumą dwóch składowych:

- efektu cieplnego burzenia sieci krystalicznej (topnienie)
- efektu ewentualnej reakcji cząsteczek substancji rozpuszczonej z cząstkami rozpuszczalnika (solvatacja – zwana w przypadku roztworów wodnych hydratacją).

Pierwszy z nich jest zawsze endotermiczny, drugi zazwyczaj egzotermiczny. Proces rozpuszczania bilansujący te dwa efekty cieplne może więc być egzo- lub endotermiczny. Celem uproszczenia obrazu zjawiska celowe jest oddzielne rozpatrzenie dwóch układów:

- układu w którym istnieją tylko procesy solwatacyjne (np. mieszanie dwóch cieczy)
- układu w którym obok solwatacji ma miejsce burzenie sieci (rozpuszczanie ciała stałego w cieczy). Ilustracja 1 obrazuje pierwszy z tych przypadków.



Ilustracja 1: Entalpia 1 mola roztworu składników A i B wyrażona jako funkcja stężenia

H_A^0, H_B^0 – entalpia 1 mola czystych składników A lub B,

H_1^0 – entalpia 1 mola roztworu o składzie X_1 w przypadku, gdy składnik A i B tworzyły roztwór doskonały,

H_1 – rzeczywista entalpia roztworu o stężeniu X_1 ,

$\Delta H_1 = H_1^0 - H_1$ – efekt cieplny powstania 1 mola roztworu o składzie X_1 , z czystych

$Q_{1A} = \Delta H_1 / H_{1A}$ lub $Q_{1B} = \Delta H_1 / H_{1B}$ nazywa się ciepłem mieszania (rozpuszczania),

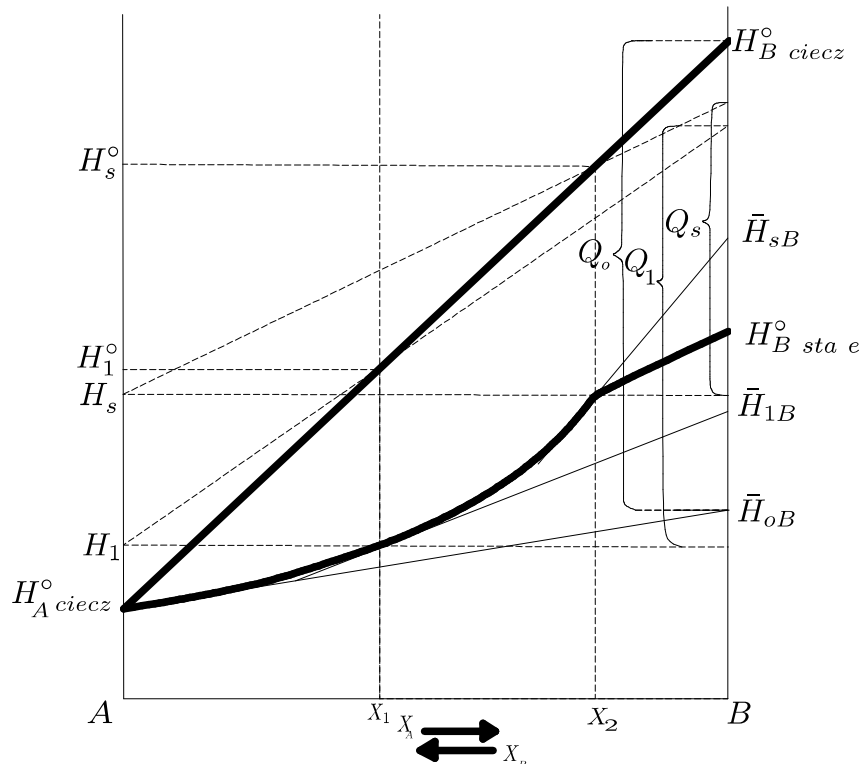
$\bar{H}_{1A}, \bar{H}_{1B}$ – są to cząstkowe molowe entalpie składników A i B w roztworze o stężeniu X_1 . Wielkości te określają zmianę entalpii układu spowodowaną dodaniem 1 mola składnika A lub B do roztworu o składzie X_1 , gdy masa roztworu jest tak duża, że związana z tym zmiana stężenia jest zanedbywalnie mała. Jak widać na rysunku, cząstkowe molowe entalpie są funkcjami stężenia,

