

KALORYMETRIA - CIEPŁO ZOBOJĘTNIANIA

WSTĘP

Według pierwszej zasady termodynamiki, w dowolnym procesie zmiana energii wewnętrznej, ΔU układu, równa się sumie ciepła wymienionego z otoczeniem, ΔQ , oraz pracy, ΔW , dostarczonej do układu lub wykonanej przez układ w czasie przemiany:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (1)$$

Energia wewnętrzna układu jest funkcją stanu, gdyż jej zmiana w czasie trwania przemiany nie zależy od drogi przemiany, lecz od stanu końcowego i początkowego. Ciepło i praca nie są w każdej przemianie funkcjami stanu. Gdy jedyną pracą wykonywaną przez układ podczas przemiany jest praca objętościowa, to I zasada termodynamiki przyjmie postać:

$$dU = \Delta Q - p dV \quad (2)$$

Dla często występującej w chemii przemiany izobarycznej ($p = \text{ciśnienie atmosferyczne} = \text{const.}$), dogodnie jest wprowadzić do opisu procesów funkcję zwaną entalpią, H , będącą z definicji funkcją stanu:

$$H = U + pV \quad (3)$$

Różniczka zupełna H równa się:

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (4)$$

Uwzględniając w równaniu (4) wartość dU daną równaniem (2) otrzymuje się:

$$dH = \Delta Q + V dp \quad (5)$$

1

Dla przemiany izobarycznej $V dp = 0$, czyli:

$$dH = \Delta Q \quad \text{dla } p = \text{const} \quad (6)$$

Równanie (9.6) wyrażające prawo Hessa mówi, iż w przemianie izobarycznej ciepło reakcji jest równe zmianie entalpii, nie zależy więc od drogi przemiany. Dla procesów izochorycznych otrzymuje się z równania (2) wyrażenie:

$$dU = \Delta Q \quad \text{dla } V = \text{const} \quad (7)$$

Z równania (7) wynika, iż w przemianie izochorycznej ciepło przemiany również nie zależy od drogi przemiany (**prawo Hessa**). Z równań (6) oraz (7) wynika, iż ciepło przemiany jest dla przemiany izochorycznej równe zmianie energii wewnętrznej układu, zaś w przemianie izobarycznej równe zmianie entalpii układu. Różnica między ΔH oraz ΔU dla danej przemiany zależy od zmiany objętości występującej gdy reakcja zachodzi pod stałym ciśnieniem i od wartości tego ciśnienia. Dla reakcji gazowych (gaz doskonały), zachodzi związek:

$$\Delta H \cong \Delta U + \Delta n RT \quad (\text{faza gazowa}) \quad (8)$$

Dla reakcji przebiegających w roztworze ΔU jest praktycznie równe ΔH ze względu na zanedbywalnie małą zmianę objętości układu w procesie izobarycznym.

Ciepło zobojeźnania

Podczas reakcji zobojeźnania kwasu zasadą lub odwrotnie, wywiązuje się ciepło zwane ciepłem zobojeźnania; dla procesu prowadzonego izobarycznie jest ono równe entalpii zobojeźnania:

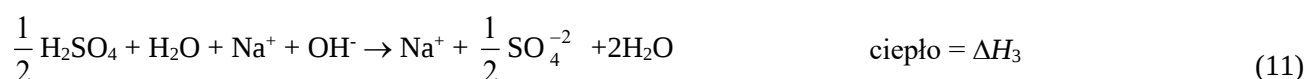


Wartość ΔH_1 dla mocnych kwasów i zasad jest wartością stałą, niezależną od rodzaju kwasu i zasady, równą ok. -65,6 kJ/mol. Efekt cieplny (entalpię) tej reakcji wyznaczyć można przez pomiar efektów cieplnych następujących procesów:

-rozcieńczania kwasu siarkowego:



-zobojeźnania zasady sodowej kwasem siarkowym:



-rozpuszczania gliceryny w wodzie (wyznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru):



