



Ćwiczenie nr 2

ENTALPIA ZOBOJĘTNIANIA

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie molowej entalpii tworzenia wody podczas reakcji zobojętniania z jonów pochodzących z:

- mocnej zasady - mocnego kwasu,
- mocnej zasady - słabego kwasu,
- słabej zasady - mocnego kwasu,
- słabej zasady - słabego kwasu.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Pojęcia energii wewnętrznej i entalpii. Znakowanie stosowane w termodynamice.
2. Termodynamika i termochemia.
3. I zasada termodynamiki.
4. Sposoby wyrażania efektów energetycznych reakcji. Prawo Hessa.
5. Funkcje stanu.
6. Pojemność cieplna układu. Prawo Kirchhoffa. Pomiary kalorymetryczne.

Literatura obowiązuja:

1. S. Danek, *Chemia fizyczna*, PZWL, 1977.
2. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
3. P.W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, 1999.
4. L. Sobczyk, A. Kisza, *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, 1982.
5. H. Buchowski, W. Ufnalski, *Podstawy termodynamiki*, WNT, 1998.

III. Część teoretyczna

III. 1. Energia wewnętrzna

Układem nazywamy obiekt, stanowiący przedmiot badań. Może nim być czysta substancja (np. woda w zlewce), mieszanina kilku substancji lub zbiór wielu elementów (np. ogniwo). Pozostałą część przyrody nazywamy **otoczeniem**, przy czym na ogół rozważa się tylko tę jej część, która ma wpływ na układ.

Układ, który nie może wymieniać z otoczeniem masy nosi nazwę **układu zamkniętego**. Jeśli dodatkowo nie może wymieniać energii, nosi nazwę **układu izolowanego**.

Stan układu określamy podając bezpośrednio mierzalne wielkości makroskopowe charakteryzujące układ, takie jak: ilość poszczególnych substancji (najczęściej liczbę moli), temperaturę, ciśnienie, objętość itp. Nazywamy je **zmiennymi** lub **współzrędnymi termodynamicznymi**. Do całkowitego określenia termodynamicznego stanu układu zamkniętego wystarczy znajomość jego składu (liczby moli poszczególnych substancji) oraz dwa inne parametry. Najczęściej są to temperatura i ciśnienie lub temperatura i objętość. Zmienne termodynamiczne wystarczające do całkowitego opisu stanu układu nazywane są **parametrami stanu**. Wszystkie inne wielkości, charakteryzujące układ, będące funkcjami tych niezależnych parametrów, są nazywane **funkcjami stanu**.

Jedną z takich funkcji stanu jest **energia wewnętrzna**, oznaczana symbolem U . Jest to zgromadzona w układzie energia, na którą składa się energia kinetyczna i potencjalna składników układu (cząsteczek i atomów). Do energii wewnętrznej nie wlicza się natomiast energii kinetycznej układu jako całości oraz jego energii potencjalnej w polu sił. Ścisła definicja energii wewnętrznej to przepis na obliczanie jej zmiany (ΔU):

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

W układzie izolowanym zmiana energii wewnętrznej (ΔU) jest równa zero, a gdy układ jest otwarty, zmiana energii wewnętrznej układu i otoczenia jest taka sama co do wartości bezwzględnej, ale różni się znakiem. Jest to **I zasada termodynamiki**. Kilka spraw, związanych z I zasadą termodynamiki należy podkreślić:

1. Układ nie zawiera ciepła ani pracy, nie są to zatem jakieś formy energii, a jedynie sposób, w jaki układ i otoczenie mogą wymieniać energię. Stosuje się jednak nadal określenia typu: „ciepło dostarczone do układu” lub „praca wykonana przez układ”. Są to skróty myślowe, których rzeczywiste znaczenie należy dobrze rozumieć.
2. Ponieważ energia wewnętrzna jest funkcją stanu, zatem jej zmiana zależy jedynie od stanu początkowego i końcowego układu, a nie zależy od drogi przemiany:



$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (2)$$

gdzie U_1 i U_2 oznaczają energię wewnętrzną układu w stanie początkowym i końcowym.

3. Przyjęta obecnie konwencja znakowania efektów energetycznych nosi nazwę **znakowania z punktu widzenia układu**. Wynika z niej, że energia dostarczona do układu (na sposób ciepła lub pracy) ma wartość dodatnią, natomiast energia przekazana przez układ otoczeniu ma znak ujemny.

4. Praca i ciepło nie są funkcjami stanu. Dopiero ich suma, czyli ΔU , jest taką funkcją.

5. Energia wewnętrzna układu nie ulega zmianie, czyli $\Delta U = 0$, gdy:

- przemiana ma charakter cykliczny (kołowy), czyli układ po cyklu przemian powraca do stanu początkowego,
- układ jest izolowany, gdyż Q i W wynoszą wówczas zero (nie ma wymiany energii),
- układ znajduje się w **stanie stacjonarnym**, czyli wartości parametrów stanu nie ulegają zmianie w czasie, pomimo wymiany energii z otoczeniem; dzieje się tak wtedy, gdy układ pobiera (lub oddaje) tyle samo energii na sposób pracy, ile oddaje (lub pobiera) na sposób ciepła, czyli gdy $W = -Q$.