$H_B^0 - \bar{H}_{1B}$ – efekt cieplny mieszania (rozpuszczania) 1 mola składnika B w dużej masie roztworu (zaniedbywana zmiana stężenia) 1 mola składnika B w dużej cząstkowe ciepło rozpuszczania,

$\bar{H}_{2B} - \bar{H}_{1B}$ – ciepło rozcieńczania od stężenia X_2 do X_1 przeliczone na 1 mol składnika B,

$H_B^0 - \bar{H}_{oB}$ – ciepło rozpuszczania 1 mola składnika B w bardzo dużej ilości czystego rozpuszczalnika A. Jest to ciepło rozpuszczania w „roztworze nieskończenie rozcieńczonym” tzw. „pierwsze ciepło rozpuszczania Q_o ”

Zagadnienie komplikuje się, jeśli jedna z substancji badanego układu występuje w fazie stałej. Konieczne jest wówczas uwzględnianie ciepła topnienia oraz faktu pojawienia się granicznej rozpuszczalności (roztwory nasycone). Ilustracja 2 przedstawia zależność entalpii od stężenia w takim układzie.



Ilustracja 2: Entalpia 1 mola roztworu składników A i B jako funkcja stężenia. Z uwzględnieniem ciepła topnienia i ograniczonej rozpuszczalności. Składnik B w temperaturze i pod ciśnieniem odpowiadającym wykresowi występuje w fazie stałej

$H_{B\text{ ciecz}}^{\circ} - H_{B\text{ sta e}}^{\circ}$ – ciepło topnienia 1 mola substancji B,

H_1 – entalpia 1 mola roztworu o składzie X_1

H_s – entalpia 1 mola roztworu nasyconego o składzie X_s ,

H_s° – wartości entalpii, jaką miałyby 1 mol roztworu o składzie X_1 lub X_s , gdyby składniki A i B tworzyły roztwór doskonały,

$H_1^{\circ}, H_s^{\circ} - H^{\circ}$ – ciepło powstania 1 mola nasyconego roztworu B w A z czystych składników,

$Q_s = H_s^{\circ} - H_s / X_{sB}$ – ciepło rozpuszczania 1 mola substancji B w takiej ilości rozpuszczalnika A, że w efekcie końcowym dostaje się roztwór nasycony, tzw. pełne ciepło rozpuszczania,

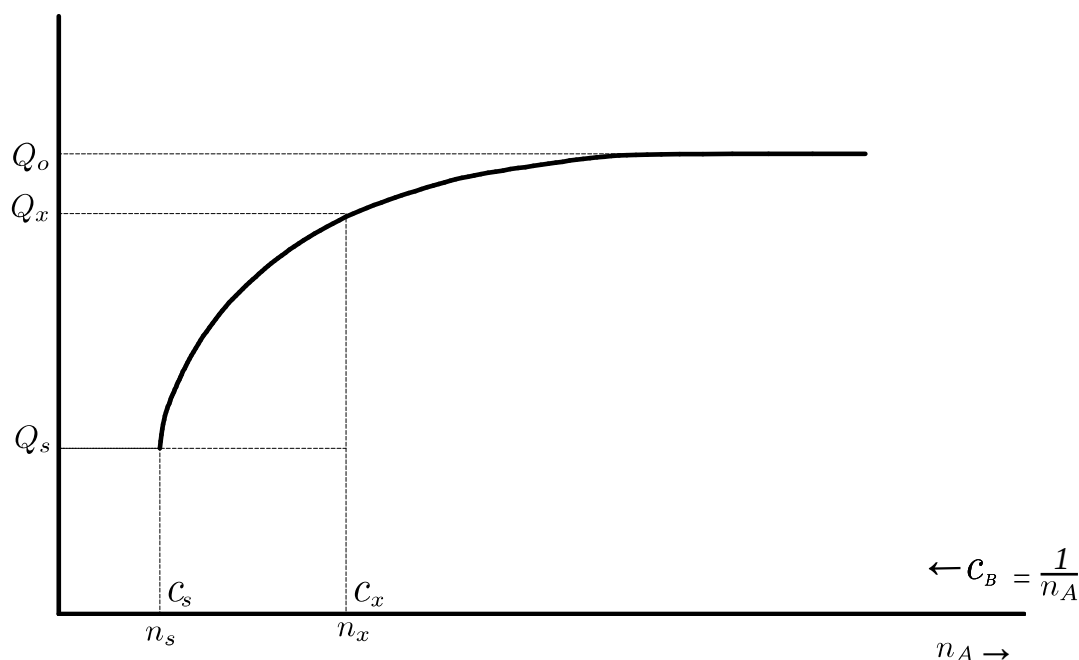
\bar{H}_{sB} – zmiana entalpii układu, spowodowana rozpuszczeniem 1 mola substancji w roztworze nasyconym (wartość ekstrapolowana) uzyskiwana na podstawie wyników otrzymywanych podczas rozpuszczania w dużej masie roztworów zbliżonych do stanu nasycenia,

