

WYZNACZANIE MOŁOWEJ ENTALPII REAKCJI ZOBOJĘTNIA

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, zobojętniania.

Każdej reakcji chemicznej towarzyszy pobieranie lub wydzielanie energii przez układ. Badania efektów cieplnych towarzyszących reakcjom chemicznym opierają się na prawach termochemicznych, wynikających z pierwszej zasady termodynamiki.

Energia wewnętrzna układu (U) jest funkcją parametrów stanu, natomiast praca i ciepło w wielu przemianach zależą od drogi danego procesu i nie posiadają właściwości funkcji stanu.

Matematyczne sformułowanie pierwszej zasady termodynamiki dla przemiany elementarnej zachodzącej w układzie zamkniętym przedstawia równanie:

$$dU = \delta q + \delta w_{\text{obj}} + \delta w_e \quad (1)$$

gdzie δq , δw_{obj} , δw_e oznaczają odpowiednio ciepło, pracę objętościową i pracę nieobjętościową w przemianie elementarnej (przemianie nieskończenie małej). Praca i ciepło nie są funkcjami stanu i zatem ich różniczka jest niezupełna (δ). Zgodnie z przyjętą zasadą znakowania, z dodatnią wartością dV wiąże się ujemna wartość pracy:

$$\delta w_{\text{obj}} = -p dV \quad (2)$$

gdzie p , V oznaczają odpowiednio ciśnienie i objętość, natomiast $dV = V_k - V_p$ gdzie: V_p , V_k to objętość odpowiednio w stanie początkowym i końcowym.

Zatem:

$$dU = \delta q - p dV + \delta w_e \quad (3)$$

W przypadku procesu zachodzącego w warunkach izochorycznych ($dV = 0$) bez pracy nieobjętościowej (w_e), równanie pierwszej zasady termodynamiki upraszcza się do postaci:

$$dU = (\delta q)_V = dq_V \quad (4)$$

Oznacza to, że zmiana energii wewnętrznej układu równa jest wartości ciepła wymienionego z otoczeniem (q_V). W tym przypadku ($V = \text{const}$, $w_e = 0$) ciepło uzyskuje właściwości funkcji stanu i dla danej przemiany zależy jedynie od stanu początkowego i stanu końcowego układu.

W praktyce większość przemian, a zwłaszcza procesy chemiczne, prowadzi się pod stałym ciśnieniem. Stan układu w procesach izobarycznych dogodnie jest opisywać za pomocą funkcji termodynamicznej zwanej entalpią, zdefiniowanej jako:

$$H = U + pV \quad (5)$$

Entalpia, podobnie jak energia wewnętrzna, jest funkcją parametrów stanu i w przemianie skończonej zależy tylko od stanu początkowego i końcowego układu.

Matematyczne sformułowanie pierwszej zasady termodynamiki dla przemiany elementarnej zachodzącej w układzie zamkniętym przedstawia równanie:

$$dH = \delta q + V dp + \delta w_e \quad (6)$$

Gdy proces przebiega w warunkach izobarycznych ($dp = 0$) i nie występuje w nim praca nieobjętościowa ($w_e = 0$). Wówczas równanie to przyjmuje postać:

$$dH = (\delta q)_p = dq_p \quad (7)$$

Z równania tego oraz z pierwszej zasady termodynamiki wynika, że przy $p = \text{const}$ i $w_e = 0$, zmiana entalpii układu jest równa wartości ciepła wymienionego z otoczeniem (q_p). Oznacza to, że ciepło uzyskuje właściwości funkcji stanu i nie zależy od drogi przemiany, a jedynie od stanu początkowego i końcowego układu.

