

Министерство образования Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет

КАЛОРИМЕТРИЯ

Методические указания к лабораторной работе
по физической химии
для студентов специальностей 1211, 0567, 0611

Одобрено редакционно-издательским
Отделом Саратовского государственного
технического университета

САРАТОВ – 2001

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

ТЕРМОХИМИЯ

В процессе протекания химических реакций происходит изменение внутренней энергии системы за счет отличия внутренней энергии продуктов реакции и исходных веществ. Изменение внутренней энергии происходит путем выделения или поглощения теплоты и совершения работы, последняя может быть легко вычислена (для газов) или ею можно пренебречь (для твердых тел и жидкостей). Теплота же, выделяемая в экзотермических и поглощаемая в эндотермических процессах, обычно велика и может быть экспериментально измерена. Изучением теплот химических реакций занимается термохимия.

Термодинамическая система и термодинамические функции

Системой называют группу тел, находящихся во взаимодействии и мысленно обособленных от окружающей среды. Изолированной системой называют систему, которая не может обмениваться ни веществом, ни энергией с окружающей средой и имеющая постоянный объем.

Для того чтобы описать свойства термодинамических систем, вводятся термодинамические функции ряда термодинамических параметров, то есть величин, значение которых обеспечивает полное описание свойств термодинамической системы. Важнейшими термодинамическими функциями являются внутренняя энергия (U), теплота (Q), работа (A), энтальпия (H). В качестве термодинамических параметров могут выступать давление (P), объем системы (V), температура (T), количество частиц определенного типа (n).

Связь термодинамических функций описывают законы термодинамики. Согласно первому закону термодинамики *теплота, сообщенная системе, идет на приращение ее внутренней энергии (DU) и на совершение системой работы над внешними силами*

$$Q = DU + A.$$

Аналитические выражения первого закона термодинамики

Рассмотрение поведения термодинамической системы в общем случае, когда изменяются все термодинамические параметры – затруднено. Поэтому обычно рассматривают такие процессы, когда один или несколько термодинамических параметров системы остаются постоянными (изопроецессы).

В изотермическом ($T = \text{const}$) процессе работа, совершаемая газом, равна $A = d(pV)$. Тогда в дифференциальной форме первый закон термодинамики записывается в виде

$$dQ = dU + d(pV).$$

Величину $H = U + pV$ называют *энтальпией*. Следовательно,

$$dH = dU + pdV + Vdp.$$

В изобарно-изотермических условиях ($p, T = \text{const}$), $dp = 0$,

$$Q_{p,T} = dU + pdV, \quad dH = dU + pdV,$$

откуда $Q_{v,T} = dH = dH$.

В изохорно-изотермических условиях ($V, T = \text{const}$), $dV = 0$,

$$Q_{v,T} = dU + Vdp,$$

а для твердых тел и жидкостей $Q_{v,T} = dU = DU$.

Таким образом, в изобарно-изотермических условиях тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии реагирующей системы, а в изохорно-изотермических – изменению внутренней энергии.

Величину ΔU и ΔH можно удовлетворительно рассчитывать для газов, но для жидкостей и твердых тел такие вычисления могут давать большие расхождения с экспериментом. Поэтому, в данном случае, тепловые эффекты реакций желательно определять экспериментально. Для этого используют свойство различных веществ по-разному изменять свою температуру при сообщении им одного и того же количества тепла.

Теплоемкость

Удельной теплоемкостью называют количество тепла, которое необходимо сообщить единице массы данного вещества для того, чтобы увеличить его температуру на $1K(c)$.

Молярной теплоемкостью называют количество тепла, которое необходимо сообщить единице количества вещества (1 моль) для его нагрева на $1K$ (или $1^\circ C$). При этом $C = c\mu$, где μ – молярная масса вещества.

Различают теплоемкость, измеренную в процессе при постоянном давлении (C_p) и при постоянном объеме (C_v).

$$C_p = (dH/dT)_p, \quad C_v = (dU/dT)_v$$

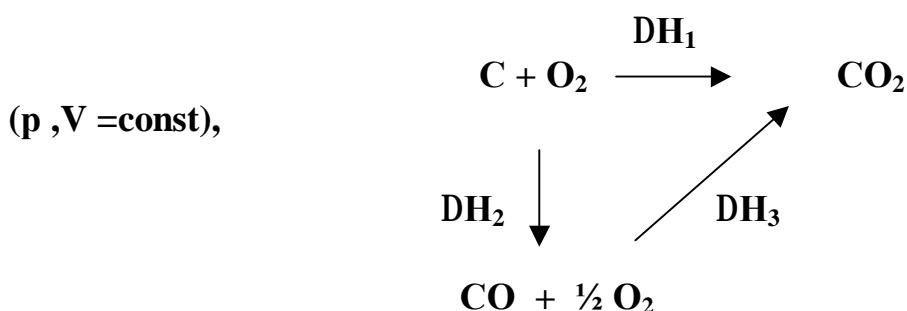
Величина теплоемкости также зависит от температуры. Эта зависимость определяется экспериментальным путем и дается в виде степенного ряда

$$C = a + bT + gT^2 + \dots$$

Количество слагаемых зависит от требуемой точности вычислений. Обычно ограничиваются тремя слагаемыми.

