

M4. WYZNACZANIE MOŁOWEJ ENTALPII REAKCJI ZOBOJĘTNIANIA

Zagadnienia: Podstawowe pojęcia termodynamiczne: układ (izolowany, zamknięty, otwarty), otoczenie układu, parametry stanu, wielkości intensywne i ekstensywne, funkcje stanu. Energia wewnętrzna układu i pierwsza zasada termodynamiki. Entalpia i równanie pierwszej zasady termodynamiki wyrażone za pomocą entalpii. Efekty energetyczne w przemianach gazów doskonałych: przemiana izobaryczna, izochoryczna, adiabatyczna. Równanie termochemiczne. Doświadczalne metody wyznaczania ciepła reakcji - kalorymetria. Prawo Hessa (wyprowadzenie). Zależność ciepła reakcji od temperatury. Entalpia rozpuszczania, hydratacji, rozcieńczania i zobojętniania.

Wstęp

Termodynamika, czyli nauka o przemianach energii i ich wzajemnych związkach, odgrywa fundamentalną rolę w zrozumieniu zachowania reakcji chemicznych i procesów fizycznych. Jedną z kluczowych zasad w termodynamice jest pierwsza zasada, która mówi, że każdej reakcji chemicznej może towarzyszyć wymiana energii, zarówno w postaci ciepła, jak i pracy, z układem.

Termochemia jest działem termodynamiki, który skupia się szczególnie na badaniu efektów termicznych występujących podczas reakcji chemicznych. Opiera się ona na prawach termodynamiki, zwłaszcza na pierwszej zasadzie, znanej także jako prawo zachowania energii. Zgodnie z tą zasadą, energia nie może zostać stworzona ani zniszczona, może jedynie zmienić swoją formę.

Aby zgłębić efekty termiczne towarzyszące reakcjom chemicznym, musimy najpierw zrozumieć pojęcie energii wewnętrznej (U). Energia wewnętrzna systemu odnosi się do sumy jego energii kinetycznej i potencjalnej na poziomie molekularnym. Jest to funkcja parametrów stanu, takich jak temperatura, ciśnienie i objętość. Nie obejmuje jednak energii kinetycznej systemu jako całości ani jego energii potencjalnej w polu sił zewnętrznych.

Pierwszą zasadę termodynamiki można wyrazić matematycznie jako $dU = \delta q + \delta w_{obj} + \delta w_e$, gdzie dU reprezentuje zmianę energii wewnętrznej, a δq , δw_{obj} i δw_e reprezentują odpowiednio ciepło, wykonaną pracę na układzie związaną ze zmianami objętości oraz wykonaną pracę na układzie niezwiązaną ze zmianami objętości podczas nieskończonej małej zmiany w układzie.

Jednym istotnym aspektem, który warto zauważyć, jest to, że praca i ciepło nie są funkcjami stanu. Innymi słowy, ich wartości zależą od konkretnej drogi, którą przebywa proces, a nie tylko od stanów początkowego i końcowego. W rezultacie, ich różniczki są niekompletne (∂). Niemniej jednak, ich suma, ΔU , czyli zmiana energii wewnętrznej, jest rzeczywiście funkcją stanu.

W tym momencie ważne jest, aby rozróżnić ciepło i pracę. Ciepło (δq) to energia przenoszona między układem a jego otoczeniem ze względu na różnice temperatur, podczas gdy praca wiąże się z przeniesieniem energii mechanicznej, co skutkuje zmianami objętości lub ciśnienia.

W szczególnych przypadkach, gdy proces zachodzi przy stałej objętości ($V = \text{const}$) i nie wykonywana jest żadna praca niezwiązana z rozprężaniem ($w_e = 0$), zmiana energii wewnętrznej (dU) staje się równa ciepłu wymienionemu z otoczeniem (q_V). Podobnie, jeśli proces zachodzi pod stałym ciśnieniem ($p = \text{const}$) i nie zachodzi żadna praca niezwiązana z rozprężaniem ($w_e = 0$), zmiana entalpii (dH) jest równoważna ciepłu wymienionemu przy stałym ciśnieniu (q_p).