Jeżeli w układzie przebiega reakcja chemiczna, T i V są stałe, i $w_e = 0$, to różniczka zupełna energii wewnętrznej układu $U(T, V, \xi)$ jest dana wzorem:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi \quad (8)$$

gdzie ξ – liczba postępu reakcji. Z połączenia uproszczonego równania pierwszej zasady termodynamiki (4) i równania (8) wynika:

$$q_{T,V} = \left(\frac{dq}{d\xi} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \Delta_r U \text{ [J mol}^{-1}\text{]} \quad (9)$$

Pochodna $(dq/d\xi)_{T,V}$ wyraża ilość ciepła wymienionego z otoczeniem przez układ, w którym zachodzi reakcja chemiczna, gdy zachowane są warunki stałości temperatury i objętości, a liczba postępu reakcji zmienia się o jednostkę. Stąd tę wielkość można utożsamiać z ciepłem reakcji $q_{T,V}$ przy $T, V = \text{const}$. Analogicznie, pochodna $(\partial U / \partial \xi)_{T,V}$ jest równa zmianie energii wewnętrznej układu $(\Delta_r U)$, związanej z przebiegiem reakcji chemicznej, przy $T, V = \text{const}$ i $\xi = 1$, przy czym $\Delta_r U = \sum_j \nu_j U_j$ gdzie ν_j – współczynnik stechiometryczny reagenta, U_j – cząstkowa molowa energia wewnętrzna danego reagenta.

Rozważając entalpię reagującego układu $H(T, p, \xi)$ i rozumując analogicznie jak wyżej, dla $T, p = \text{const}$, $w_e = 0$ otrzymujemy:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi \quad (10)$$

$$q_{T,p} = \left(\frac{dq}{d\xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r H \text{ [J mol}^{-1}\text{]} \quad (11)$$

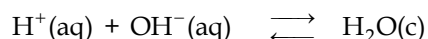
Pochodna $(dq/d\xi)_{T,p}$ przedstawia ilość ciepła wymienionego z otoczeniem przez układ, w którym zachodzi reakcja chemiczna w warunkach stałości temperatury i ciśnienia, przy jednostkowej zmianie liczby postępu reakcji. Wielkość ta jest utożsamiana z ciepłem reakcji $q_{T,p}$ przy $T, p = \text{const}$. Jednocześnie pochodna $(\partial H / \partial \xi)_{T,p}$ jest równa zmianie entalpii układu (ΔH) związanej z przebiegiem reakcji chemicznej przy $T, p = \text{const}$ i $\xi = 1$. Z równania (11) wynika, że ciepło reakcji $q_{T,p}$ przy $T, p = \text{const}$ i przy $\xi = 1$ jest

równe entalpii reakcji, przy czym $\Delta_r H = \sum_j \nu_j H_j$ gdzie H_j – cząstkowa entalpia molowa reagenta.

Równania (9) i (11) stanowią matematyczną postać podstawowego prawa termochemii – prawa Hessa, które mówi, że „ciepło reakcji chemicznej w warunkach izotermiczno-izochorycznych lub izotermiczno-izobarycznych przy $w_e = 0$ nie zależy od drogi przejścia lecz od stanu początkowego i końcowego reakcji”.

Dokładny pomiar ciepła reakcji możliwy jest tylko dla niewielu typów reakcji chemicznych. Precyzyjne pomiary kalorymetryczne można wykonywać jedynie w przypadku reakcji przebiegających szybko, do końca i bez procesów ubocznych. Szybkość reakcji powinna być taka, aby wydzielanie lub pochłanianie ciepła następowało w krótkim okresie czasu. Do takich reakcji należy reakcja zobojętniania.

Proces zobojętniania mocnego kwasu mocną zasadą, lub odwrotnie, jest w istocie reakcją pomiędzy jonami H^+ i OH^- z utworzeniem cząsteczki wody



gdzie indeksy (aq) i (c) odnoszą się odpowiednio do rozcieńczonego roztworu wodnego i stanu ciekłego. Obserwowany efekt cieplny w tej reakcji pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze otoczenia jest równy zmianie entalpii reakcji. Molową entalpię zobojętniania (powstawania 1 mola wody z jonów $H^+(aq)$ i $OH^-(aq)$ oznaczono symbolem $\Delta_{H_2O}^z H_m$.