Закон Гесса

Теоретической основой термохимии является закон Гесса, согласно которому *тепловой эффект химических реакций зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути перехода*, т.е. от того, какие промежуточные реакции при этом протекают. Например, если рассмотреть получение CO из углерода и кислорода двумя путями



то суммарный тепловой эффект в обоих случаях будет одинаков, т.е.

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3,$$

с учетом знаков величин ΔH .

Возможность такого подхода позволяет рассматривать любую химическую реакцию как протекающую в две стадии. В первой исходные вещества разлагаются на простые (элементарные, т.е. состоящие из атомов одного типа). Во второй стадии предполагается, что из этих простых веществ образуются продукты реакции. Согласно закону Гесса, тепловой эффект такого вымышленного процесса остается таким же, как при непосредственном превращении исходных веществ в продукты. Это значительно облегчает определение тепловых эффектов реакций.

Следствия закона Гесса

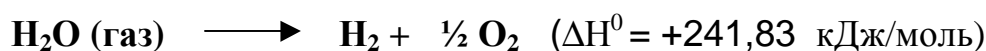
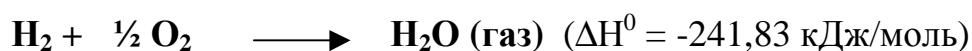
До того как рассмотреть следствия закона Гесса, дадим следующие определения. *Теплотой образования вещества называют тепловой эффект образования одного моля данного вещества из простых веществ при $P, T = const$* . Обычно P и T берут в стандартных условиях, т.е. при

$P = 1,01 \cdot 10^5$ Па, $T = 298$ К (25 °С). В этом случае теплоту образования вещества обозначают $\Delta H^0_{\text{обр}}$.

Теплотой сгорания называют тепловой эффект реакции окисления 1 моля данного вещества кислородом до оксидов элементов, входящих в состав этого вещества, находящихся в максимальной степени окисления (например, в случае углеводородов – до CO_2 и H_2O).

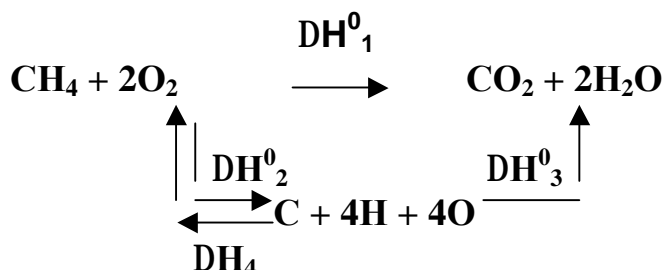
Первое следствие. (Закон Лавуазье-Ломоносова-Лапласа). *Тепловой эффект образования сложного вещества равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту разложения этого вещества.*

Например:



Второе следствие. *Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции (стехиометрических коэффициентов).*

Например:



По закону Гесса тепловой эффект суммарной реакции $\Delta H^0_1 = \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3$, но ΔH^0_3 - это теплота образования продуктов реакции, а $\Delta H^0_2 = -\Delta H^0_4$ по первому следствию закона Гесса. Следовательно, можно записать $\Delta H^0_1 = \Delta H^0_3 - \Delta H^0_4$, и в общем виде:

$$\Delta H_{\text{хим.р.}} = \Delta H_{\text{обр.}}(\text{прод}) - \Delta H_{\text{обр.}}(\text{исх. в-в.})$$

Третье следствие. *Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.*

$$\Delta H_{\text{хим.р.}} = \Delta H_{\text{сгор.}}(\text{исх.}) - \Delta H_{\text{сгор.}}(\text{прод.})$$

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основы калориметрии

Разработка методов экспериментального определения тепловых эффектов химических реакций, теплот фазовых превращений, теплот растворения и теплоемкостей составляет предмет калориметрии.