Entalpia (H), inna istotna funkcja termodynamiczna, jest szczególnie użyteczna przy analizie procesów zachodzących przy stałym ciśnieniu (procesy izobaryczne). Jest ona definiowana jako $H = U + pV$, gdzie pV reprezentuje pracę objętościową. Podobnie jak energia wewnętrzna, entalpia jest funkcją parametrów stanu i w skończonej zmianie zależy tylko od stanów początkowego i końcowego układu.

Prawo Hessa, fundamentalna zasada w termochemii, opiera się na pierwszej zasadzie termodynamiki. Zostało odkryte empirycznie w połowie XIX wieku, przed formalizacją pierwszej zasady. Prawo Hessa stwierdza, że w procesie izochorycznym lub izobarycznym, w którym nie wykonuje się żadnej pracy niezwiązanej z rozprężaniem, efekt cieplny tego procesu jest równy zmianie energii wewnętrznej lub entalpii. Ponieważ energia wewnętrzna i entalpia są funkcjami stanu, efekt cieplny takich procesów nie zależy od ścieżki procesu; zależy jedynie od stanów początkowego i końcowego układu.

To prawo ma głębokie implikacje dla obliczania efektów cieplnych reakcji chemicznych. Poprzez wykorzystanie efektów cieplnych innych reakcji, których kombinacja prowadzi do pożądanego procesu chemicznego, można określić efekt cieplny badanej reakcji. Ta metoda jest szczególnie cenna dla reakcji, których efekty cieplne nie mogą być bezpośrednio zmierzone.

W kontekście termochemii, termin "układ" odnosi się do obiektu poddawanego badaniom, podczas gdy "otoczenie" obejmuje resztę natury, która oddziałuje z tym układem. Układ zamknięty to taki, który nie wymienia masy z otoczeniem, podczas gdy układ izolowany nie wymienia także energii. Zrozumienie tych różnic jest istotne dla dokładnej analizy termodynamicznej.

Aby w pełni opisać stan układu zamkniętego, potrzebne jest poznanie jego składu (liczby moli każdej substancji) oraz dwóch innych niezależnych parametrów, które zazwyczaj są temperaturą i ciśnieniem lub temperaturą i objętością. Te niezależne parametry nazywa się parametrami stanu lub parametrami termodynamicznymi. Wszystkie inne wielkości charakteryzujące układ, które są funkcjami tych niezależnych parametrów, nazywane są funkcjami stanu. Energia wewnętrzna (U) jest jedną z takich funkcji stanu, która reprezentuje energię zgromadzoną wewnątrz układu.

Termochemia zajmuje się badaniem efektów cieplnych towarzyszących reakcjom chemicznym oraz różnym procesom fizycznym, w tym przejściom fazowym, mieszaniu, rozpuszczaniu, adsorpcji i innym. Standaryzacja efektów cieplnych ma kluczowe znaczenie w porównywaniu efektów cieplnych różnych procesów, umożliwiając ich standardową analizę. Pojęcie standardowego efektu cieplnego, oznaczonego jako ΔH° , wiąże się z rozważeniem reakcji w określonych warunkach, zazwyczaj przy temperaturze 25°C (298 K) i ciśnieniu 1 atm (101,325 kPa). Standardowa entalpia reakcji to zmiana entalpii, gdy substraty w ich stanach standardowych ulegają przekształceniu w produkty, które również są w ich stanach standardowych.

Standardowa entalpia reakcji może być przedstawiona jako:

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H^\circ(\text{produkty}) - \sum m \Delta H^\circ(\text{substraty}) \quad (M4-1)$$

gdzie n i m to współczynniki stechiometryczne produktów i substratów, odpowiednio. $\Delta H^\circ(\text{produkty})$ i $\Delta H^\circ(\text{substraty})$ to standardowe entalpie tworzenia odpowiednio produktów i substratów.

Równania termochemiczne są używane do przedstawiania efektów cieplnych reakcji chemicznych. Zmiana entalpii (ΔH°) jest często podawana na 1 mol, precyzując, czy odnosi się do 1 mola produktu lub substratu, aby zapewnić klarowność i precyzję w jej interpretacji.

