**Лабораторная работа № 1.** **Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена**

**1. Термохимия.**

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

**1. Термохимия**

Изучением теплот химических реакций занимается *термохимия* – один из важнейших разделов химической термодинамики.

Закон Гесса, по которому чаще всего проводят расчет тепловых эффектов процессов, является следствием первого закона термодинамики в применении к химическим процессам.

Из закона Гесса вытекает несколько следствий.

Согласно **первому** следствию из закона Гесса: *тепловой эффект любой химической реакции равен разности между суммами теплот образования конечных и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.*

В общем случае для любой химической реакции при р = const (изобарный процесс):

,

где n ‒ число молей вещества, участвующего в процессе.

Согласно **второму** следствию из закона Гесса: *тепловой эффект* любой химической реакции равен разности между суммами теплот сгорания исходных веществ и конечных продуктов, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

***Пример 1.***

Определить тепловой эффект º реакции

CH2(OH) – CH2(OH)(ж)= СH3-CHO (г.) +H2O(ж)

при Т= 298 К и Р = 1,013∙105 Па.

**Решение:**

В данном случае удобно рассчитать тепловой эффект реакции по тепловым эффектам сгорания. В справочнике находим тепловые эффекты сгорания всех реагирующих веществ до высших оксидов:

CH2(OH) – CH2(OH)(ж)+O2 = 2CO2 + 3H2O + Hº1

CH3CHO(г.) +O2 = 2CO2 + 2H2O + Hº2

Hº1=-1192,9∙106 Дж/моль, Hº2=1192,4∙106 Дж/моль.

Тепловой эффект сгорания воды º3 =0. По второму следствию закона Гесса:

Hºреакции = Hº1 − Hº2 − Hº3= (-1192,9+ 1192,4 – 0)∙10 6 = - 0,5∙106 Дж/моль.

**Ответ:** - 0,5∙106 Дж/моль.

Для химической термодинамики наиболее интересны химические реакции, протекающие с участием газообразных веществ. В этом случае:

 (уравнение состояния идеального газа), тогда

,

где *∆n* – изменение числа молей газообразных веществ в процессе реакции,

 Т – температура, К,

 – универсальная газовая постоянная.

***Пример 2.***

Определить тепловой эффект реакции

Al2O3(корунд) + 3SO3=Al2(SO4)3(кр.)+Hºx

если она протекает в автоклаве при постоянном объеме и T=298К.

**Решение.**

По известному тепловому эффекту реакции при постоянном давлении, используя уравнение определяем :

Значение R = 8314,3 Дж/градкмоль, =, т.к. конечный продукт Al2(SO4)3 твердый и для продуктов = из исходных веществ Al2O3 тв., SO3 – газ, а рассчитывается только по газообразным веществам.

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении рассчитывается по первому следствию закона Гесса, используя данные справочника:

Hº298, реакции = Hº298(Al2(SO4)3(кр.)) Hº298(Al2O4)3(кр.)) 3Hº298(SO3)

= -573,4 Кдж/моль.

Тогда тепловой эффект реакции при постоянном объеме будет:

=-573,4– (-3)8314,3298 = -573,4 +7,43 = -566,0 Кдж/моль.

**Ответ:** -566,0106 Кдж/моль.

Для количественной оценки теплоты, которую получает тело при нагревании, используется понятие теплоемкости.

***Мольная (молярная) теплоемкость* – это количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на один градус.**

Значения *ΔCp* для определенного интервала температур табулированы и рассчитываются по закону Гесса.

Изменение теплового эффекта с температурой равно разности теплоемкостей веществ участников реакции. Эти соотношения представляют уравнение Кирхгофа (1858 ) в дифференциальной форме:

Грубое приближение решения уравнения Кирхгофа имеет место когда *ΔCp = 0*, в этом случае тепловой эффект реакций от температуры не зависит.

Если ΔCp = const , то

***Пример 3.***

Определить тепловой эффект реакции при 500 К и давлении 1,013- 105 Па.

 СН3ОН(г)+O2 = СО2 + 2Н2О(г)

**Решение:**

Расчет будем вести по приближению решения уравнения Кирхгофа:

Для решения этого уравнения необходимо знать тепловой эффект реакции при какой-либо температуре. Удобно воспользоваться тепловым эффектом, вычисленным по закону Гесса для T1 = 298К. Тепловые эффекты образования исходных веществ и продуктов реакции берем для веществ, находящихся в газообразном состоянии по справочнику:

Hº298, реакции = Hº298(СO2) Hº298(Н2O) Hº298(O2) Hº298(СН3ОН)= (-393,51)+(-2241,84)-0,0-(-201,20)=-676,00 Кдж/моль.

=(СO2) (Н2O) (O2) (СН3ОН)

 (37,134+233,56-43,9- (29,36))·103=16,31103 Кдж/моль • град.

Hº500, реакции = (-676,00) +16,31∙(500-298)= -672,7 Кдж/моль.

**Ответ:** -672,7 Кдж/моль.

**2. Понятие об энтропии.**

Величина изменения энтропии используется для выяснения возможности самопроизвольного протекания процесса (в изолированных системах), а также для расчета химических равновесий.

Рассмотрим изменение энтропии в некоторых часто встречающихся случаях:

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

Поскольку Т=const, то

2.*Энтропия сжатия-расширения n молей идеального газа (Т=const)*

***Пример 4.***

При охлаждении 12,0 дм3 кислорода повысилась давление от 105 до 6∙106 кПа. Рассчитайте изменение энтропии процесса, считая кислород идеальным газом.

**Решение:**

= 2,303∙0,54∙8,314= -18,40 Дж/моль∙К

**Ответ:** -18,40 Дж/моль∙К

3.*Энтропия изобарного процесса*

При р=const , если в данном температурном интервале Ср = const, то

***Пример 5.***

Определите изменение энтропии при нагревании 30 г ледяной уксусной кислоты от 20 °С до 60 °С, Ср=2,194 Дж/моль∙К.

**Решение:**

=2,303∙0,5∙2,194∙=0,139 Дж/моль∙К

**Ответ:** 0,139 Дж/моль∙К

4.*Энтропия изохорного процесса*.

При V=const

5. Если в системе, *состоящей из идеального газа изменяется одновременно несколько параметров*, то

***Пример 6.***

Вычислите изменение энтропии при охлаждении 12 г кислорода от 290 до 233 К и одновременном повышении давления от 1,01∙105 до 60,6∙105 Па, если Ср = 32,9 Дж/моль∙К.

**Решение:**

2,303∙0,375∙32,9– 2,3030,3758,314 = -2,89 Дж/моль∙К

**Ответ:** -2,89 Дж/моль∙К

6.*Энтропия смешения идеальных газов*.

Пусть смешивание идет при p= const и Т= const,

V1–объем одного газа,

V2–объем другого газа.

Энтропия каждого из газов меняется так:

Полное изменение энтропии:

***Пример 7.***

Рассчитайте энтропию смешения 1,5 моль аргона с 2,6 моль азота при р=const и Т=const. Аргон занимает объем 3 л, азот – 5 л.

**Решение:**

= 2,303∙1,5∙8,314 + 2,303∙2,6∙8,314 = 22,39 Дж/моль

**Ответ:** 22,39 Дж/моль.

7. *Изменение энтропии в результате проведения химических реакций* можно рассчитать, зная абсолютные значения энтропии всех участвующих в реакции веществ.

**Цель:** определить тепловой эффект реакции нейтрализации щелочи кислотой

**Задачи работы**

1. Определить постоянную калориметра

2. Определить количество тепла, выделившегося при нейтрализации кислоты щелочью с неизвестной концентрацией

3. Определить теплоту разведения щелочи

**Приборы и реактивы**

1. Учебно – лабораторный комплекс «Общая химия» в комплектации: центральный контроллер; модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (100 мл), изотермической оболочкой, крышкой, термодатчиком и мешалкой

2. Лабораторная посуда (мерный цилиндр объёмом 100 мл, пипетка объёмом 5 мл)

3. Стандартный раствор 0,1М серной кислоты

4. Раствор гидроксида натрия с известной концентрацией

5. Дистиллированная вода

**Обоснование работы**

При взаимодействии моль-эквивалента сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных водных растворах выделяется почти одинаковое количество теплоты ∆Н­ – 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, их ионов Н+, (точнее из ионов гидроксония – Н3О+) кислоты и ионов ОН– основания образуется молекулы воды:

Н+ + СƖ–+Nа+ = ОН– = СƖ– +Nа+ = Н2О(ж)

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

**Порядок выполнения работы**

***1.Определение постоянной калориметра***

В качестве калориметрической жидкости используется дистиллированная вода. Стаканчик в изотермической оболочке с 80 мл дистиллированной воды устанавливается в калориметр и закрывается крышкой с укреплённым в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставляется специальная пробирка, с предварительно насыпанной измельчённой солью КСI (2 г) с известной теплотой растворения.

Модуль «Термостат» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, а контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ–порта. Контроллер включается в сеть.

При включённом контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры).

Для перемешивания раствора во время титрования включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания.

В ходе работы необходимо постоянно измерять температуру раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» 10 с.

После нажатия кнопки «Измерение» начнётся запись данных в банк. Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Через пять минут после начала записи данных (предварительный период), в калориметр вводится соль с известной теплотой растворения, проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании. Через 5 минут после ввода соли эксперимент заканчивают нажатием кнопки «Стоп».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения температуры исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значение варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (Х) «Время», а для оси ординат (у) – требуемый канал (в нашем случае – «1. Термодатчик»).

Для определения изменения температуры раствора в ходе эксперимента используется средство измерения «линия» и «линейка» на панели инструментов. Строятся две линии, представляющие собой аппроксимационные прямые температуры раствора до ввода соли и после ввода. А затем измеряется изменение температуры в ходе эксперимента (по оси ординат).

Графическим методом определяется изменение температуры при растворении соли и рассчитывается постоянная калориметра. Постоянная калориметра в данном случае равна отклонению величины теплоты растворения теоретической для данного количества соли от экспериментального.

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура — t (время), с. Получающийся график имеет следующий вид:



Рис.1.1 – График для определения действительного изменения температуры

Время, относящееся к участку АВ, называется «начальным периодом», ВС ‒ «главным периодом», CD ‒ «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры AT, проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов АВ и CD. 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 В и С проектируют на ось ординат, находят середину отрезка *mn* и проводят линию *kp*. Через точку *g* проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки АВ и CD до пересечения с вертикалью в точках Е и F. Отрезок EF соответствует изменению температуры AT в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

Крутизна линии ВС зависит от время характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий *АВ* 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.

***Пример определения постоянной калориметра***

Определим моляльную концентрацию раствора, образующегося при растворении 5 г КСI*.*

Молярная масса МКСI = 74,5 г/моль. 5 г соли КСI составляет 5/74,5 = 0,0671 моль. В 150 г воды растворилось 0,0671 моль, а в 1 кг растворится 0,447 моль. Следовательно, моляльность полученного раствора *m* = 0,447 моль/кг.

Согласно данным из справочника интегральные теплоты растворения соли *КСI* для моляльности раствора *m* = 0,4 моль/кг составляет 17,50 кДж/моль, а для раствора моляльностью *m* = 0,5 моль/кг составляет 17,43 кДж/моль. Методом линейной интерполяции определяем интегральную теплоту растворения для раствора с моляльностью *m* = 0,447 моль/кг. Изменение при увеличении моляльности на 0,1 моль/кг составит 17,43 – 17,50 = –0,07 кДж/моль. Тогда изменение на 0,447–0,4 = – 0,047 моль/кг равно (–0,070·0,047/0,1) = –0,0329 кДж/моль.

Отсюда, интегральная теплота растворения *КСI* при образовании раствора с моляльностью *m* = 0,447 моль/кг равна 17,50–0,0329=17,47 кДж/моль или17,47/74,5 = 234,46 Дж/г.

При растворении 5 г КСI поглотилось *Q* = 234,46·5 = 1172,3 Дж теплоты.

Определим постоянную калориметра с учётом, что теплоёмкость раствора приближённо равна теплоемкости воды Суд = 4,18 Дж/г К, по формуле:

***2 Определение теплоты нейтрализации щелочи***

Для определения теплоты нейтрализации щелочи в качестве калориметрической жидкости используют 0,1 М раствор соляной кислоты.