Efekt cieplny towarzyszący reakcji roztworu mocnego kwasu z roztworem mocnej zasady jest związany praktycznie wyłącznie z powstawaniem wody, a zatem nie zależy od charakteru chemicznego reagujących ze sobą substancji, ma wartość stałą. Natomiast podczas zobojętniania roztworu słabej zasady roztworem słabego kwasu lub odwrotnie, sumaryczny efekt cieplny zależy od rodzaju reagujących ze sobą substancji bowiem obok reakcji powstawania wody zachodzą procesy uboczne, takie jak dysocjacja czy asocjacja. Dodatkowo w obu przypadkach nie można pominąć efektu energetycznego, który towarzyszy procesowi rozpuszczania reagentów (niszczenie sieci krystalograficznej, solwatacja). Sumaryczny efekt cieplny obserwowany w takim przypadku, podczas dodawania kwasu do zasady, lub odwrotnie po przeliczeniu na 1 mol zobojętnianej substancji oznaczono symbolem $\Delta_{\Sigma} H_m$.

Proces rozpuszczania różni się od reakcji chemicznej brakiem określonych stosunków stechiometrycznych między składnikami roztworu. Rozpuszczanie substancji stałej w ciekłym rozpuszczalniku jest sumą dwóch procesów cząstkowych, mianowicie: zburzenia sieci krystalicznej substancji

stałej oraz solwatacji uwolnionych elementów sieci. Pierwszy proces związany jest z pochłanianiem ciepła (efekt energetyczny oznaczany jako dodatni), przy czym zużyta energia jest liczbowo zbliżona do ciepła topnienia czystej substancji. Natomiast proces solwatacji jest związany z oddawaniem ciepła (efekt energetyczny oznaczany jako ujemny). Zależnie więc od przewagi jednego bądź drugiego procesu sumaryczny efekt cieplny rozpuszczania ciał stałych w ciekłych rozpuszczalnikach będzie dodatni lub ujemny. Natomiast przy rozpuszczaniu substancji ciekłej w ciekłym rozpuszczalniku następuje zawsze wydzielanie ciepła związane z procesem solwatacji (efekt energetyczny oznaczany jako ujemny). Ciepło wymienione podczas rozpuszczania przelicza się na 1 mol substancji rozpuszczonej. Jego wartość zależy od charakteru mieszanych substancji. Całkowity efekt cieplny zmieszania k składników czystych przy $T, p = \text{const}$ równa się entalpii procesu rozpuszczania i nazywany jest entalpią rozpuszczania ($\Delta_{\text{roz}}H$):

$$\Delta_{\text{roz}}H = \sum_{j=1}^k n_j [H_m^{\circ}(J, \text{aq}) - H_m^{\circ}(J)] \quad (12)$$

gdzie $H_m^{\circ}(J, \text{aq})$ – standardowa entalpia składnika J w roztworze wodnym, $H_m^{\circ}(J)$ standardowa entalpia czystego składnika J , n_j – liczba moli składnika J .

Wartości liczbowe entalpii rozpuszczania $\Delta_{\text{roz}}H$ otrzymuje się w bezpośrednim pomiarze kalorymetrycznym. Gdy efekt energetyczny związany z badanym procesem jest znaczny, a jednocześnie proces przebiega z dużą szybkością (jak np. proces rozpuszczania czy reakcja zobojętniania), wówczas w pomiarach prowadzonych przy użyciu kalorymetru diatermicznego można zaniedbać straty lub zysk ciepła z otoczenia. Jeżeli powyższy warunek jest spełniony, a procesowi rozpuszczania danej substancji w rozpuszczalniku znajdującym się w kalorymetrze towarzyszy pochłanianie energii na sposób ciepła, to określane jako dodatnie ciepło rozpuszczania ($\Delta_{\text{roz}}H$) jest równe liczbowo ciepłu oddanemu przez układ kalorymetryczny ($-\Delta_{\text{kal}}H$), któremu przypisuje się znak ujemny. Gdy z kolei procesowi rozpuszczania substancji towarzyszy wydzielanie energii na sposób ciepła, to określane jako ujemne ciepło rozpuszczania ($-\Delta_{\text{roz}}H$) jest równe liczbowo ciepłu pobranemu przez układ kalorymetryczny, któremu przypisuje się znak dodatni ($\Delta_{\text{kal}}H$).