Jednym fascynującym zastosowaniem termochemii jest badanie entalpii zobojętniania. Ten proces obejmuje reakcję jonów wodoru (H^+) z jonami hydroksylowymi (OH^-) w celu utworzenia wody (H_2O). Efekt cieplny lub entalpia zobojętniania reprezentuje efekt cieplny tej reakcji, w której 1 mol jonów H^+ reaguje z 1 molem jonów OH^- bez zmiany stężenia roztworu. W praktyce silny kwas jednoprotonowy (np. HCl) jest zobojętniany silną jednohydroksylową zasadą (np. $NaOH$). W trakcie tego procesu jony są przenoszone z jednego roztworu do drugiego (procesy rozcieńczania) przed faktyczną reakcją zobojętniania.

Należy pamiętać, że efekt cieplny zmierzony w kalorymetrze podczas zobojętniania zawiera wkład tych procesów rozcieńczania oraz innych towarzyszących reakcji, takich jak powstawanie soli. Efekt cieplny zobojętniania jest zazwyczaj odniesiony do nieskończonego rozcieńczonego roztworu w celu lepszego porównania i standaryzacji.

Ponadto, podczas rozpuszczania ciał stałych w ciekłych rozpuszczalnikach, zmiany entalpii wynikają z sumy dwóch procesów częściowych: rozpadu sieci krystalicznej substancji stałej, związanego z absorpcją ciepła (efekt dodatni), i hydratacji uwolnionych elementów sieci, związanego z wydzielaniem ciepła (efekt ujemny). W zależności od przewagi jednego procesu nad drugim, całkowita zmiana entalpii podczas rozpuszczania może być dodatnia lub ujemna.

Z drugiej strony, kiedy substancja ciekła rozpuszcza się w ciekłym rozpuszczalniku, zawsze wydzielane jest ciepło, związane z procesem hydratacji (efekt ujemny). Ciepło wymieniane podczas rozpuszczania jest zazwyczaj wyrażane na 1 mol rozpuszczonej substancji i zależy od natury mieszanego materiału.

Entalpie rozpuszczania ($\Delta_{roz}H$) wyznacza się za pomocą bezpośrednich pomiarów kalorymetrycznych.

Wykonanie ćwiczenia

Celem tego ćwiczenia jest wyznaczenie molowej entalpii zobojętniania ($\Delta_{H_2O}^z H_m$) w reakcji między kwasem siarkowym(VI) a wodorotlenkiem potasu. Cel ten można osiągnąć poprzez:

Wyznaczenie średniej pojemności cieplnej kalorymetru ($\bar{C}_{kal}$),

Wyznaczenie molowej entalpii rozpuszczania kwasu siarkowego(VI) ($\Delta_{roz}H_{H_2SO_4,m}$),

Wyznaczenie sumarycznego efektu cieplnego towarzyszącego dodawaniu kwasu siarkowego(VI) do roztworu wodorotlenku potasu, w przeliczeniu na 1 mol kwasu siarkowego(VI) ($\Delta_\Sigma H_m$).

Pomiary przeprowadza się za pomocą naczynia Dewara (pełniącego rolę kalorymetru), wyposażonego w termometr i mieszadło.

Ad 1) Wyznaczanie średniej pojemności cieplnej kalorymetru ($\bar{c}_{cal}$)

Średnia pojemność cieplna układu kalorymetrycznego jest wyznaczana przez pomiar zmiany temperatury układu podczas rozpuszczania substancji, jeśli znana jest jej molowa entalpia rozpuszczania ($\Delta_{roz}H_m$):

$$\bar{c}_{kal} = \sum c_j m_j = - \left(\frac{\partial \Delta_{roz}H_m}{\partial T} \right)_p \quad (M4-2)$$

gdzie c_j oznacza ciepło właściwe materiałów, poszczególnych składników układu kalorymetrycznego, o masie m_j . W ćwiczeniu używane są substancje o znanych wartościach molowej entalpii rozpuszczania, na przykład NH_4Cl i KCl .

Do naczynia Dewara wlewa się 300 cm³ wody destylowanej i mierzy się jej temperaturę co 10 sekund. Gdy temperatura ustabilizuje się, zapisuje się wartość T_0 . Następnie do naczynia Dewara dodawana jest odważona ilość jednej z substancji podanych w Tabeli 1 (odważoną substancję należy wcześniej rozetrzeć w moździerzu przed dodaniem do naczynia). Przy ciągłym mieszaniu notuje się temperaturę układu co 10 sekund, aż osiągnie równowagę (układ osiąga stałą temperaturę T_1). Odczyty temperatury podczas procesu rozpuszczania zapisuje się w Tabeli M4-1.