В стаканчик наливают 80 мл раствора соляной кислоты, устанавливают его в калориметр, и закрывают крышкой с укреплённым в ней датчиком температуры. В специальное устройство наливают пипеткой 4 мл раствор гидроксида натрия и устанавливают его в крышке калориметра.

Модуль «Термостат» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ–порта. Контроллер включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры). Для перемешивания раствора включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания.

В ходе работы необходимо постоянно измерять температуру раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» ‒ 10 с.

После нажатия кнопки «Измерение» начнётся запись данных в банк. Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Через пять минут после начала записи данных (предварительный период), вводится раствор сульфита натрия в калориметр, проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании. Через 5 минут после ввода сульфита натрия заканчивают эксперимент нажатием кнопки «Стоп».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения температуры исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значением варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (х) «Время», а для оси ординат (у) – требуемый канал (в нашем случае – «1. Термодатчик»).

Для определения изменения температуры раствора в ходе эксперимента используется средство измерения «линия» и «линейка» на панели инструментов. Строится две линии, представляющие собой аппроксимационные прямые до ввода щелочи и после его ввода. А затем измеряется изменение температуры в ходе эксперимента (по оси ординат).

Расчет теплового эффекта нейтрализации щелочи проводится по изменению температуры раствора.

***Примечание***

При проведении нейтрализации к большому объёму кислоты прибавляется небольшой объём щелочи, поэтому объём щелочи значительно увеличивается и при расчётах необходимо учитывать теплоту разведения щелочи, вливая раствор щелочи (в таком же объеме, как при нейтрализации) в чистую воду, взятую в таком же объеме, как кислота. Для этого в стаканчик наливают 80 мл дистиллированной воды, устанавливают в калориметр, вставив его предварительно в изотермическую оболочку, закрывают крышкой с укреплённым в ней датчиком температуры. В специальное устройство наливают пипеткой 4 мл щелочи и устанавливают его в крышке калориметра. В течение 5 минут при перемешивании фиксируют температуру «предварительного периода». При вводе щелочи в калориметр проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании.

***Пример: расчёт содержания щелочи по тепловому эффекту нейтрализации***

При проведении нейтрализации к большому объёму кислоты прибавляется небольшой объём щелочи, поэтому объём щелочи значительно увеличивается и при расчётах необходимо учитывать теплоту разведения щелочи:

где *Q* – теплота химической реакции,

 *Q1* – теплота химической реакции и разведения,

 *Q2* – теплота разведения.

Изменение температуры , как для процесса нейтрализация, так и для процесса разведения, определяют графически. Теплоту химической реакции определяют по формуле:

где – масса и теплоёмкость кислоты соответственно,

 – масса и теплоёмкость щелочи,

 – масса и теплоёмкость воды,

 – разность температур при нейтрализации,

 – разность температур при разведении,

 – постоянная калориметра.

Если принять, что теплоёмкости растворов щелочи и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды (4,18 Дж/г К), то формула расчёта теплоты химической реакции примет вид:

Тогда тепловой эффект нейтрализации щелочи рассчитывается пропорционально количеству выделившейся теплоты:

.

Массы растворов щелочи и кислоты можно определить по их плотности. Для этого необходимо измерить плотность растворов и масса растворов в данном случае рассчитывается по следующей формуле:

 = .

Примем теплоёмкость воды равна С = 4,18 Дж/г К, масса раствора кислоты = 80 г, = 0,640С, масса щелочи = 4 г, изменение температуры = 0,070С, а постоянная калориметра К = 36,2 Дж/К, объем добавленной кислоты = 4 мл. Тогда тепловой эффект рассчитывают по формуле:

= (804,18+44,18+36,2)·(0,07–0,64) = –220,78Дж = –0,221кДж.

Справочное значение взаимодействия гидроксида натрия с соляной кислотой в кислой среде составляет ΔН=-55,9 кДж. Рассчитаем количество вещества:

 n = –0,221∕(-55,9) = 0,0039 моль,

 *=* –0,221∕0,0039= -56,7 кДж ∕моль.

 *=* .

 *=* ||100 = 1,4%.