Praca (W) występująca w równaniu (1) może być zarówno **pracą objętościową**, czyli pracą związaną ze zmianą objętości układu, jak i pracą nieobjętościową (np. w ogniwie chemicznym). Najczęściej mamy do czynienia z przemianami, w których występuje wyłącznie praca objętościowa. Jeżeli ciśnienie, przeciwko któremu wykonywana jest praca jest stałe, pracę można obliczyć z następującej zależności:

$$W = -p\Delta V \quad (3)$$

gdzie ΔV oznacza zmianę objętości układu. Wówczas równanie I zasady termodynamiki można zapisać:

$$\Delta U = Q - p\Delta V \quad (4)$$

III.2. Entalpia

Różnego rodzaju przemiany fizyczne i chemiczne są bardzo często prowadzone pod stałym ciśnieniem, najczęściej atmosferycznym. Z tego powodu procesy takie, zwane izobarycznymi, mają duże znaczenie praktyczne. Zmiana energii wewnętrznej w dowolnym procesie, a więc również izobarycznym, określona jest równaniem (4). Dodając do obu stron tego równania wielkość $\Delta(pV)$ otrzymujemy:

$$\Delta U + \Delta(pV) = Q - p\Delta V + \Delta(pV) \quad (4a)$$



a następnie:

$$\Delta(U + pV) = Q - p\Delta V + p\Delta V + V\Delta p = Q + V\Delta p \quad (4b)$$

Oznaczając wyrażenie w nawiasie symbolem H otrzymujemy nową funkcję stanu, zwaną **entalpią**. Jeżeli zatem proces prowadzony jest w warunkach izobarycznych, to z równania (4b) wynika, że zmiana entalpii układu jest miarą wymienionego pod stałym ciśnieniem ciepła (Q_p), gdyż $\Delta p = 0$:

$$\Delta H = Q_p \quad \text{dla } p = \text{const} \quad (5)$$

Zmiana entalpii może być oczywiście określona nie tylko dla procesu izobarycznego, ale dla dowolnej przemiany. Na przykład w procesie izochorycznym zmiana entalpii, jak to wynika z równania (4b), wynosi:

$$\Delta H = Q + V\Delta p \quad \text{dla } V = \text{const} \quad (6)$$

III.3. Termochemia

Termochemia jest działem termodynamiki, badającym efekty cieplne, towarzyszące przemianom chemicznym, a w szerszym sensie również procesom fizycznym, takim jak: przejścia fazowe, mieszanie, rozpuszczanie, adsorpcja itp.

W każdej reakcji chemicznej lub procesie fizykochemicznym stan energetyczny układu przed przemianą jest inny niż po przemianie. Przejawia się to w postaci pobranej (proces **endoenergetyczny**) lub wydzielonej (proces **egzoenergetyczny**) przez układ energii. Należy pamiętać, że zgodnie ze stosowanym obecnie sposobem znakowania, w procesie endoenergetycznym $\Delta U > 0$ a w egzoenergetycznym $\Delta U < 0$.

Jeżeli proces prowadzony jest w warunkach izochorycznych ($V = \text{const}$), to energia wewnętrzna wymieniana jest jedynie na sposób ciepła, co można zapisać:

$$\Delta U = Q_V \quad (7)$$

gdzie Q_V oznacza ciepło przemiany w stałej objętości.

Jeśli przemiana zachodzi w warunkach izobarycznych ($p = \text{const}$), to z kolei zmiana entalpii jest równoważna ciepłu procesu:

$$\Delta H = Q_p \quad (8)$$

gdzie Q_p oznacza ciepło przemiany pod stałym ciśnieniem.

Ponieważ większość przemian prowadzona jest w układach otwartych, a więc w warunkach izobarycznych, w termochemii mierzy się najczęściej efekty cieplne pod stałym ciśnieniem, czyli zmianę entalpii (ΔH), towarzyszącą danemu procesowi, którą należy rozumieć jako różnicę entalpii produktów (stan końcowy „2”) i substratów (stan początkowy „1”):



$$\Delta H = Q_p = H_2 - H_1 \quad (9)$$

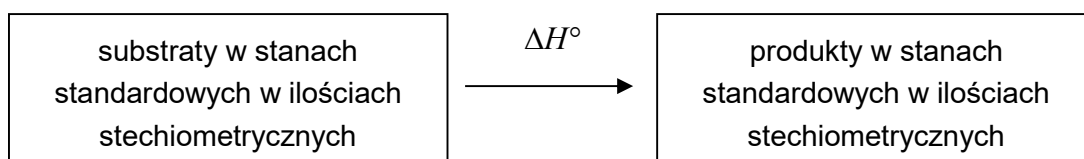
Tę zmianę entalpii nazywa się często skrótowo, ale niezbyt ściśle, entalpią danego procesu. Mówimy zatem dla przykładu: „ciepło spalania (pod stałym ciśnieniem)” lub „entalpia spalania”. W dalszej części zajmować się będziemy jedynie procesami prowadzonymi izobarycznie.

Przemiany, w których ciepło jest pochłaniane przez układ, czyli $\Delta H > 0$, nazywamy procesami **endotermicznymi**, a te, w których ciepło jest wydzielane do otoczenia, czyli $\Delta H < 0$, procesami **egzotermicznymi**.

III. 4. Standaryzacja efektów cieplnych

Efekt cieplny reakcji zależy od szeregu czynników, takich jak: ilość reagentów, temperatura i ciśnienie, panujące w układzie, stany skupienia reagentów itp. Aby możliwe było porównywanie efektów cieplnych różnych procesów konieczna jest standaryzacja warunków przemiany.