$H_{B\text{ ciecz}}^{\circ} - \bar{H}_{sB}$ – ciepło rozpuszczania 1 mola substancji B w roztworze nasyconym (tzw ostateczne ciepło rozpuszczania)

\bar{H}_{oB} – zmiana entalpii układu spowodowana rozpuszczeniem 1 mola substancji B w bardzo dużej ilości rozpuszczalnika A $Q = H_{B\text{ ciecz}}^{\circ} - \bar{H}_{oB}$, ciepło rozpuszczania 1 mola substancji B w bardzo dużej ilości czystego rozpuszczalnika (tzw. pierwsze ciepło rozpuszczania),

$H_{B\text{ ciecz}}^{\circ} - \bar{H}_{1B}$ – ciepło rozpuszczania 1 mola substancji B w dużej ilości roztworu (zaniedbywalnie mała zmiana stężenia) o stężeniu X_1 . Jest to tzw. cząstkowe ciepło rozpuszczania

Doświadczalnie wyznacza się zazwyczaj ciepło rozpuszczania 1 mola badanej substancji w różnych ilościach rozpuszczalnika. Zależność taką pokazuje Ilustracja 3.



Ilustracja 3: Ciepło rozpuszczania 1 mola substancji B w n_a molach substancji A:

n_s – ilość moli rozpuszczalnika A, która tworzy roztwór nasycony z jednym molem substancji B,

Q_s – pełne ciepło rozpuszczania wartość ekstrapolowana dla $n_A \rightarrow n_s$.

Jest to ciepło rozpuszczania 1 mola substancji B w n_s molach czystego rozpuszczalnika A, powstaje wtedy roztwór nasycony,

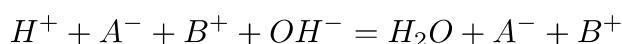
Q_o – pierwsze ciepło rozpuszczania ekstrapolowana dla $n_A \rightarrow \infty$, $c_B \rightarrow 0$. Jest to ciepło rozpuszczania 1 mola substancji B w nieskończenie dużej ilości moli rozpuszczalnika A,

$Q_x - Q_s$ – ciepło rozcieńczenia. Jest to efekt cieplny spowodowany dodaniem $n_x - n_s$ moli rozpuszczalnika A do roztworu nasyconego zawierającego jeden mol B

Wyznaczanie przebiegu krzywej pokazanej na Ilustracji 2 w oparciu o dane pomiarowe, pokazane przykładowo na Ilustracji 3 wymaga dodatkowo znajomości entalpii czystych składników.

Ciepło reakcji kwas – zasada (reakcja zobojętniania)

W wyniku reakcji kwasu z zasadą powstaje zawsze nie zdysocjowana cząsteczka wody. Reakcję zobojętniania można ogólnie zapisać równaniem:



Istnieją dwie możliwości przebiegu procesu:

a) w przypadku jeśli kwas, zasada i powstająca sól są częściowo zdysocjowane, wówczas obserwowany doświadczalnie efekt cieplny procesu będzie sumą ciepła dysocjacji kwasu i zasady, częściowej asocjacji soli oraz asocjacji jonu wodorowego i hydroksylowego na praktycznie nie zdysocjowaną wodę. mierzone ciepło reakcji zobojętniania powinno być w takim przypadku zależne od rodzaju reagujących substancji.

b) w przypadku jeśli kwas, zasada oraz sól są praktycznie całkowicie zdysocjowane, ciepło zobojętniania jest praktycznie równe ciepłu powstawania wody. Mierzone ciepło reakcji byłoby w takim przypadku niezależne od rodzaju kwasu i zasady.

$$Q = \Delta H = (m_{sz}c_{sz} + m_w c_w) \Delta t_x^\circ$$

gdzie:

m_{sz} – masa zlewki wewnętrznej kalorymetru + masa szklanego mieszadła [g]

m_w – masa wody

c_{sz} – ciepło właściwe szkła 0,19 [kal/g]

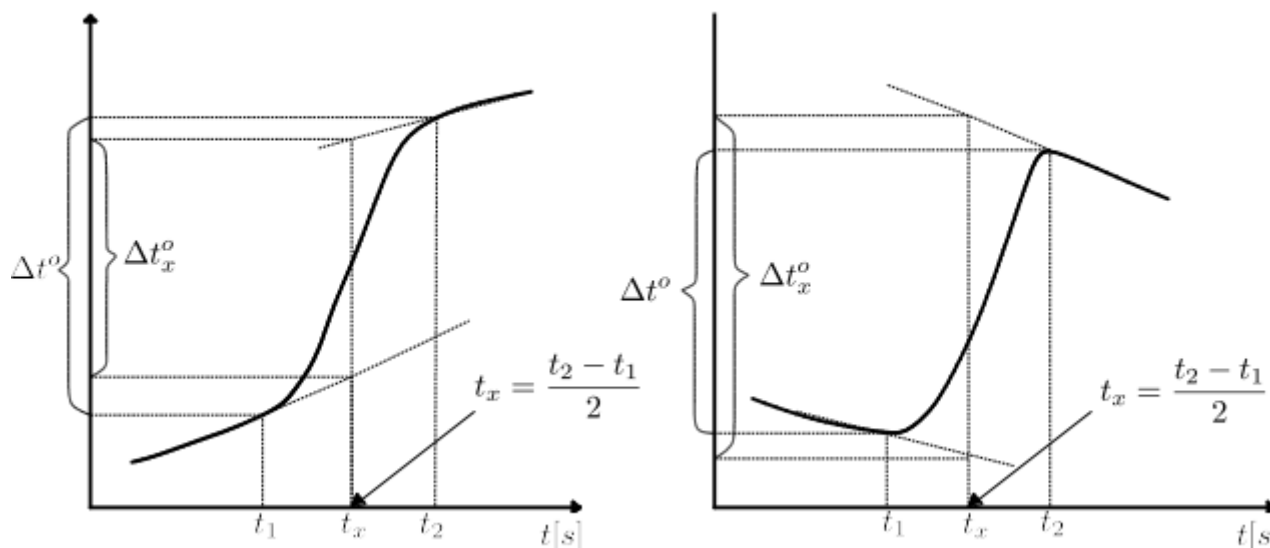
c_w = ciepło właściwe wody 1 [kal/g]

Wyrażenie w nawiasie określa więc pojemność cieplną kalorymetru (dla uproszczenia pomija się pojemność cieplną dodawanego ługu). Mierzona zmiana temperatury układu kalorymetrycznego jest zazwyczaj sumą dwóch czynników:

$$\Delta t^\circ = \Delta t_x^\circ + \Delta t_u^\circ$$

Δt_x° – jest potrzebną dla dalszych wyliczeń zmianą temperatury, wywołaną efektem cieplnym badanego procesu.

Δt_u° – jest zmianą temperatury, wywołaną wymianą ciepła między układem kalorymetrycznym i otoczeniem. Wielkość ta może być dodatnia (gdy temperatura otoczenia jest wyższa od temperatury kalorymetru) lub ujemne (w przypadku przeciwnym). Na Ilustracji 4 pokazano graficzny sposób wyznaczenia. W oparciu o dane pomiarowe, wartości Δt_x° dla omawianych wyżej dwóch przypadków. Podane na Ilustracji 4 przebiegi odpowiadają znacznej różnicy temperatur i otoczenia. Zazwyczaj różnica ta jest niewielka, w związku z czym początkowe i końcowe odcinki krzywej mają bardziej płaski przebieg.