Szukana wartość ΔH_1 równa jest:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 \quad (13)$$

gdyż w reakcji (11) oprócz ciepła zobojeźnania (ΔH_1) występuje ciepło rozcieńczania, ΔH_3 , kwasu siarkowego wprowadzonego do roztworu zasady sodowej. Wartość ciepła rozpuszczania gliceryny w wodzie, ΔH_4 , potrzebna jest do wyznaczenia pojemności cieplnej kalorymetru, c , zgodnie z równaniem:

$$c = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (14)$$

Ciepło molowe rozpuszczania gliceryny w wodzie wynosi: $\Delta H_4^M = -5,918 \text{ kJ/mol}$.^[1]

Wartość molowej entalpii zobojeźnania, ΔH_1^M , obliczyć można z równania:

$$\Delta H_1^M = \frac{n_4}{2 n_3} \Delta H_4^M \frac{\Delta T_3 - 0,2 \Delta T_2}{\Delta T_4} \quad (15)$$

¹ Poradnik fizykochemiczny, Praca zbiorowa. WNT, 1974

gdzie:

ΔH_4^M	-	molowe ciepło rozpuszczania gliceryny w wodzie
ΔH_1^M	-	molowe ciepło zobojętniania
n_3	-	ilość moli H_2SO_4 użytego w reakcji (11)
n_4	-	ilość moli gliceryny użytej w reakcji (12),
ΔT_2 , ΔT_3 i ΔT_4	-	temperatury układu spowodowane przebiegiem odpowiednio reakcji : (10), (11) i (12).

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie entalpii zobojętniania kwasu zasadą.

APARATURA

- Komora termoizolująca.
- Uniwersalny miernik METEX M-4650 CR.
- Czujnik termistorowy.
- Mieszadło mechaniczne.

SPRZĘT

- Zlewka 100 cm³ (pomiarowa).
- Zlewka 450 cm³.
- Pipeta automatyczna 1,5 cm³.
- Pipeta automatyczna (elektroniczna) Eppendorf Xplorer 50 – 1000 µl (0,05 cm³ – 1 cm³).
- Pipeta szklana 25 cm³.
- Strzykawka.

ODCZYNNIKI

- Roztwór H_2SO_4 3M
- Roztwór NaOH 0,2M.
- Gliceryna.
- Butla z wodą destylowaną 3 dm³.

PRZEBIEG ĆWICZENIA

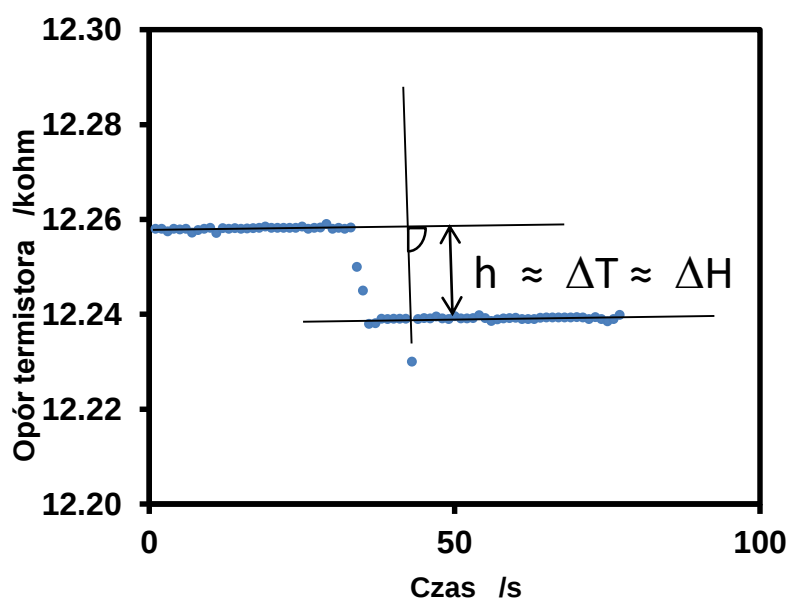
1. Uruchomić komputer.
2. Uruchomić program METEX SCOPEVIEW znajdujący się na pulpicie oraz miernik METEX.
3. W programie METEX SCOPEVIEW
 - nacisnąć przycisk POWER w celu sprawdzenia komunikacji z miernikiem (program powinien zacząć rejestrować wskazania miernika).
 - następnie nacisnąć przycisk SCOPE w celu uruchomienia panelu sterującego układem.
 - ustawić odpowiedni zakres oporów w celu zaobserwowania na ekranie monitora zmian oporu w trakcie trwania reakcji,
 - nadać nazwę plikowi przed rozpoczęciem pomiaru (naciskając przycisk RECORD)