W związku z tym wprowadza się pojęcie **standardowego efektu cieplnego** reakcji, który oznaczany jest prawym górnym indeksem „ $^\circ$ ” (ΔH°). Standardowa entalpia procesu to zmiana entalpii reakcji, w której substraty w swoich stanach standardowych ulegają przemianie w produkty, które także są w stanach standardowych:



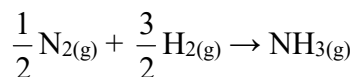
Stan standardowy substancji w danej temperaturze odpowiada jej czystej postaci pod ciśnieniem $101325 \text{ Pa} = 1013,25 \text{ hPa}$ (1 atm). W niektórych podręcznikach ciśnienie w stanie standardowym jest określane jako $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$. Można, zatem powiedzieć, że standardowa entalpia reakcji to zmiana entalpii w procesie przemiany czystych, nie zmieszanych substratów, w czyste, rozdzielone produkty, prowadzonym pod ciśnieniem normalnym.

Należy zwrócić uwagę, że temperatura nie podlega standaryzacji, chociaż dane zawarte w tablicach dotyczą najczęściej procesów prowadzonych w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K).

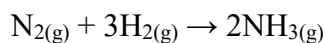
Standardowy efekt cieplny reakcji jest zawsze związany z konkretnym równaniem stochiometrycznym, w którym podane są liczby moli reagentów, a także ich stany skupienia oraz, o ile to konieczne, inne informacje mówiące o formie występowania substancji (np. odmiana alotropowa).

Na przykład reakcję syntezy amoniaku można zapisać:





lub



Standardowy efekt cieplny pierwszej z nich wynosi $-45,72 \text{ kJ}$ a drugiej jest dwukrotnie większy ($-91,44 \text{ kJ}$). Z reguły efekt cieplny procesu jest podawany w przeliczeniu na 1 mol, przy czym dla pełnej jasności należy wiedzieć, czy wartość ta odnosi się do 1 mola produktu czy substratu. W podanym wyżej przykładzie ciepło reakcji wynosi $-45,72 \text{ kJ/mol}$ w przeliczeniu na 1 mol produktu, a $-91,44 \text{ kJ/mol}$ w przeliczeniu na 1 mol substratu (konkretnie azotu).

III. 5. Równanie termochemiczne

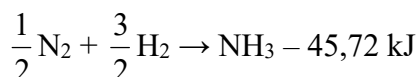
Równanie chemiczne wraz z zaznaczonym efektem cieplnym nosi nazwę **równania termochemicznego**. W równaniu termochemicznym, oprócz stechiometrii, zaznaczone muszą być stany skupienia lub formy występowania reagentów.

Istnieje kilka sposobów zapisywania równań termochemicznych. Z kilku metod zapisywania stanu w jakim znajdują się reagenty preferowany jest obecnie sposób polegający na dopisaniu odpowiedniego wskaźnika do symbolu lub wzoru reagenta w postaci dolnego indeksu lub w nawiasie. Substancję w stanie gazowym oznacza się indeksem „g” (np. $\text{N}_{2\text{g}}$ lub $\text{N}_{2(\text{g})}$), w stanie ciekłym – „c” (np. $\text{H}_2\text{O}_\text{c}$ lub $\text{H}_2\text{O}(\text{c})$), w stanie stałym – „s” (np. $\text{I}_{2\text{s}}$ lub $\text{I}_{2(\text{s})}$). Jeśli substancja występuje w postaci roztworu wodnego, zaopatruje się ją symbolem „aq” (np. HCl_{aq} bądź $\text{HCl}(\text{aq})$) lub „r”, chociaż symbol ten oznacza w zasadzie dowolny, niekoniecznie wodny roztwór. Postać w jakiej występuje substancja oznacza się odpowiednimi skrótami, np.: C_{sadza} lub $\text{C}(\text{sadza})$ – węgiel pod postacią sadzy, C_{grafit} lub $\text{C}(\text{grafit})$ – węgiel pod postacią grafitu, S_{jedn} lub $\text{S}(\text{jedn})$ – siarka jednoskośna itp.

Wartość ciepła reakcji zapisuje się po prawej stronie równania stechiometrycznego, przy czym możliwe są dwa sposoby notacji, które pokazano w poniższym przykładzie:



lub:



Stosując drugą formę zapisu należy pamiętać, że znakowanie efektu cieplnego musi być zgodne z podanymi na wstępie regułami („-” dla procesu egzotermicznego, a „+” dla endotermicznego; w starszych podręcznikach stosowany bywa sposób odwrotny, tzn. „+”, gdy ciepło się wydziela). Może to czasami prowadzić do



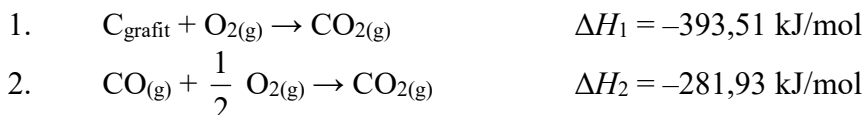
nieporozumień, dlatego coraz częściej stosowana jest pierwsza z wymienionych metod.