Ilustracja 4: Temperatura układu reagującego w kalorymetrze jako funkcja czasu, t_1 jest momentem początku reakcji (moment dodania ługu lub kwasu)

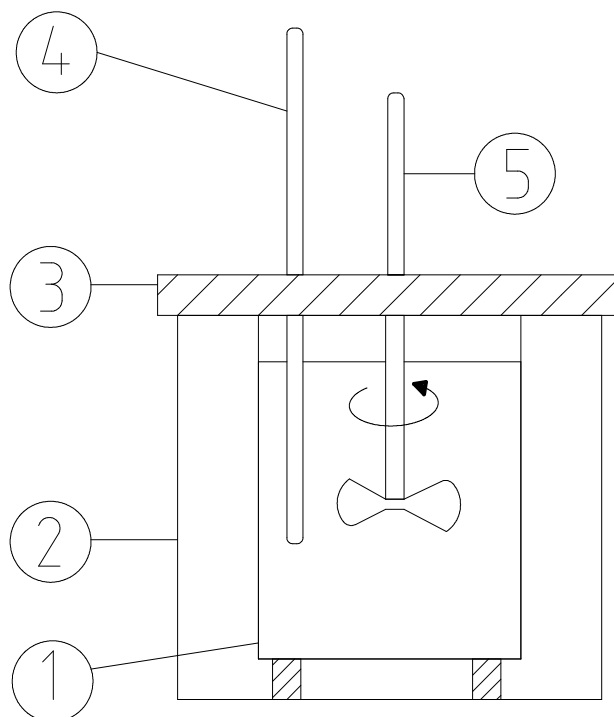
Cel ćwiczenia

1. Wyznaczenie zależności ciepła rozpuszczania 1 mola NaOH (lub KOH) od ilości moli wody w roztworze.
2. Wyznaczanie ciepła zobojętniania ługów sodowego i potasowego kwasem solnym i azotowym. W oparciu o uzyskane wyniki należy wyciągnąć wnioski co do stopnia dysocjacji użytych roztworów kwasów i zasad oraz powstających soli.

Wykonanie ćwiczenia i opracowanie wyników

Zasada pomiaru kalorymetrycznego

W ćwiczeniu niniejszym zastosowano proste urządzenie kalorymetryczne pokazane na Ilustracji 5



Ilustracja 5: Kalorymetr: 1 - zlewka, w której prowadzi się reakcję; 2 - zlewka zewnętrzna (warstwa powietrza pomiędzy zlewkami 1 i 2 spełniająca rolę izolacji cieplnej), 3 - pokrywa, 4 - termometr, 5, mieszadło

Wyliczenie efektu cieplnego badanego procesu jest możliwe w oparciu o pomiar zmiany temperatury Δt_x° w czasie jego przebiegu w układzie kalorymetrycznym. Obliczeń należy dokonać na podstawie bilansu cieplnego krzywych.

Wyznaczanie ciepła rozpuszczenia

Należy zważyć na wadze technicznej (z dokładnością do 0,1g) zlewkę wewnętrzną kalorymetru, wlać do niej około 540 ml (tj około 30 moli) wody i zważyć ponownie wyznaczając w ten sposób m_w . Zamyka się kalorymetr pokrywą, włącza mieszadło i wykonuje 10 odczytów temperatury co 15 sekund. Następnie należy wprowadzić do kalorymetru około 1/20 mola krystalicznego ługu sodowego (ług odważa się na szkiełku zegarkowym nakładając granulki pincetą) lub ługu potasowego odważonego na wadze analitycznej z dokładnością do 0,01g. Wykonuje się dalsze odczyty temperatury co 15 sekund aż do całkowitego rozpuszczenia dodanej substancji i zahamowania wzrostu temperatury. Operację należy powtórzyć dodając do uzyskanego roztworu kolejno 1/20, 1/10 i 1/5 mola tego samego ługu (końcowy roztwór powinien zawierać około 2/5 mola ługu). Dane pomiarowe należy notować według wzoru Tabeli 1. W oparciu o dane Tabele 1 należy sporządzić wykres umożliwiający wyznaczenie wartości ΔT_x . Posługując się tymi wielkościami można wyliczyć ze wzoru, efekty cieplne badanych procesów rozpuszczenia. Dane te należy zanotować według schematu Tabeli 2.

W oparciu o dane Tabeli 2 należy sporządzić wykres zależności ciepła rozpuszczenia 1 mola ługu od ilości moli wody. Na osi odciętych wykresu należy również nanieść odpowiednie wartości stężeń ługu w molach na 1000 gramów wody.