Tabela M4-1 Wartości molowych entalpii rozpuszczania dla NH_4Cl and KCl .

Substancja	Molowa entalpia rozpuszczania $\Delta_{roz}H_{j,m}$ [kJ mol ⁻¹]	Zalecana ilość substancji m [g]
NH_4Cl	15.99	12
KCl	18.33	10

Ad 2) Wyznaczanie molowej entalpii rozpuszczania kwasu siarkowego(VI)

Do naczynia Dewara wlewa się 300 cm³ wody destylowanej, a jej temperaturę mierzy się co 10 sekund. Gdy temperatura ustabilizuje się, zapisuje się wartość T_0 . Następnie, za pomocą cylindra miarowego, do naczynia Dewara dodaje się 5 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI) ($\rho = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$). Zmiany temperatury mierzone są co 10 sekund podczas procesu rozpuszczania i zapisywane w tabeli, podobnie jak w punkcie 1.

Ad 3) Wyznaczanie molowej entalpii zobojętniania w reakcji



W zlewce o pojemności 500 cm³ wlewa się 300 cm³ wody destylowanej, a odpowiednia ilość KOH jest rozpuszczana w niej w celu zobojętnienia wcześniej użytej ilości H_2SO_4 . Przygotowany roztwór KOH jest następnie przenoszony do naczynia Dewara, a przy ciągłym mieszaniu notuje się temperaturę układu co 10 sekund, aż osiągnie równowagę (T_0). Następnie do naczynia Dewara dodaje się 5 cm³ H_2SO_4 i używając powyższej procedury, notuje się zmiany temperatury, aż wartość T_1 ustabilizuje się.

Uwagi:

Podczas pomiaru pokrywa naczynia Dewara musi być zamknięta.

Kwas siarkowy(VI) należy dodawać przez otwór środkowy pokrywy.

Ilość wody użyta w kolejnych oznaczeniach musi być jednakowa.

Obliczenia

Obliczenie średniej pojemności cieplnej kalorymetru ($\bar{c}_{kal}$).

Z podanych równań wynika, że efekt cieplny $\Delta_{roz}H$ związany z rozpuszczaniem substancji jest opisany przez wyrażenie:

$$\Delta_{roz}H = -\bar{c}_{kal}\Delta T \quad (M4-4)$$

Biorąc pod uwagę, że: $\Delta_{roz}H = n_J \Delta_{roz}H_{J,m}$ oraz $n_J = m_J/M_J$ oraz że entalpia molowa substancji J użytej w rozpuszczaniu jest opisana przez wyrażenie:

$$\Delta_{roz}H_{J,m} = -\bar{c}_{kal} \frac{M_J \Delta T}{m_J} \quad (M4-5)$$

gdzie n_J , m_J , M_J reprezentują odpowiednio liczbę moli, masę [g] i masę molową [g mol⁻¹] użytej substancji (NH₄Cl lub KCl).

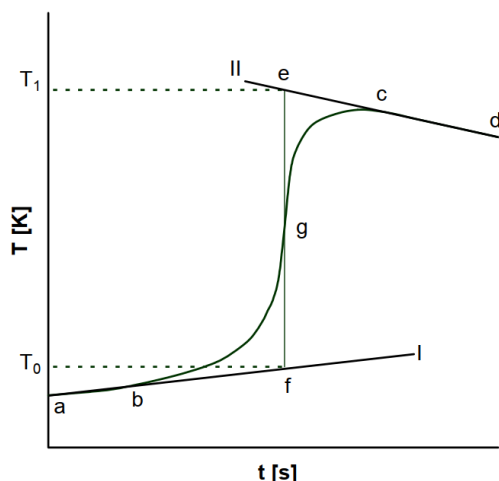
Z przekształcenia tego wzoru wynika:

$$\bar{c}_{kal} = -\frac{\Delta_{roz}H_{J,m}m_J}{M_J\Delta T} \quad (M4-6)$$

Aby obliczyć wartość $\Delta T = \Delta_1 T$, przygotowuje się wykres przedstawiający zależność między temperaturą (T) a czasem (Δt). Z wykresu uzyskuje się ΔT jako różnicę $T_1 - T_0$ w procesie rozpuszczania soli, jak pokazano w sposób opisany na Rysunku M4-1 i wyjaśniono poniżej.