III. 5. Prawo Hessa

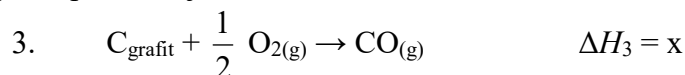
Prawo Hessa odkryte zostało na drodze empirycznej w połowie XIX w., zanim sformułowana została I zasada termodynamiki. Jest ono oczywistą konsekwencją tej zasady, z której wynika, że w procesie izochorycznym lub izobarycznym, w którym nie występuje praca nieobjętościowa, efekt cieplny procesu jest równy odpowiednio zmianie energii wewnętrznej lub entalpii. Ponieważ energia wewnętrzna i entalpia nie zależą od drogi procesu, zatem i *efekt cieplny procesu izochorycznego lub izobarycznego, w którym praca może mieć jedynie charakter objętościowy, nie zależy od drogi procesu*. Jest to treść **prawa Hessa**.

Z prawa Hessa wynika, że efekt cieplny dowolnej reakcji można obliczyć dysponując efektami cieplnymi innych reakcji, których kombinacja daje rozważany proces chemiczny. W praktyce polega to na sumowaniu lub odejmowaniu reakcji składowych w taki sposób, aby uzyskać równanie szukanej reakcji. W analogiczny sposób należy następnie postąpić z entalpiami reakcji składowych.

Przykład: Dysponując następującymi równaniami termochemicznymi w temp. 298 K:

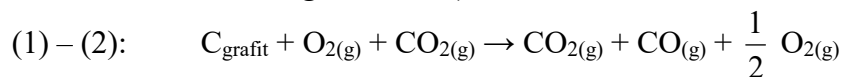


obliczyć ciepło reakcji:



Rozwiązanie:

Odejmujemy równanie (2) od równania (1) – (*odejmowanie jest równoważne dodaniu równania odwróconego stronami*):



Po zredukowaniu tych samych reagentów, występujących po obu stronach równania, otrzymujemy szukane równanie (3). Analogiczną operację odejmowania wykonujemy dla entalpii składowych:

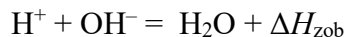
$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 \quad (10)$$

Metoda ta jest szczególnie użyteczna w odniesieniu do reakcji chemicznych, których efektu cieplnego nie da zmierzyć się bezpośrednio.



III. 5. Entalpia zobojętniania

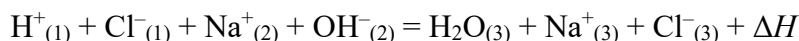
Reakcja neutralizacji lub zobojętniania polega na reakcji jonów wodorowych H^+ (a ściślej hydroniowych H_3O^+) z jonami hydroksylowymi (OH^-):



Ciepłem lub **entalpią neutralizacji (zobojętnienia)** nazywa się efekt cieplny powyższego procesu, w którym 1 mol jonów H^+ reaguje z 1 molem jonów OH^- bez zmiany stężenia roztworu. Najczęściej efekt cieplny odnosi się do roztworu nieskończenie rozcieńczonego.

Efekt cieplny reakcji zobojętnienia mierzony w kalorymetrze pochodzi jednak nie tylko od samej neutralizacji, gdyż zachodzący tam proces chemiczny jest w rzeczywistości bardziej złożony.

Założmy, że mocny kwas jednoprotonowy (np. HCl) jest zobojętniany mocną zasadą jednowodorotlenową (np. NaOH). W praktyce do roztworu kwasu solnego (roztwór 1) wprowadza się roztwór zasady sodowej (roztwór 2), a w wyniku reakcji otrzymuje się roztwór chlorku sodu (roztwór 3):



W czasie tego procesu następuje najpierw przeniesienie jonów z roztworu (1) i (2) do roztworu (3) (procesy rozcieńczania) a następnie reakcja jonów wodorowych i wodorotlenowych w roztworze (3) (właściwy proces neutralizacji):

- $H^+_{(1)} = H^+_{(3)} + \Delta H_{r,H^+}$
- $Cl^-_{(1)} = Cl^-_{(3)} + \Delta H_{r,Cl^-}$
- $Na^+_{(2)} = Na^+_{(3)} + \Delta H_{r,Na^+}$
- $OH^-_{(2)} = OH^-_{(3)} + \Delta H_{r,OH^-}$
- $H^+_{(3)} + OH^-_{(3)} = H_2O_{(3)} + \Delta H_{zob}$

Wielkości $\Delta H_{r,i}$ oznaczają tu molowe ciepła rozcieńczania poszczególnych jonów. Z kolei sumaryczny efekt cieplny procesów a i b oraz c i d to odpowiednio ciepło rozcieńczania kwasu solnego i wodorotlenku sodowego ($\Delta H_{r,HCl} = \Delta H_{r,H^+} + \Delta H_{r,Cl^-}$ oraz $\Delta H_{r,NaOH} = \Delta H_{r,Na^+} + \Delta H_{r,OH^-}$). Zatem ciepło zobojętniania jest różnicą zmierzonego efektu cieplnego (ΔH) oraz entalpii rozcieńczania kwasu i zasady:

$$\Delta H_{zob} = \Delta H - \Delta H_{r,HCl} - \Delta H_{r,NaOH} \quad (11)$$

Potrzebne do obliczeń entalpie rozcieńczania wyznacza się najczęściej doświadczalnie. Ciepło neutralizacji mocnych kwasów mocnymi zasadami jest praktycznie niezależne od rodzaju kwasu i zasady i w temperaturze 25 °C wynosi 55,8 kJ/mol.

Jeszcze bardziej złożony jest proces zobojętniania, w którym kwas lub zasada jest słabym elektrolitem. W tym przypadku, oprócz ciepła rozcieńczania kwasu



i zasady należy uwzględnić ciepło dysocjacji słabego elektrolitu, bowiem oprócz przeniesienia słabego elektrolitu z roztworu początkowego do końcowego mamy do czynienia z jego dysocjacją. Jeśli, dla przykładu, słaby kwas jednoprotonowy zobojętniany jest mocną zasadą (np. NaOH) to ciepło neutralizacji wynosi:

$$\Delta H_{zob} = \Delta H - \Delta H_{r,kw.} - \Delta H_{dys kw.} - \Delta H_{r,NaOH} \quad (12)$$

Entalpie dysocjacji słabych elektrolitów wyznacza się również doświadczalnie. Mierząc w kalorymetrze efekt cieplny procesu polegającego na dolaniu wody do stężonego roztworu słabego kwasu, uzyskujemy sumaryczną wartość $\Delta H_{r,kw.} + \Delta H_{dys kw.}$, gdyż rozcieńczenie i dysocjacja zachodzą równocześnie.



IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:

- układ kalorymetryczny,
- mieszadło elektryczne,
- czujnik temperatury,
- zestaw do wyznaczania pojemności cieplnej kalorymetru (zasilacz, woltomierz, amperomierz, grzałka umieszczona w pokrywie kalorymetru),
- zestaw komputerowy,
- cylinder miarowy 500 cm³,
- cylinder miarowy 50 cm³,
- lejek szklany,
- tryskawka z wodą destylowaną.

2. Odczynniki:

- roztwór kwasu solnego (2 mol/dm³),
- roztwór kwasu octowego (2 mol/dm³),
- roztwór wodorotlenku sodu (1 mol/dm³),
- roztwór wody amoniakalnej (1 mol/dm³).

B. Opis metody

Efekty cieplne, towarzyszące wszelkiego rodzaju reakcjom chemicznym lub procesom fizykochemicznym, mierzone są najczęściej w przyrządach zwanych kalorymetrami. W zależności od przeznaczenia, np. do pomiarów efektu cieplnego w niskich lub wysokich temperaturach, pod wysokimi lub niskimi ciśnieniami itp., stosuje się kalorymetry o różnej budowie.

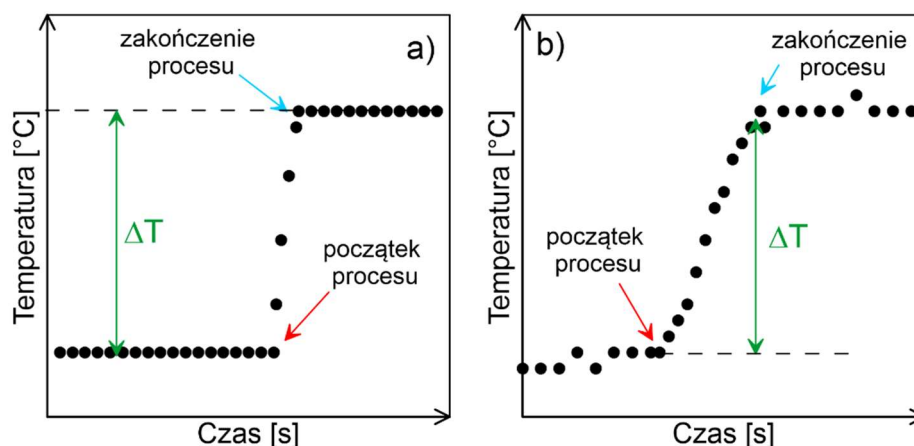
Zasadniczą częścią układu kalorymetrycznego zastosowanego w ćwiczeniu jest **naczynie Dewara** z pokrywą, w którym znajduje się mieszadło szklane napędzane silnikiem elektrycznym, czujnik temperatury połączony z miernikiem cyfrowym oraz element grzejny z drutu oporowego, służący do wyznaczenia pojemności cieplnej kalorymetru metodą elektryczną.

Bezpośrednio do naczynia Dewara wprowadza się ciecz kalorymetryczną i zamyka pokrywę. Pokrywa zabezpiecza ciecz przed parowaniem a także przed stratami ciepłymi. Kalorymetr zastosowany w ćwiczeniu nie jest całkowicie zabezpieczony od wymiany cieplnej z otoczeniem, wobec czego temperatura wewnątrz naczynia Dewara nie osiąga stałej wartości nawet po długim czasie. Początkowo wahania temperatury są znaczne, a po upływie kilkunastu minut od chwili włączenia kalorymetru ustala się tzw. bieg temperatury, charakteryzujący się tym,



że w jednostce czasu zmiany temperatury są niewielkie lub prawie jednakowe. W zależności od temperatury otoczenia następuje albo powolny i stały wzrost temperatury, albo powolne i stałe obniżanie się jej wewnątrz naczynia Dewara.

Pomiary ustalonych zmian temperatury w czasie umożliwiają obliczenie poprawki temperaturowej, uwzględniającej ogólną wymianę ciepła pomiędzy kalorymetrem a otoczeniem. Każdy pomiar kalorymetryczny polega na odczytach temperatury w określonych odstępach czasu, wyznaczeniu poprawki temperaturowej, a następnie wyznaczeniu pojemności cieplnej kalorymetru i obliczeniu efektu cieplnego badanego procesu. Temperaturę wewnątrz kalorymetru mierzy się z dokładnością do 0,1 K w stałych, na ogół półminutowych odstępach czasu. Przykładowe punkty zarejestrowane podczas badanego procesu dla idealnego układu zostały przedstawione na rysunku 1a. W podanym przypadku odczytanie różnicy temperatur (ΔT) nie stanowi większego problemu. Z uwagi na fakt, że kalorymetry nie są idealnymi układami, rejestrowane punkty pomiarowe bardzo rzadko „układają się” w linii równoległe lub prostopadłe do osi X (rys. 1b). Stąd dla rzeczywistych układów istnieje potrzeba wyznaczenia różnicy temperatur skorygowanej na nieidealność układu (ΔT_{skor}).

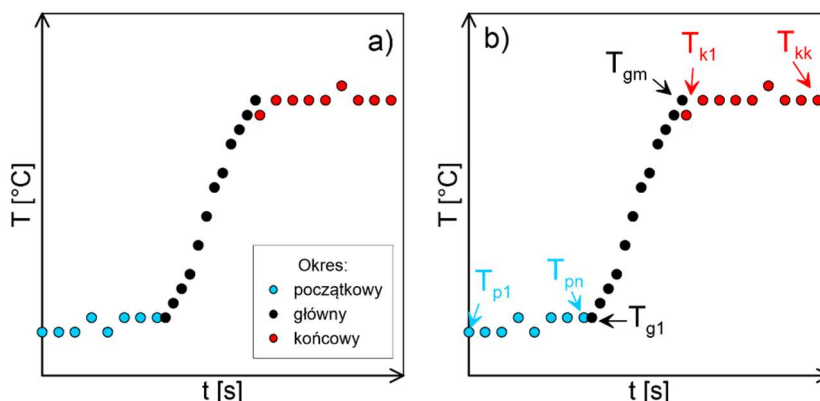


Rys. 1. Wykres zmian temperatury w kalorymetrze dla procesu egzotermicznego prowadzonego w układzie idealnym (a) oraz w układzie rzeczywistym (nieidealnym) (b).

Jeżeli eksperymentalne punkty pomiarowe podzieli się na trzy okresy: początkowy, główny oraz końcowy (rys. 2a), to każdy z okresów będzie stanowił zbiór punktów:

- 1.) w okresie początkowym będzie się n punktów, których temperatury będą zmieniały się od T_{p1} do T_{pn} ,
- 2.) w okresie głównym będzie się m punktów, których temperatury będą zmieniały się od T_{g1} do T_{gm} ,
- 3.) w okresie końcowym będzie się k punktów, których temperatury będą zmieniały się od T_{k1} do T_{kk} .





Rys. 2. Podział punktów eksperymentalnych na okresy (a). Najważniejsze punkty do analitycznego wyznaczenia wartości ΔT_{skor} .

Wyznaczenie zmiany temperatury w układzie rzeczywistym wymaga uwzględnienia poprawki na nieidealność warunków, bowiem obliczanie ΔT z zależności:

$$\Delta T = T_{gm} - T_{pn} \quad (13)$$

nie odzwierciedla zmiany temperatury w układzie. Wartość ΔT_{skor} oblicza się poprzez dodanie poprawki (Δp) do wartości ΔT :

$$\Delta p = \frac{T_{p1} - T_{pn}}{n} + (m - 1) \frac{T_{gm} - T_{kk}}{k} \quad (14)$$

Jest to tzw. analityczny sposób wyznaczenia ΔT_{skor} . Graficzny sposób wyznaczania tej wielkości opisany jest w teście do ćwiczenia nr 1. Z uwagi na fakt, że różnica temperatur w pomiarach kalometrycznych jest istotnym parametrem wykorzystywanym do dalszych obliczeń, zaleca się żeby wszędzie tam, gdzie jest używane ΔT , stosować ΔT_{skor} .

Efekt cieplny procesu przebiegającego w kalorymetrze oblicza się z równania:

$$Q_p = \Delta H = C_k \cdot \Delta T \quad (15)$$

gdzie: C_k oznacza pojemność cieplną kalorymetru. Wielkość tę wyznacza się precyzyjnie przez dostarczenie do kalorymetru znanej ilości ciepła, stosując element grzewczy (druć oporowy), przez który przepływa prąd stały o znanym napięciu (U) i natężeniu (I). Ilość wydzielonego ciepła (Q) wynosi wtedy:

$$Q = U \cdot I \cdot t \quad [\text{J}] \quad (16)$$

gdzie: t oznacza czas przepływu prądu przez element grzewczy, wyrażony w sekundach. Pojemność cieplna kalorymetru C_k dana jest równaniem:

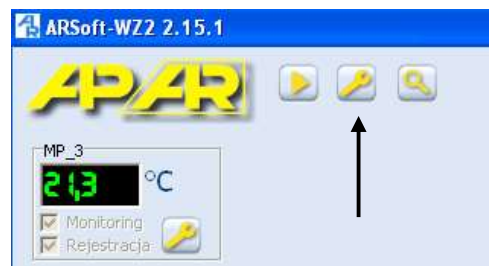
$$C_k = \frac{Q}{\Delta T_{kal}} \quad (17)$$

W wyrażeniu tym Q dane jest równaniem (16), a ΔT_{kal} jest zmianą temperatury podczas kalibracji kalorymetru.

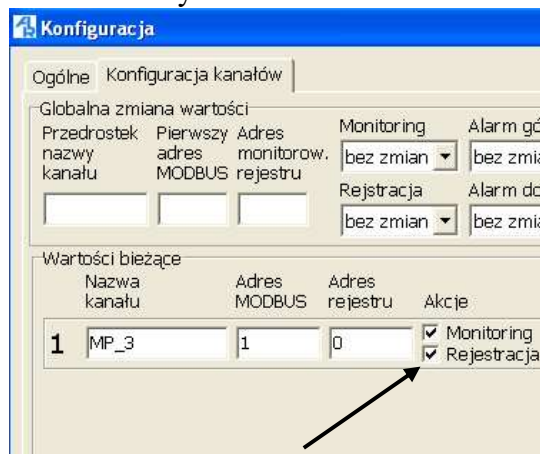


C. Kalibracja kalorymetru

1. Do naczynia Dewara wlać 500 cm³ wody o temperaturze pokojowej.
2. Po zakryciu pokrywy kalorymetru umieścić w kalorymetrze czujnik temperatury (przez otwór w pokrywie) i uruchomić mieszadło. Zasilanie czujnika temperatury jest włączane przez osobę prowadzącą zajęcia. Podłączyć wtyczkę od zasilacza grzałki do gniazdka na pokrywie kalorymetru.
3. Za pomocą zestawu komputerowego przypisanego do ćwiczenia, uruchomić program AR-Soft rejestrujący zmiany temperatury.
4. Po uruchomieniu programu kliknąć ikonkę „Konfiguracja kanałów i transmisji”.



5. W zakładce „Konfiguracja kanałów” zaznaczyć opcję „Monitoring” oraz „Rejestracja” i zatwierdzić zmiany.



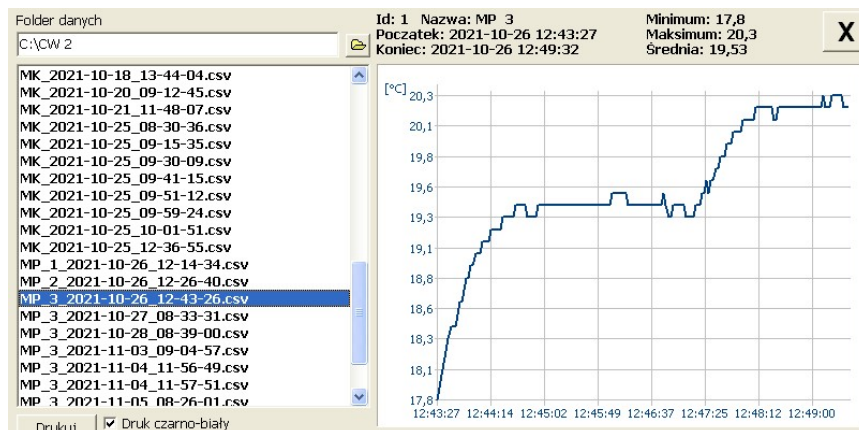
6. Zmiany temperatury należy monitorować na bieżąco po kliknięciu w ikonkę „Podgląd danych”.



7. W otwartym oknie po lewej stronie, należy odszukać plik, który w nazwie ma aktualną datę i godzinę. Po kliknięciu w nazwę tego pliku na wykresie po prawej



stronie okna, wyświetli się aktualnie rejestrowany przebieg zmian temperatury w funkcji czasu.



- Po kilku minutach, gdy zmiany temperatury będą nieznaczne, wyłączyć (przyciskiem na obudowie zasilacza) jednocześnie zasilacz grzałki i czasomierz.
- Odczytać i zapisać z wyświetlacza zasilacza grzałki napięcie (w voltach) i natężenie (w amperach) prądu.
 - Kiedy temperatura wody wzrośnie o 1 °C wyłączyć zasilanie grzałki i zatrzymać czasomierz. Zapisać odczytany czas. Przez kolejne minimum 5 min. należy monitorować zmiany temperatury cieczy w kalorymetrze.
 - Po zakończeniu pomiaru odłączyć od pokrywy kalorymetru wtyczkę od zasilacza grzałki, wyjąć i osuszyć ręcznikiem papierowym czujnik temperatury oraz wylać wodę z kalorymetru.

D. Wyznaczanie entalpii reakcji zubożenia zasady kwasem

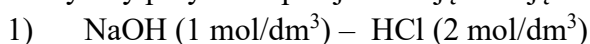
- Odmierzyć 470 cm³ roztworu zasady (1 mol/dm³ NaOH) za pomocą cylindra miarowego o poj. 500 cm³ i wlać do naczynia Dewara, uprzednio otwierając pokrywę kalorymetru.
- Po zakryciu pokrywy kalorymetru umieścić w kalorymetrze czujnik temperatury (przez otwór w pokrywie) i uruchomić mieszadło.
- Za pomocą zestawu komputerowego przypisanego do ćwiczenia, uruchomić program AR-Soft rejestrujący zmiany temperatury.
- Po uruchomieniu programu kliknąć ikonkę „Konfiguracja kanałów i transmisji”. W zakładce „Konfiguracja kanałów” zaznaczyć opcję „monitoring” oraz „rejestracja” i zatwierdzić zmiany.
- Zmiany temperatury monitorować klikając uprzednio ikonkę „Podgląd danych”.
- Następnie odmierzyć 30 cm³ roztworu kwasu (2 mol/dm³ HCl) za pomocą cylindra miarowego o poj. 50 cm³.
- Po kilku minutach (korzystnie po 3 min.), gdy zmiany temperatury będą nieznaczne, z pokrywy naczynia wyciągnąć czujnik temperatury i wlać do kalorymetru 30 cm³ wcześniej odmierzonego kwasu używając w tym celu szklanego lejka. Po wlaniu porcji kwasu z powrotem zanurzyć czujnik temperatury



do badanego układu. **Czynność wyciągnięcia czujnika temperatury, jak również wlewanie roztworu kwasu do kalorymetru należy wykonywać sprawnie i bardzo uważnie, pamiętając o tym, że na czujniku może znajdować się roztwór zasady oraz, że podczas wlewania roztworu kwasu do kalorymetru nie powinno dochodzić do rozlewania roztworu kwasu po pokrywie naczynia Dewara.**