- nacisnąć przycisk SCOPE w celu uruchomienia panelu rejestrującego
 - rozpoczęcie rejestracji pomiaru następuje po naciśnięciu przycisku RUN, a zakończenie po naciśnięciu przycisku STOP
 - **Postępować zgodnie z instrukcją obsługi programu znajdującą się przy ćwiczeniu i wskazaniami prowadzącego.**
4. Do naczynia pomiarowego (zlewka) wlać 37,5 cm³ wody destylowanej, umieścić je w komorze termostatu i przykryć pokrywą z wbudowanym czujnikiem termistorowym.
 5. Zanurzyć mieszadełko, uruchomić je i wyregulować jego prędkość.
 6. Po kilku minutach rozpocząć rejestrację oporu (temperatury) naciskając przycisk RUN.
 7. Po ok. 1 minucie dodać 0,25 cm³ 3M H₂SO₄. Obserwować zmiany oporności wywołane efektem cieplnym (ΔT_2) rozcieńczania kwasu siarkowego.
 8. Po kolejnej minucie zakończyć pomiar naciskając przycisk STOP (za koniec procesu należy uznać brak znacznych wahań rejestrowanych wartości oporu).
 9. Następnie wyłączyć mieszadełko i zdjąć pokrywę komory termostatu wraz z mieszadełkiem i czujnikiem termistorowym. Pokrywę umieścić na zlewce (450 cm³) z wodą destylowaną. Umyć naczynie pomiarowe. Zestawić układ ponownie.
 10. Pomiary wykonać również dla efektów cieplnych wywołanych dodaniem:
 - a) 0,05 cm³ 3M H₂SO₄ do roztworu ustabilizowanego (36 cm³ H₂O destylowanej + 1,5 cm³ 0,2M NaOH), efekt (ΔT_3)
 - b) 0,25 cm³ gliceryny do 37,5 cm³ H₂O destylowanej, efekt (ΔT_4).
 11. Pomiary dla każdego układu wykonać dwukrotnie.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Z uzyskanych pomiarów wykonać wykresy zależności oporu (termistora) od czasu trwania reakcji.
2. Wartości zmian temperatury (oporu termistora), występujące w równaniu (15), zastąpić można wysokościami odcinków (wyliczonymi z różnic wartości max i min) proporcjonalnymi do wielkości zmian temperatury.
3. Korzystając ze wzoru (15) obliczyć wartość entalpii zubożniania. Do obliczeń liczby moli gliceryny zawartej w 1 cm³ przyjąć wartość gęstości gliceryny równą $d = 1,2613 \text{ g/cm}^3$.^[2]

² Poradnik fizykochemiczny, WNT, 1974



Rys. Przykład wyznaczania wartości różnic temperatur. ΔT

Wzór tabeli i schematu opracowania

..... Wydział		
..... Kierunek Studia niestacjonarne	 Imię i Nazwisko studenta	 Data wykonywania ćwiczenia:
Nr grupy:	 Nr ćwiczenia:	 Nazwisko Prowadzącego:
Nr zespołu:		

1. Temat ćwiczenia:
2. Cel ćwiczenia:
3. Pomiary:
4. Obliczenia:
5. Wykresy:
6. Wnioski: