# Лабораторная работа № 1. Определение содержания кислоты по тепловому эффекту нейтрализации.

1. **Термохимия.**
2. **Второй закон термодинамики и его приложения.**

**1. Термохимия**

Основой термохимии является закон Гесса, согласно которому тепловой эффект химической реакции определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути и числа промежуточных стадий. Этот закон рассматривают как следствие первого закона термодинамики в применении к химическим процессам. Тепловой эффект химической реакции измеряется при соблюдении следующих условий:

1. объем или давление постоянны;
2. не совершается никакой работы, кроме работы расширения;
3. температуры исходных веществ и продуктов реакции
одинаковы.

Для удобства сопоставления тепловых эффектов и других термодинамических функций вводится представление о стандартных условиях: *р* =1 атм*., Т* =298 К. В справочной литературе приводятся изменения энтальпии процессов образования, сгорания, растворения при стандартных условиях – для 1 моля вещества. Надстрочный индекс «о» характеризует стандартное давление, подстрочный – стандартную температуру.

В термохимических расчетах широко используют следующие два следствия из закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммами теплот образования продуктов реакции и исходных веществ умноженных на стехиометрические коэффициенты веществ в уравнении реакции

.

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммами теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты веществ в уравнении реакции

..

Под теплотой образования понимают тепловой эффект образования 1 моля сложного вещества из простых веществ.

Под теплотой сгорания подразумевают тепловой эффект сгорания 1 моля вещества в токе кислорода с образованием высших оксидов, входящих в это соединение элементов.

***Пример 1***

Определить тепловой эффект образования аммиака из простых веществ по тепловым эффектам реакций:

2Н2 + О2 → 2Н2О (ж.), ∆1 = − 571,68 кДж/моль; (1)

4NH3 + 3O2 → 6Н2О (ж.)+ 2N2, ∆2 = − 1530,28 кДж/моль. (2)

**Решение:**

 N2 + H2 → NH3 ∆*H*3 = *х*. (3)

Умножим уравнение (1) на (3) и вычтем из него уравнение (2)

6Н2+ 3О2 − 4NH3 − 3O2 → 6Н2О − 6Н2О + 2N2 (4)

∆*H*4 = .

Делим уравнение (4) на 4 и получаем новое уравнение (5), тепловой эффект которого нам необходимо определить:

 H2+ N2 → NH3.

 (5)

**Ответ:** .

***Пример 2***

Определить тепловой эффект реакции гашения извести и вычислить, сколько тепла выделяется при получении одной тонны гашеной извести.

**Решение:**

CaO + H2O = Ca(OH)2

В справочнике находим значение образования веществ:

∆*H0298*(CaO) = ‒635,5 , ∆*H0298*(H2O) = ‒285,3 ∆*H0298*(Ca(OH)2) = ‒986,6 .

Проводим вычисление по следствию закона Гесса:

∆*H0298,х.р.*= ∆*H0298*(Ca(OH)2) ‒(∆*H0298*(CaO) + ∆*H0298*(H2O)) = ‒986,6 ‒ (‒635,5 +(‒285,3)) =‒65,8

Составляем пропорцию исходя из молярной массы М(Ca(OH)2)= 74г/моль:

При получении 74г Ca(OH)2 выделяется 65,8

106 г x

x= кДж.

**Ответ:** . для получения тонны Ca(OH)2 необходимо кДж.

**2. Второй закон термодинамики и его приложения**

Первый закон термодинамики применяется при расчетах энергетического баланса систем. Однако он не определяет, в каком направлении и до какого предела будет протекать тот или иной процесс и какая наибольшая полезная работа совершается при этом. Ответы на указанные вопросы дает второй закон термодинамики.

Второй закон термодинамики даёт возможность определить, какими должны быть внешние условия, чтобы интересующий нас процесс мог происходить в нужном направлении и в требуемой степени.

Для изолированных систем второй закон термодинамики предлагает критерий ‒ энтропия S, который характеризует возможность, направление и предел самопроизвольного протекания термодинамических процессов.

Рассмотрим изменение энтропии в некоторых процессах.

1. *Энтропия фазового перехода (плавление, испарение и др.).*

Поскольку *Т = const*, то

.

Плавление и испарение переводят систему из состояния с большим порядком расположения частиц в состояние с меньшим порядком *S*испар*. > S*плав.

***Пример 1***

Вычислить изменение энтропии при плавлении и испарении этилена, если *t*пл*=* 103,9К, *∆Q*пл=3363 Дж/моль, *t*кип=169,4 К, *∆Q*исп=13595,4 Дж/моль.

**Решение:**

**Ответ:** *∆S*пл = 32,46 Дж/мольК; *∆S*исп = 80,26 Дж/мольК*.*

2. Изменение энтропии в результате проведения химических реакций можно рассчитать зная абсолютные значения энтропии всех участвующих в реакции веществ используя следствие закона Гесса.

.

.

***Пример 2***

Вычислить изменение энтропии образования аммиака при стандартных условиях:

; ;

.

**Решение:**

N2(г) + 3H2(г) → 2NH3(г)

*∆S* =2 ∙ 193 − (192 + 3 ∙ 131) = − 199 Дж/моль К.

**Ответ:** *∆S* = −199 Дж/моль∙К.

Одна из наиболее важных и часто употребляемых на практике термодинамических функций – свободная энергия Гиббса *∆G*, ее называют также *свободной энтальпией*, изобарно-изотермическим или изобарным потенциалом.

*∆G = ∆H − T∆S.*

***Пример 3***

Вычислить изменение энергии Гиббса для реакции окисления глюкозы по уравнению в стандартных условиях.

С6Н12О6 (тв.) + 6О2 (г.) → 6СО2 (г.) + 6Н2О (ж.)

**Решение:**

Находим данные для и в справочнике

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | С6Н12О6 | О2 | СО2 | Н2О |
|  |  | 0 |  |  |
|  |  |  |  |  |

**Ответ:** .

Большое отрицательное значение *∆G*хр показывает, что окисление глюкозы – процесс самопроизвольный. Тогда как же она сохраняется на воздухе в течение длительного времени без признаков химических изменений? В этом проявляется ограниченность химической термодинамики, которая позволяет лишь получать сведения о возможном направлении реакции, но ничего не говорит относительно ее скорости.

***Пример 4***

Вычислить изменение энергии Гиббса для реакции восстановления оксида хрома (III) алюминием.

**Решение:**

2Al (т.) + Cr2O3 (т.) → 2Cr (т.) + Аl2O3 (т.)

 = 0, = 0, = −1576 кДж/моль,

 = −1046,8 кДж/моль.

Используем следствие закона Гесса:

.

**Ответ:** .

**Цель:** определить содержание кислоты в растворе по теплоте её нейтрализации

**Задачи работы**

1. Определить постоянную калориметра

2. Определить количество тепла, выделившегося при нейтрализации кислотой щелочи неизвестной концентрации и при разведении (смешивании) веществ

3. Определить теплоту разведения кислоты

**Обоснование**

При взаимодействии моль-эквивалента сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных водных растворах выделяется почти одинаковое количество теплоты: =-55,9 кДж/моль при 298К. Постоянство теплот нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, из ионов водорода (точнее из ионов гидроксония –) кислоты и ионов основания образуются молекулы воды:

В тепловой эффект, наблюдаемый при нейтрализации, помимо теплоты нейтрализации входят теплоты разведения кислоты щелочью и щелочи кислотой.

**Порядок выполнения работы**

**1. Определить постоянную калориметра**

Для этого стакан, в который налито 100 см3 дистиллированной воды, устанавливают в калориметр и закрывают крышкой с укреплённым в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставляют специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г измельчённой соли с известной теплотой растворения ( или). Проводят растворение соли. Графическим методом определяют изменение температуры при растворении соли и рассчитывают постоянную калориметра. Постоянная калориметра в данном случае будет равна отклонению величины теплоты растворения теоретической для данного количества соли от экспериментальной.

 m B F

 **T**

A g

 k p

 D

 n E C

 t (**Время), с**

Рис.1 – График для определения действительного изменения температуры

**Пример определение постоянной калориметра**

Определим моляльную концентрацию раствора, образующегося при растворении 5 г хлорида аммония .