8. Przez minimum 5 min. nieustannie monitorować zmiany temperatury do osiągnięcia tzw. plateau – czyli płaskiego obszaru przebiegu rejestrowanej krzywej (okres końcowy na wykresie).
9. Po zakończeniu pomiaru wyjąć czujnik temperatury z kalorymetru, popłukać wodą destylowaną i osuszyć ręcznikiem papierowym. Ciecz z kalorymetru wylać do zlewu. Wnętrze kalorymetru, mieszadło i element grzejny zamontowane na stałe w pokrywie umyć wodą destylowaną.

Powyższy przykład opisuje reakcję zobojętniania roztworów:



W analogiczny sposób należy powtórzyć pomiar (część D, pkt od 1 do 9) dla:

- 2) NaOH (1 mol/dm³) – CH_3COOH (2 mol/dm³)
- 3) NH_4OH (1 mol/dm³) – HCl (2 mol/dm³)
- 4) NH_4OH (1 mol/dm³) – CH_3COOH (2 mol/dm³)

UWAGA! Pracując z roztworami NH_4OH należy pamiętać żeby nie pochyłać się bezpośrednio nad naczyniem lub zlewem, do którego roztwór ten jest wlewany. Amoniak jest gazem lotnym o bardzo ostrym, nieprzyjemnym i duszącym zapachu. Przypadkowe zaciągnięcie się parami z nad roztworu NH_4OH może powodować **krótkotrwałą utratę oddechu i prowadzić do podrażnień górnych dróg oddechowych.**

E. Opracowanie wyników

1. Wyznaczenie pojemności cieplnej kalorymetru.

Pojemność cieplną kalorymetru wyznacza się obliczając ilość doprowadzonego do układu ciepła.

$$Q = U \cdot I \cdot t \quad [\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} = \text{J}] \quad (18)$$

Następnie, korzystając ze wzoru (19) obliczyć pojemność cieplną układu kalorymetrycznego.

$$C_k = \frac{Q}{\Delta T_{kal}} \quad (19)$$

gdzie: ΔT_{kal} jest zmianą temperatury podczas kalibracji kalorymetru.



2. Wyznaczenie entalpii zobojętniania.

Ilość wydzielonego ciepła w czasie reakcji zobojętniania 470 cm³ zasady 30 cm³ kwasu przy stałym ciśnieniu wyznacza się ze wzoru:

$$Q_{zob} = C_k \Delta T \quad (20)$$

gdzie: ΔT jest zmianą temperatury podczas procesu zobojętniania ($\Delta T = T_k - T_p$); T_k – końcowa temperatura pomiaru, T_p – początkowa temperatura pomiaru).

Znając ilość moli jonów H⁺ biorących udział w reakcji zobojętniania, można obliczyć molową wartość entalpii tej reakcji (ΔH).

$$\Delta H = - \frac{Q_{zob}}{V_{kw} C_m} \quad (21)$$

gdzie: V_{kw} to objętość dodanego kwasu [dm³], C_m – stężenie molowe kwasu [mol/dm³].

Wartość ΔH należy podawać ze znakiem minus, ponieważ wydzielone ciepło jest oddawane przez daną mieszaninę reakcyjną.

W celu obliczenia molowej entalpii zobojętniania (ΔH_{zob}) od uzyskanej wartości entalpii molowej (ΔH) należy odjąć wartość entalpii rozcieńczania kwasu, wynoszącą dla HCl około -820 J/mol, zaś dla CH₃COOH około -450 J/mol. Entalpię rozcieńczania zasad można zaniedbać, gdyż objętość roztworu zasady zmienia się nieznacznie (od 470 cm³ do 500 cm³). Uzyskane wyniki zestawić w Tabeli 1.

Dla każdej pary zasada – kwas napisz reakcję zachodzącą w układzie, określ czy reakcja przebiegła stechiometrycznie oraz jaki odczyn ma ciecz poreakcyjna.

Tabela 1. Wielkości fizyczne obliczone na podstawie przeprowadzonego eksperymentu.
 Q_{zob} – Ciepło reakcji, ΔH – molowa entalpia reakcji, ΔH_{zob} – molowa entalpia zobojętniania.

Zasada-kwas	Q_{zob} [J]	ΔH [J]	ΔH_{zob} [J]
NaOH – HCl			
NaOH – CH ₃ COOH			
NH ₄ OH – HCl			
NH ₄ OH – CH ₃ COOH			

F. Wnioski

1. Porównać uzyskane wartości entalpii z danymi literaturowymi (mocny kwas – mocna zasada, mocny kwas – słaba zasada itp.).
2. Jakie inne metody można wykorzystać do wyznaczenia pojemności cieplnej kalorymetru?
3. Jakie wielkości muszą być znane, aby można było obliczyć pojemność cieplną danego kalorymetru?

