

## Ć w i c z e n i e 4

### REGUŁA HESSA

#### WYZNACZANIE CIEPŁA ROZPUSZCZANIA TRUDNO ROZPUSZCZALNYCH WODOROTLENIKÓW

##### Przybory i odczynniki

kalorymetr	MgO
termometr (dokładność pomiaru $0,05^{\circ}\text{C}$ )	ZnO
mieszadło	CaO
pipeta na 100 ml	2 n HCl
dwie naczynka wagowe	
<del>dwie szkiełka zegarkowe</del>	
szpatelka	

##### Wprowadzenie

Reguła Hessa powiada, że ciepło reakcji przebiegającej pod stałym ciśnieniem lub w stałej objętości zależy jedynie od stanu wyjściowego i końcowego (rodzaj, ilość, stężenie substratów i produktów reakcji oraz temperatura). Regułę tę stosuje się zazwyczaj do wyliczania ciepła reakcji w oparciu o zebrane, w dobrze już dziś opracowanych tablicach, dane termodynamiczne ciepła tworzenia substancji reagujących. Rozwinięciem reguły Hessa jest równanie Kirchhoffa, określające zależność ciepła reakcji od temperatury.

Znajomość reguły Hessa umożliwia również pośrednie wyznaczenie ciepła reakcji, których bezpośredni pomiar jest trudny lub praktycznie niewykonalny. Podręcznikowymi przykładami takiego postępowania są oznaczenia efektów cieplnych:

- przemiany  $\text{C}_{\text{grafit}} \rightarrow \text{C}_{\text{diament}}$  w oparciu o pomiar ciepła spalania,
- syntezy metanu w oparciu o pomiar ciepła spalania,
- tworzenia stopów metali w oparciu o pomiar ciepła reakcji z kwasem itp.

## Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie ciepł rozpuszczania wodorotlenków wapnia, magnezu i cynku.

Dla zorientowania się w rozpuszczalności tych związków w wodzie należy wyliczyć, posługując się iloczynami rozpuszczalności, stężenia odpowiednich roztworów nasyconych (tabela 4.I).

T a b e l a 4.I

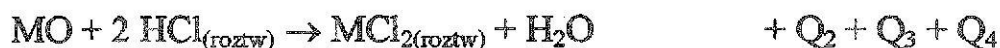
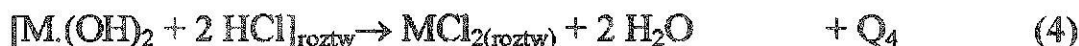
Iloczyn rozpuszczalności wodorotlenków <sup>a</sup>

	t° [°C]	Iloczyn rozpuszczal- ności	Stężenie		pH nasy- c. roztw.
			[moli/litr]	[g/litr]	
Ca (OH) <sub>2</sub>	18	5,47 · 10 <sup>-6</sup>			12,7
Mg (OH) <sub>2</sub>	18	6,0 · 10 <sup>-10</sup>			10,25
Zn (OH) <sub>2</sub>	25	1,3 · 10 <sup>-17</sup>			9,0

<sup>a</sup> N.P. Żuk, Korrozja i ochrona metali, Moskwa 1957

Jak wiadomo z poprzedniego ćwiczenia, wyznaczenie ciepł rozpuszczania dobrze rozpuszczalnych związków nie przedstawia większych trudności. W przypadku złej rozpuszczalności, trudność polega na konieczności wykonania pomiaru z użyciem niewielkiej ilości substancji rozpuszczanej lub dużych ilości rozpuszczalnika. Zmiany temperatury obserwowane w takim przypadku w pomiarze kalorymetrycznym będą niewielkie, a - co za tym idzie - błąd oznaczenia będzie duży. W przypadku wodorotlenków magnezu, cynku i wapnia dodatkową trudność stanowi uzyskanie ich w postaci umożliwiającej dokładne odważenie (w czasie suszenia może następować częściowy rozkład). Trudności tych można uniknąć wyznaczając ciepło rozpuszczania wodorotlenków na drodze pośredniej - w oparciu o pomiar ciepła reakcji odpowiedniego tlenku z roztworem kwasu. Należy przy tym tak dobrać kwas, aby powstająca sól była dobrze rozpuszczalna (np. kwas solny).

Można przedstawić dwa schematy przebiegu reakcji tlenku z wodnym roztworem kwasu:



Stan wyjściowy i końcowy w przypadku obydwu dróg przebiegu procesu jest ten sam (założywszy  $t^{\circ} = \text{const}$ ), a więc i efekty cieplne procesów I i II są sobie równe:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4. \quad (5)$$

- $Q_1$  - można wyznaczyć w pomiarze kalorymetrycznym,
- $Q_2$  - wylicza się znając ciepła tworzenia substancji reagujących,
- $Q_3$  - jest szukanym ciepłem rozpuszczania wodorotlenku,
- $Q_4$  - jest ciepłem reakcji zobojętnienia.

### Wykonanie

Pomiar wykonuje się w kalorymetrze. Aparaturę oraz metodykę pomiaru opisano w poprzednim ćwiczeniu ("Ciepło rozpuszczania i neutralizacji").

1. Wyznaczenie ciepła rozpuszczania wodorotlenków magnezu i cynku

Pomiar kalorymetryczny wykonuje się wprowadzając około 1/10 mola tlenku (około 4 g MgO lub około 8 g ZnO, odważone na wadze analitycznej) do około 500 g 2 n kwasu solnego (roztwór odważa się z dokładnością do 1 g). Przyrost temperatury w czasie reakcji  $\Delta t_x^{\circ}$  wyzna-

cza się w sposób omówiony w poprzednim ćwiczeniu. Efekt cieplny procesu wylicza się przyjmując w bilansie cieplnym ciepło właściwe roztworu równe 0,88 kal/g. Ciepło reakcji przelicza się na jeden mol tlenku (kwas jest w nadmiarze).