Ponieważ
$$\Delta_{\text{roz}}H = -\Delta_{\text{kal}}H \quad (13)$$

i
$$\Delta_{\text{kal}}H = \bar{c}_{\text{kal}}\Delta T = \bar{c}_{\text{kal}}(T_k - T_p) \quad (14)$$

$$\text{to} \quad \Delta_{\text{roz}}H = -\bar{c}_{\text{kal}}\Delta T = -\bar{c}_{\text{kal}}(T_{\text{k}} - T_{\text{p}}) \quad (15)$$

Powyższe rozważania stosują się również przy wyznaczaniu ciepła zobojętniania.

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie molowej entalpii zobojętniania ($\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{z}}H_{\text{m}}$) w reakcji kwasu siarkowego (VI) z zasadą potasową. Cel ten można zrealizować przez:

- 1) wyznaczenie średniej pojemności cieplnej kalorymetru ($\bar{c}_{\text{kal}}$),
- 2) wyznaczenie molowej entalpii rozpuszczania kwasu siarkowego (VI) ($\Delta_{\text{roz}}H_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{m}}$),
- 3) wyznaczenie sumarycznego efektu cieplnego towarzyszącego dodawaniu kwasu siarkowego (VI) do roztworu zasady potasowej, w przeliczeniu na 1 mol kwasu siarkowego (VI) ($\Delta_{\Sigma}H_{\text{m}}$).

Pomiary przeprowadza się używając naczyń Dewara (pełniących rolę kalorymetru), wyposażonego w termometr i mieszadło.

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

Średnią pojemność cieplną układu kalorymetrycznego, wyznacza się mierząc zmianę temperatury układu podczas rozpuszczania substancji, jeżeli znana jest jej molowa entalpia rozpuszczania $\Delta_{\text{roz}}H_{\text{m}}$.

$$\bar{c}_{\text{kal}} = \sum c_J m_J = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{roz}}H_{\text{m}}}{\partial T} \right)_p \quad (16)$$

gdzie c_J – ciepło właściwe materiałów, części składowych układu kalorymetrycznego, o masie m_J .

W ćwiczeniu korzysta się z substancji o znanych wartościach molowej entalpii rozpuszczania, np. NH_4Cl i KCl :

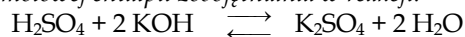
substancja	molowa entalpia rozpuszczania $\Delta_{\text{roz}}H_{J, \text{m}}$ [kJ mol ⁻¹]	zalecana ilość substancji m [g]
NH_4Cl	15,99	12
KCl	18,33	10

Do naczynia Dewara wlewa się 300 cm³ wody destylowanej i mierzy się jej temperaturę w odstępach co 10 s. Po ustaleniu się temperatury odczytuje się wartość T_0 . Następnie do naczynia Dewara wsypuje się odważoną ilość jednej z podanych w tabeli 1 substancji (odważoną substancję przed wsypaniem do naczynia należy rozetrzeć w moździerzu) i przy ciągłym mieszaniu notuje się temperaturę układu co 10 s, aż do momentu jej ustalenia (układ osiąga temperaturę T_1). Odczyty temperatury w czasie procesu rozpuszczania umieszcza się w tabeli.