Tabela 1: Wyniki pomiarów ciepła rozpuszczenia masa wody $m_{H_2O} = [g]$, masa ługu w roztworze przed pomiarem $m_1 = [g]$, masa ługu w roztworze po pomiarze $m_2 = [g]$, rozpuszczono w czasie pomiaru $m = m_2 - m_1 = [g]$

nr pomiaru 1		nr pomiaru 2		nr pomiaru 3		nr pomiaru 4	
$m_1 =$	[g]	$m_1 =$	[g]	$m_1 =$	[g]	$m_1 =$	[g]
$m_2 =$	[g]	$m_2 =$	[g]	$m_2 =$	[g]	$m_2 =$	[g]
$m =$	[g]	$m =$	[g]	$m =$	[g]	$m =$	[g]
t [s]	t° [°C]	t [s]	t° [°C]	t [s]	t° [°C]	t [s]	t° [°C]

Tabela 2: Wartość ciepła, rozpuszczenia wyliczona w oparciu o dane Tabeli 1 ilość moli wody $n_{H_2O} =$ [mol], pojemność układu kalorymetrycznego = [kkal/C]

Nr pomiaru	n_1 [mol]	n_2 [mol]	ΔT_x^o [°C]	Q_1 [kal]	Q_2 [kal]	$Q = \frac{Q_2}{n_2}$ [kal/mol]	$n'_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_2}$

n_1 – Ilość ługu dodana w pomiarze

n_2 – Sumaryczna ilość ługu w roztworze

ΔT_x^o – zmiana temperatury, wywołana efektem cieplnym badanego procesu.

Q_1 – Ciepło rozpuszczania n_1 moli w roztworze

Q_2 – Sumaryczne ciepło rozpuszczania n_2 moli ługu

Q – Sumaryczne ciepło rozpuszczania przeliczone na 1 mol ługu

n'_{H_2O} – Ilość moli wody przypadającej w roztworze

Ciepło zobojeźniana

1. Do roztworu uzyskanego w trakcie wyznaczania ciepła rozpuszczania (zawierającego około 2/5 mola ługu) należy dodać, odmierzone cylindrem miarowym, 25ml 4n kwasu solnego. Mierzy się przy tym zmianę temperatury w czasie w sposób opisany w poprzednim rozdziale. Wyniki notuje się według schematu tabeli 31 (notując również rodzaj i ilość moli dodawanego kwasu oraz objętość dodanego roztworu). Efekt cieplny procesu neutralizacji wylicza się podobnie jak wyżej, uwzględniając w bilansie pojemność cieplną danego roztworu kwasu (dla uproszczenia przyjmuje się ciepło właściwe roztworu równą ciepłu właściwemu wody) oraz jego temperaturę początkową

$$Q = \Delta H = (m_{sz}c_{sz} + m_w c_w)\Delta T_x + m_{kw}c_w \Delta t_x^{o'}$$

gdzie $\Delta t_x^{o'}$ jest równe wartości Δt_x^o pomniejszonej lub powiększonej o różnicę temperatur pomiędzy temperaturą początkową roztworu ługu oraz temperaturą początkową roztworu kwasu.

Wyliczony efekt cieplny należy przeliczyć na 1 mol wody powstającej w wyniku reakcji zobojeźniana. Od wyniku należy odjąć ciepło rozcieńczenia kwasu, które wynosi dla HCl: 450[kal/mol], dla HNO₃: 50 [kal/mol]

2. Doświadczenie powtarza się dodając do tego samego roztworu (zawierającego ług i powstały w wyniku jego częściowego zobojętnienia chlorek) 25 ml 4n kwasu azotowego. Celem znalezienia ciepła zobojętnienia, przeliczonego na 1 mol powstającej wody, postępuje się jak wyżej.
3. Należy powtórzyć doświadczenia 1 oraz 2 zobojętniając kolejno kwasem solnym i azotowym roztwór drugi z ługów. Celem wykonania tego ćwiczenia sporządza się od razu około 0,4 n roztworu ługu.

Przyjmując podane w tekście dokładności ważenia, uwzględniając dokładność pomiaru różnicy temperatur oraz przyjmując dokładność cylindra miarowego ± 1 ml należy wyliczyć błąd względny pomiaru ciepła zobojętniania (przyjmujemy że błąd przyjętych wartości ciepła właściwego jest zanedbywalnie mały ciężar właściwy 4n HCl = 1,07 g/cm³, 4n HNO₃ = 1,13g/cm³)

W oparciu o uzyskane wyniki oraz wyliczoną wartość błędu należy odpowiedzieć i uzasadnić, która z wysuniętych w rozdziale „Ciepło reakcji kwas zasada” hipotez jest słuszna w badanym przypadku