Ciepło powstawania stałego wodorotlenku [reakcja (2)] można wyliczyć posługując się podanymi w tabeli 4.II ciepłami tworzenia.

T a b e l a 4.II

Ciepła tworzenia w kkal/mol;  
Temperatura 298°K; p = 1 atm<sup>a</sup>

H <sub>2</sub> O ciecz	CaO	MgO	ZnO	Ca(OH) <sub>2st</sub>	Mg(OH) <sub>2st</sub>	Zn(OH) <sub>2st</sub>
-68,35	-151,7	-146,1	-83,5	-236,0	-218,7	-155,8

<sup>a</sup> Kalendarz Chemiczny, PWT, W-wa 1954.

Ciepło zobojętniania kwasu zasadą [reakcja (4)] jest, jak wiadomo z poprzedniego ćwiczenia, wartością stałą. Przyjmujemy wartość 13,92<sup>±</sup> ± 0,06 kkal na mol powstającej wody.

Posługując się tymi danymi można wyliczyć ciepło rozpuszczania wodorotlenków [reakcja (3)]. Należy wyliczyć błąd względny oznaczenia.

## 2. Wyznaczanie ciepła rozpuszczania wodorotlenku wapnia

Jak wskazują dane tabeli 4.I, wodorotlenek wapnia rozpuszcza się w wodzie w ilościach rzędu dziesiątych grama na litr. Można więc podjąć próbę bezpośredniego wyznaczania ciepła rozpuszczania. W tym celu wykonuje się pomiar według następującego schematu: do zlewki kalorymetrycznej zawierającej około 500 g wody ( $\pm 1$  g) wprowadza się około 0,5 g CaO (odważone na wadze analitycznej)\*. Efekt cieplny Q<sub>5</sub>, wyliczony w oparciu o zmierzony przyrost temperatury, będzie sumą ciepła reakcji (2) oraz częściowego rozpuszczania utworzonego wodorotlenku (podane tu ilości substancji są tak dobrane, aby powstał nasycony roztwór wodorotlenku wapnia). Po ustaleniu się temperatury wprowadza się do tak otrzymanego układu dodatkowo około 5 g CaO (waga ana-

\*Uwaga: tlenek wapnia jest higroskopijny - powinien więc być przechowywany w naczyniach ze szlifem oraz odważany w zamkniętych naczyniach wagowych.

lityczna). Wyznaczony tym razem efekt cieplny  $Q_6$  będzie wywołany wyłącznie reakcją (2), gdyż roztwór był nasycony względem  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $Q_6$  podzielone przez ilość moli dodanego  $\text{CaO}$  jest równe ciepłu  $Q_2$ ). Różnica tych dwu efektów cieplnych, przeliczonych na 1 mol, odpowiada więc ciepłu rozpuszczania wodorotlenku wapnia. Celem dokładniejszego wyznaczenia tej wielkości postępuje się podobnie jak w punkcie 1. Do uzyskanego w opisany wyżej sposób układu (zawierającego około 5,5 g  $\text{CaO}$  przereagowanego na wodorotlenek) dodaje się 100 ml 2n  $\text{HCl}$  (uwaga: wyliczając efekt cieplny procesu  $Q_3$  należy uwzględnić w bilansie cieplnym temperaturę początkową kwasu; przyjmujemy, że ciepło właściwe otrzymanego roztworu jest równe 0,85 kal/g).

Poprawkę na efekt cieplny rozcieńczania dodawanego kwasu  $Q_7$  wyznacza się kalorymetrycznie wprowadzając w osobnym pomiarze 100 ml 2 n  $\text{HCl}$  do 500 g wody.

Należy porównać:

- wyznaczone w doświadczeniu ciepło reakcji (2) z wartością tego ciepła wyliczoną na podstawie danych tabeli 4.II;
- wartość ciepła rozpuszczania wodorotlenku wapnia wyliczoną z ciepła reakcji  $\text{CaO}$  z wodą ( $Q_5, Q_6$ ) z efektem cieplnym rozpuszczania wyliczonym na podstawie pomiaru kalorymetrycznego reakcji z kwasem (wyliczyć błędy względne tych oznaczeń).

### Znaczenie praktyczne

Jak widać z opisanego wyżej doświadczenia, posługując się regułą Hessa oraz pomiarami kalorymetrycznymi odpowiednio dobranych procesów można pośrednio wyznaczyć ciepła reakcji, których bezpośredni pomiar jest trudny. Należy w tym celu wykonać pomiar kalorymetryczny procesu, którego jedno z ogniw pośrednich stanowi interesująca nas reakcja. Proces dobiera się tak, aby pomiar nie narażał na większych trudności doświadczalnych. Należy zaznaczyć, że nie ma tu ogólnej reguły postępowania. Dobór badanych procesów zależy od pomysłu badacza.

Z rozpatrywanych w tym ćwiczeniu reakcji duże praktyczne znaczenie posiada kwasowe rozpuszczanie tlenku cynku. Proces ten stosuje się dla otrzymania roztworów soli cynku stosowanych w procesie hydrometalurgicznym. W tym celu łąguje się roztworem kwasu siarkowego prażone utleniająco rudy zawierające tlenek cynku.