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

Do naczynia Dewara wlewa się 300 cm³ wody destylowanej i mierzy się jej temperaturę co 10 s. Po ustaleniu się temperatury odczytuje się wartość T_0 . Następnie używając cylindra miarowego wprowadza się do naczynia Dewara 5 cm³ stężonego kwasu siarkowego (VI) ($\rho = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$). Zmiany temperatury mierzone co 10 s w czasie procesu rozpuszczania umieszcza się w tabeli, podobnie jak w punkcie 1.

Ad 3) Wyznaczanie molowej entalpii zobojętniania w reakcji:



Do zlewki na 500 cm³ wlewa się 300 cm³ wody destylowanej i rozpuszcza się w niej KOH w ilości potrzebnej do zobojętnienia użytej poprzednio ilości H₂SO₄. Przygotowany roztwór KOH przelewa się do naczynia Dewara i przy ciągłym mieszaniu notuje się temperaturę układu co 10 s, aż do momentu jej ustalenia (T_0). Następnie do naczynia Dewara wprowadza się 5 cm³ H₂SO₄ i w sposób podany powyżej notuje się zmiany temperatury aż do ustalenia się wartości T_1 .

Uwagi:

W czasie pomiaru pokrywa naczynia Dewara musi być zamknięta. Kwas siarkowy (VI) należy wprowadzać przez otwór środkowy pokrywy. Ilość wody użyta w kolejnych oznaczeniach musi być jednakowa.

Obliczenia

1) Obliczanie średniej pojemności cieplnej kalorymetru ($\bar{c}_{\text{kal}}$).

Ze wzoru (16) wynika, że efekt cieplny $\Delta_{\text{roz}}H$ związany z rozpuszczaniem substancji opisuje wyrażenie:

$$\Delta_{\text{roz}}H = -\bar{c}_{\text{kal}}\Delta T \quad (17)$$

Przy uwzględnieniu zależności (12): $\Delta_{\text{roz}}H = n_J \Delta_{\text{roz}}H_{J,m}$ i $n_J = \frac{m_J}{M_J}$ entalpię molową rozpuszczania użytej substancji J , opisuje wyrażenie:

$$\Delta_{\text{roz}}H_{J,m} = -\bar{c}_{\text{kal}} \frac{M_J \Delta T}{m_J} \quad (18)$$

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

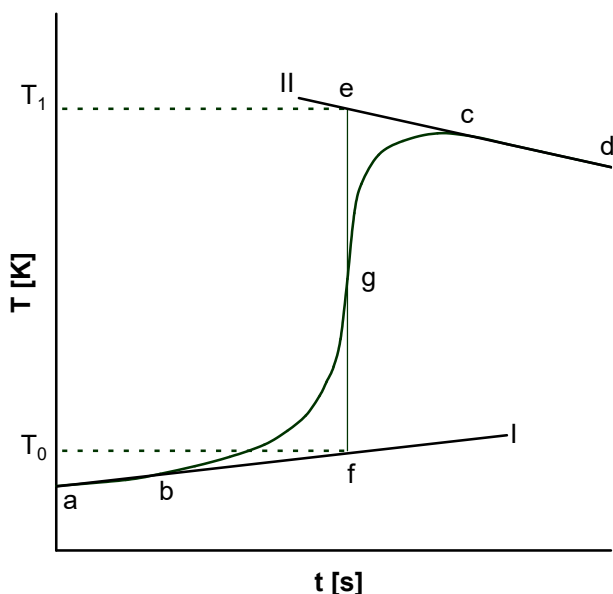
Z przekształcenia tego wzoru wynika:

$$\bar{c}_{\text{kal}} = -\frac{\Delta_{\text{roz}}H_{J,m} m_J}{M_J \Delta T} \quad (19)$$

W celu znalezienia wartości $\Delta T = \Delta_1 T$ sporządza się wykres zależności temperatury (T) od czasu (t). Z wykresu odczytuje się $\Delta_1 T$ jako różnicę $T_1 - T_0$ w procesie rozpuszczania soli sposób podany na rys. 1 i opisany poniżej.

Bez względu na rodzaj kalorymetru, pomiar kalorymetryczny składa się z trzech okresów: początkowego, głównego i końcowego. Okres początkowy to czas od rozpoczęcia obserwacji zmian temperatury do zapoczątkowania badanej przemiany. Od tej chwili do uzyskania maksymalnej temperatury trwa okres główny. Bezpośrednio po nim następuje okres końcowy, który trwa do chwili zakończenia odczytów temperatury.

Aby wyznaczyć wartość $\Delta T = \Delta_1 T$ sporządza się wykres zależności temperatury T od czasu t (krzywa $abcd$), a następnie wykreśla się dwie styczne równoległe do tej krzywej przechodzące przez punkty odpowiadające okresowi początkowemu (odcinek ab) i końcowemu (odcinek cd). Wykreślone styczne przedłuża się odpowiednio stronę większych i mniejszych wartości czasu uzyskując proste pomocnicze I i II, które następnie łączy się prostą ef poprowadzoną prostopadle do osi odciętych. Wykreśla się środkową odcinka ef w taki sposób, aby długości odcinków eg i gf były równe. Wyznaczony w ten sposób odcinek ef jednoznacznie określa wartość $\Delta T = \Delta_1 T = T_1 - T_0$. Wartości temperatur w punktach e (T_0) i f (T_1) odczytuje się z wykresu po ekstrapolacji do $t = 0$.



Rys. 1. Graficzny sposób wyznaczania $\Delta T = T_1 - T_0$

2) Obliczanie molowej entalpii rozpuszczania kwasu siarkowego (VI) ($\Delta_{\text{roz}}H_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{m}}$).

Wartość tę wyznacza się korzystając ze wzoru (18) i określając wartość Δ_2T przez sporządzenie wykresu przedstawiającego zmianę temperatury w procesie rozpuszczania kwasu siarkowego (VI) od czasu.

3) Obliczanie molowej entalpii zobojętniania w reakcji kwasu siarkowego (VI) z zasadą potasową.

Na sumaryczny efekt cieplny towarzyszący dodawaniu H_2SO_4 do roztworu KOH (w przeliczeniu na 1 mol kwasu siarkowego (VI), oznaczany symbolem $(\Delta_{\Sigma}H_{\text{m}})$ składa się entalpia molowa rozpuszczania kwasu siarkowego (VI) ($\Delta_{\text{roz}}H_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{m}}$) i entalpia powstawania 2 moli wody. We wzorze 20 symbolem $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{z}}H_{\text{m}}$ oznaczono molową entalpię powstawania 1 mola H_2O . Zatem:

$$\Delta_{\Sigma}H_{\text{m}} = \Delta_{\text{roz}}H_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{m}} + 2\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{z}}H_{\text{m}} \quad (20)$$

Po odczytaniu $\Delta_3 T$ z wykresu zmian temperatury od czasu (analogicznie jak w punktach 1 i 2) oblicza się sumaryczny efekt cieplny podczas dodawania kwasu siarkowego (VI) do roztworu zasady potasowej:

$$\Delta_{\Sigma} H_m = - \frac{\bar{c}_{\text{kal}} M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \Delta_3 T}{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (21)$$

Korzystając z określonych eksperymentalnie wartości $\Delta_{\Sigma} H_m$ i $\Delta_{\text{roz}} H_{\text{H}_2\text{SO}_4, m}$ po przekształceniu wzoru (20) można wyliczyć $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^z H_m$.

Uzyskane w punktach 1, 2, i 3 wyniki zestawia się w tabeli. Należy założyć, że głównym źródłem błędów podczas wyznaczania $\bar{c}_{\text{kal}}$, $\Delta_{\text{roz}} H_{\text{H}_2\text{SO}_4, m}$, $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^z H_m$ są błędy wynikające z pomiarów wielkości ΔT (w pkt. 1, 2 i 3), a inne wielkości wyznaczane są z błędami zaniechdywanie małymi.