Bez względu na rodzaj kalorymetru, pomiar kalorymetryczny składa się z trzech okresów: okresu początkowego, głównego i końcowego. Okres początkowy to czas od rozpoczęcia obserwacji temperatury do początku badanego procesu. Od tego momentu do osiągnięcia maksymalnej temperatury zachodzi okres główny. Bezpośrednio po nim następuje okres końcowy, trwający do zakończenia odczytów temperatury.

Aby określić wartość $\Delta T = \Delta_1 T$, sporządza się wykres przedstawiający zależność między temperaturą (T) a czasem (t) (krzywa abcd). Następnie rysuje się dwie styczne równoległe do tej krzywej, przechodzące przez punkty odpowiadające okresowi początkowemu (segment ab) i okresowi końcowemu (segment cd). Narysowane styczne są przedłużane z obu stron, aby uzyskać linie pomocnicze I i II, które następnie są połączone z linią ef poprowadzoną prostopadłe do osi x. Środkowy segment eg jest następnie rysowany w taki sposób, aby długości segmentów eg i gf były sobie równe. Segment ef, określony w ten sposób, jednoznacznie określa wartość $\Delta T = \Delta_1 T = T_1 - T_2$. Wartości temperatury w punktach e (T_0) i f (T_1) odczytuje się z wykresu przez ekstrapolację do $t = 0$.



Rysunek M4-1 Graficzna metoda wyznaczania $\Delta T = T_1 - T_0$.

Obliczenie molowej entalpii rozpuszczania kwasu siarkowego(VI) ($\Delta_{\text{dis}}H_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{m}}$)

Ta wartość jest wyznaczana za pomocą równania:

$$\Delta_{\text{roz}}H_{J, \text{m}} = -\bar{c}_{\text{kal}} \frac{M_J \Delta T}{m_J} \quad (\text{M4-7})$$

poprzez znalezienie wartości $\Delta_2 T$ poprzez przygotowanie wykresu przedstawiającego zmiany temperatury w czasie podczas procesu rozpuszczania kwasu siarkowego(VI).

Obliczenie molowej entalpii zubożniania w reakcji między kwasem siarkowym(VI) a wodorotlenkiem potasu.

Całkowity efekt cieplny towarzyszący dodawaniu H_2SO_4 do roztworu KOH (na 1 mol kwasu siarkowego(VI), oznaczany symbolem ($\Delta_{\Sigma}H_{\text{m}}$)), składa się z molowej entalpii rozpuszczania kwasu siarkowego(VI) ($\Delta_{\text{roz}}H_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{m}}$) oraz entalpii powstawania 2 moli wody. W poniższym równaniu molową entalpię powstawania 1 mola H_2O oznacza się jako $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{z}}H_{\text{m}}$. Zatem:

$$\Delta_{\Sigma}H_{\text{m}} = \Delta_{\text{roz}}H_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{m}} + 2\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{z}}H_{\text{m}} \quad (\text{M4-8})$$

Po odczytaniu wartości $\Delta_3 T$ z wykresu zmian temperatury w czasie (podobnie jak punkty 1 i 2), oblicza się całkowity efekt cieplny podczas dodawania kwasu siarkowego(VI) do roztworu wodorotlenku potasu:

$$\Delta_{\Sigma}H_{\text{m}} = -\frac{\bar{c}_{\text{kal}} M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \Delta_3 T}{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (\text{M4-9})$$

Korzystając z eksperymentalnie wyznaczonych wartości $\Delta_{\Sigma}H_{\text{m}}$ i $\Delta_{\text{roz}}H_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{m}}$ oraz po przekształceniu równania:

$$\Delta_{\Sigma}H_{\text{m}} = \Delta_{\text{roz}}H_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{m}} + 2\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{z}}H_{\text{m}} \quad (\text{M4-9})$$

można obliczyć $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{z}}H_{\text{m}}$.

Wyniki uzyskane w punktach 1, 2 i 3 zestawia się w tabeli. Należy zakładać, że głównym źródłem błędów podczas wyznaczania $\bar{c}_{\text{kal}}$, $\Delta_{\text{roz}}H_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{m}}$ i $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{z}}H_{\text{m}}$ są błędy wynikające z

pomiarów ΔT (w punktach 1, 2 i 3), podczas gdy inne wielkości są wyznaczone z błędami zanedbywalnie małymi.