**Лабораторная работа № 2.** **Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей**

**Цель:** определить теплоту растворения неизвестной соли

**Задачи**

1. Определить изменение температуры при растворении известной соли

2. Определить интегральную теплоту растворения данной соли (по справочнику)

3. Рассчитать постоянную калориметра

4. Определить изменение температуры (*T*) при растворении неизвестной соли

5. 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 (2 г) и навеска неизвестной соли (2 г).

**Обоснование**

При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению. Поэтому взаимодействие растворителя с растворяемым веществом при р=const сопровождается изменением энтальпии

 *H* *H*$\left(n\_{1} H\_{1}^{0}+ n\_{2}H\_{2}^{0}\right),$

где *Н* ‒ полная энтальпия образовавшегося раствора;

$ H \_{1}^{0}$и $H\_{2}^{0}$ ‒ энтальпии одного моля растворителя и растворяемого вещества в чистом состоянии;

 *n1* и *n2* ‒ числа молей растворителя и растворенного вещества в растворе.

Полное изменение энтальпии при растворении *n2* молей вещества в *n1* молях растворителя, отнесенное к одному молю растворенного вещества, называется интегральной теплотой растворения и обозначается *Hm*:

*Hm=*$\frac{ΔH}{n\_{2}}$*=*$\frac{H-\left(n\_{1}Н \_{1}^{0}+ n\_{2} Н\_{2}^{0}\right)}{n\_{2}},$

где m ‒ моляльная крнцентрация раствора.

Интегральная теплота растворения зависит от температуры и концентрации. Например, при растворении одного моль СuСO2•2Н2О в 8 моль воды поглощается 3,35 кДж теплоты, при растворении того же количества кристаллогидрата в 12 молях воды теплота растворения равна нулю, а при растворении в очень большом количестве воды выделяется 17,67 кДж теплоты. Поэтому при указании значения интегральной 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.

В связи с тем, что на разрушение кристаллической решетки теплота затрачивается, а процесс сольватации сопровождается выделением теплоты, знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным, в зависимости от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине. Величина теплоты смешения значительно меньше теплоты разрушения решетки и теплоты сольватации.

Большой интерес представляет первая теплота растворения ‒ теплота выделяющаяся или поглощающаяся при растворении одного моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя.

Первая теплота растворения определяется расчетным методом. Интегральные теплоты растворения находятся экспериментально.

Исследование зависимости теплот растворения от концентрации позволяет получить много информации о строении растворов.

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

$$-ΔН=ΔТ\sum\_{}^{}m\_{i}с\_{i,}$$

где *mi* ‒ масса составных частей калориметра,

 *ci* ‒ теплоемкость составных частей калориметра.

 Можно использовать для расчета следующую формулу:

$ΔН$*=*$-\left[\left(m\_{1}+m\_{2}\right)с+\sum\_{i\geq 3}^{n}m\_{i}с\_{i,}\right]ΔТ,$

где m1 и m2 ‒ масса воды, г,

 m2 ‒ масса соли, г,

 с ‒ теплоемкость образующегося раствора, Дж •г-1 К-1.

Теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы. Так, например, теплоемкости водных растворов с моляльной концентрацией (m) равной 0,278 моль/кг воды для серной кислоты (H2SО4), хлорида калия (KC1), гидроксида калия (КОН), хлорида аммония (NH4C1) и хлорида натрия (NaCl) равны соответственно 4,09; 4,06; 4,04; 4,08; 4,11; 4,09 Дж/(г•К) согласно данным справочника и незначительно отличаются от теплоемкости воды Ср = 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 $\sum\_{}^{}m\_{i}с\_{i,}$обозначают символом ***К***, называемым постоянной калориметра и определяют его значение по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной теплотой растворе­ния. Постоянная калориметра *К* ‒ количество тепла, которое необходимо подве­сти к калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы поднять его температуру на 1 °С.

Уравнение теплового баланса в таком случае будет иметь вид:

*H=*$-\left[\left(m\_{1}+m\_{2}\right)c+K\right] ΔT.$

Отсюда

 K=$ -\frac{ΔH}{ΔT}$ $–$(m1+m2) c,

где *H* = ΔНmп2

 ΔНm ‒ интегральная теплота растворения соли, Дж• моль-1.

В качестве соли с известной теплотой растворения можно использовать КС1 или NH4C1. Интегральные теплоты растворения солей приведены в работе ранее и взяты из справочника.

Так как при растворении неорганических солей, в случае образования разбавленного раствора, теплоемкость практически не изменяется, то теплота ра­створения будет мало зависеть от температуры.

Теплота растворения соли зависит от концентрации образующегося раство­ра. Поэтому необходимо рассчитать концентрацию раствора, образующегося при растворении соли с известной теплотой растворения и, в соответствии с этим, интерполяцией определить теплоту растворения этой соли для данной концент­рации, а затем рассчитать постоянную калориметра.

Зная постоянную калориметра легко рассчитать теплоту растворения неизве­стной соли. Для этого определяют изменение температуры при растворении не­известной соли и рассчитывают ΔН по формуле:

*H=*$-\left[\left(m\_{1}+m\_{2}\right)c+K\right] ΔT.$

Также рассчитывают удельную теплоту растворения неизвестной соли q по формуле:

$q = \frac{ΔH}{m\_{2}}$.

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.

**Порядок выполнения работы**

***1. Определение постоянной 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 2 г измельченной соли с известной теплотой растворения (КС1 или NH4C1).

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).

***2. 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 2 г неизвестной соли аналогично растворению соли с известной теплотой растворения.

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура — время. Получающийся график имеет следующий вид:



Рис.1 – График для определения действительного изменения температуры

Графическим методом определяют изменение температуры и рассчитывают интегральную теплоту растворения. Постоянная калориметра в данном случае равна отклонению величины теплоты растворения теоретической для данного количества соли от экспериментального.

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 расчета теплоты растворения неизвестной соли***

При определении постоянной калориметра, в 500 см3 воды растворялось 5г NH4C1. Действительное изменение температуры, определенное графическим методом, составило 0,6 °С. При растворении 5 г неизвестной соли, действительное изменение температуры составило 0,68 °С. Температура воды 25 °С.

***Пример определения постоянной калориметра***

Определим моляльную концентрацию раствора, образующегося при растворении 5 г NН4С1.

Молярная масса М (NH4C1) = 53,5 г/моль. Рассчитаем количество вещества соли *n* = 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 m = 0,187 моль кг-1.

Согласно данным справочника интегральные теплоты растворения соли *NH4C1* для моляльности раствора т= 0,1 моль/кг, ΔНт =15,1 кДж /моль и при а для раствора с моляльностью т = 0,2, ΔНт составляет 15.19 кДж/ моль. Ме­тодом интерполяции определяем интегральную теплоту растворения для раствора с моляльностью m = 0,187 моль/кг. Изменение ΔНт при увеличении моляльности на 0,1 моль/кгсоставляет 15,19 – 15,10 = 0,09 кДж/моль. Для увеличения моляльности на 0,187 – 0,1 = 0,087 моль/кг увеличение ΔНт составит (0,09 • 0,087 / 0,1 ) = 0,0783 кДж/моль. Отсюда, интегральная теплота растворения NH4C1, при образовании раствора с моляльной концентрацией m = 0.187 моль/кг равно 15,1 + 0,0783 = 15,1873 кДж/моль или 15,1873 / 53,5 = 284 Дж/г.

При растворении 5 г NH4C1 поглотилось ΔН = 284•5 = 1,42 кДж теплоты. Теплоемкость раствора приблизительно равна 4,18 Дж /г•К.

K= – $\frac{Q}{ΔT} $– (m1+m2)c = – $\frac{1420}{-0,6}$ – (500+5)•4,18 = 255,76.

***Определение теплоты растворения неизвестной соли***

Q = –$\left[\left(m\_{1}+m\_{2}\right)c+K\right]$ΔT= – $\left[\left(500+50\right)4,18+255,76\right]•\left(–0,68\right)=1609,32 Дж.$

Удельная теплота растворения неизвестной соли

q = 1609,32/5 =321,86 Дж/г.

В справочнике приведены интегральные теплоты растворения различных солей в кДж/моль. Так как молярная масса соли неизвестна, то пересчитываем молярные интегральные теплоты растворения на удельные.

Для иодида калия (KI) теплота растворения q = 125,5 кДж/г, для хлорида натрия (NaCl) теплота растворения q = 73 кДж/г, для NH4NО3 теплота растворенияq = 321,87 кДж/г.

Сравнивая значение удельной теплоты растворения, определенной экспериментально, с табличными данными, можно предположить, что неизвестная соль ‒ нитрат аммония (NH4NО3).