Молярная массаравна M=53,5 г/моль. 5г составляет 5/53,5 = 0,0935 моль. В 500 г воды растворили 0,0935 моль, а в 1000 г будет растворено 0,187 моль. Следовательно, моляльность раствора m =0,187.

В справочнике для даны интегральные теплоты растворения: при m=0,1, = 15,1 кДж/моль и при m=0,2,= 15,19 кДж/моль. Методом интерполяции определяем интегральную теплоту растворения для m=0,187. Увеличение при увеличении моляльности на 0,1 составляет 15,19–15,1=0,09. Тогда увеличение на 0,187 – 0,1=0,087 равно 0,09∙0,087/0,1=0,0783. Отсюда, интегральная теплота растворения, при образовании раствора с моляльностью =0,187 равно =15,1+0,0783=15,1873 кДж/моль или в пересчете на массу растворенного вещества 15,1873/53,5=284 Дж/г.

При растворении 5 г поглотилось =284 5=1,42 кДж теплоты.

ΔТ=0,6 (по графику).

Теплоёмкость раствора приближённо равна теплоемкости воды, взятой в справочнике, С = 4,18 Дж г–1 К–1.

 *= − − (+) = −− (500+5)∙ 4,18=255,1*

**1. Определить теплоту нейтрализации кислоты**

Для определения теплоты нейтрализации в качестве калориметрической жидкости используют 0,15 М раствор щелочи а. В стакан наливают 100 см3 щелочи и устанавливают его калориметр. Нейтрализацию проводят раствором соляной кислоты неизвестной концентрации. В специальную пробирку наливают пипеткой 3 см3 кислоты и устанавливают пипетку в крышке калориметра. Затем в течение 7-10 минут фиксируют температуру «предварительного периода».

Определяют теплоту нейтрализации и разведения (смешения) приливая к большому объёму щелочи небольшой объём кислоты.

Определяют температуру разведения кислоты , вливая раствор кислоты (в таком же объёме, как при нейтрализации) в чистую воду, взятую в таком же объёме, как щелочь.

Расчёт концентрации кислоты проводится пропорционально количеству выделившейся теплоты с учётом, что энтальпия нейтрализации сильной кислоты равна −55,9 кДж/моль.

**Рекомендации по проведению расчётов и примеры расчётов теплоты растворения и теплоты нейтрализации**

При проведении работы к большому объёму щелочи прибавляется небольшой объём кислоты, поэтому объём кислоты значительно увеличится и при расчётах необходимо учитывать теплоту её разведения.

Тогда , ; и ,

где – теплота нейтрализации;

 – теплота нейтрализации и разведения;

 – теплота разведения.

Изменение температуры , как для процесса нейтрализации, так и для процесса разведения, определяют графически.

Теплоту нейтрализации определяют по формуле:

*,*

где – масса и теплоёмкость щелочи;

*–* масса и теплоёмкость кислоты;

– масса и теплоёмкость воды;

 – разность температур при нейтрализации,

 – разность температур при разведении,

 – постоянная калориметра.

Если принять, что теплоёмкости щелочи и кислоты приблизительно равны теплоёмкости воды, то формула расчёта теплоты нейтрализации примет вид:

Тогда количество прореагировавшей кислоты рассчитывается пропорционально тепловому эффекту нейтрализации кислоты щелочью: , а концентрация кислоты в данном случае равна:

Пример расчёта: *=* 0,62;

= 0,13;

 = 105 г;

 =3,1 г;

 = 255,1;

 = 3 мл.

= (105 ∙ 4,18 + 3,1 ∙ 418 + 255,1)·(0,13 – 0,62) = −346,43 Дж = −0,346 кДж

n = −0,346/ (–55,9) = 0,0062 моль

Молярная концентрация раствора равна = 0,0062/0,003 =2,06 моль/л

Массы растворов щелочи и кислоты можно определить по их плотности (m = ρV). Для этого необходимо измерить плотности растворов.