Основной частью калориметрических установок является калориметр. Это прибор, представляющий собой сосуд, наполненный жидкостью с известной теплоемкостью (калориметрическая жидкость), окруженный теплоизолирующей оболочкой (вместо калориметрической жидкости может быть использовано массивное твердое тело). Исследуемый процесс проводится так, чтобы теплота, выделяющаяся в реакции, быстро и, по возможности, полностью передавалась калориметрической жидкости (или отнималась от нее в эндотермических процессах). Основной измеряемой величиной является изменение температуры калориметрической жидкости (ΔT). Зная теплоемкость калориметрической жидкости (C), можно легко рассчитать тепловой эффект реакции

$$Q = C \cdot \Delta T$$

Если же теплота не полностью отдается калориметрической жидкости и часть ее идет на нагрев других частей калориметра, а также окружающей среды, то для расчетов используют не теплоемкость калориметрической жидкости, а величину, называемую константой калориметра (K). Эту величину определяют заранее, проводя в том же калориметре реакцию, тепловой эффект которой известен заранее с большой точностью. В этом случае

$$Q = K \cdot \Delta T$$

Типы калориметров

Калориметры можно разделить на две большие группы: с постоянной температурой и с переменной температурой калориметрической жидкости. Калориметры с переменной температурой бывают диатермическими (изотермическими) и адиабатическими. В первом случае строго учитывается теплообмен с калориметрической жидкостью. При адиабатическом способе измерения обычно калориметрической жидкостью является сама регулирующая система, например, раствор, теплоизолированный от окружающей среды. Этот способ и используют в данной работе (рис.1).

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА

При выполнении работы следует неукоснительно соблюдать правила работы в химической лаборатории.

Экспериментальная часть

Цель работы: освоить методику определения тепловых эффектов реакций, протекающих в жидкой фазе.

Оборудование и принадлежности: пипетки (ГОСТ 20292-74): 1 н растворы HCl , CH_3COOH , NaOH , NH_4OH (ТУ 6092540-72), калориметр (рис.1).

Порядок выполнения работы.

1. Калибровка калориметра. Для этой цели используйте реакцию взаимодействия растворов HCl и NaOH , тепловой эффект которой известен.

В стакан 1 с помощью пипетки наливают 10 мл раствора щелочи NaOH . Проводят 5-6 измерений температуры “предварительного периода” через каждые 5 секунд.

С помощью другой пипетки доливают в стакан 1 через воронку 6 10 мл раствора кислоты HCl . Проводят измерения температуры через каждые 5 секунд до тех пор, пока температура в калориметрической установке прекратит повышаться (“главный период”).

После завершения роста температуры проводят еще 5-6 измерений через каждые 5 секунд (“конечный период”).

2. Исследование теплового эффекта реакции взаимодействия 1 н растворов CH_3COOH и NaOH , HCl и NH_4OH . Снять зависимость изменения температуры смеси двух растворов согласно п.1 от времени (с) не менее трех раз для каждой пары растворов. Результаты измерения свести в табл. 1.

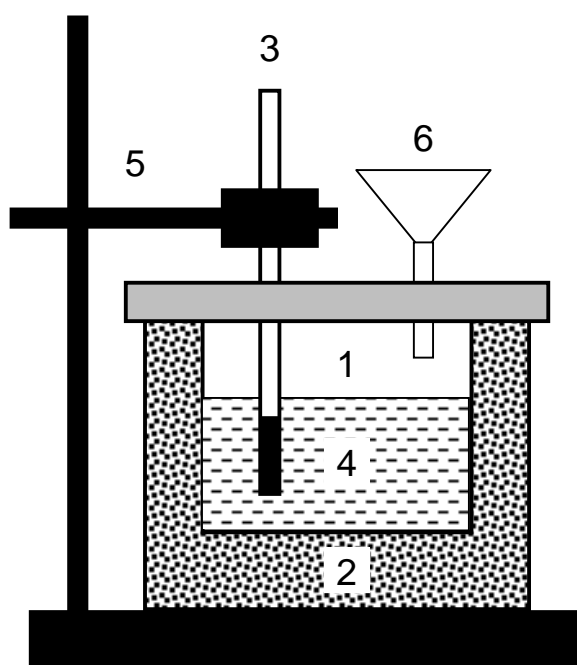


Рис.1. Схема калориметра
1 - стеклянный стаканчик,
2 - слой теплоизоляционного материала
3 - термометр
4 - исследуемый раствор
5 - штатив
6 - стеклянная воронка

Таблица 1

Темпе- ратура	HCl + NaOH													
	CH ₃ COOH + NaOH													
	HCl и NH ₄ OH													
Время, сек														

Обработка результатов эксперимента

1. Определение изменение температуры в ходе химической реакции

Типичный вид температурной кривой правильно поставленного калориметрического опыта при измерении экзотермического эффекта показан на рис.2. Расчет величины изменение температуры в ходе химической реакции ΔT с учетом теплообмена производится графическим методом.

На миллиметровой бумаге построить зависимость температуры ($^{\circ}\text{C}$) от времени (с). На оси абсцисс откладывается время в масштабе 1 сек = 1 мм, на оси ординат – температуру в масштабе $1^{\circ}\text{C} = 5$ см (рис.2). После того как на график нанесены все экспериментальные точки, получается кривая $ABCD$. Участок AB называется начальным периодом, BC - главным, CD - конечным.

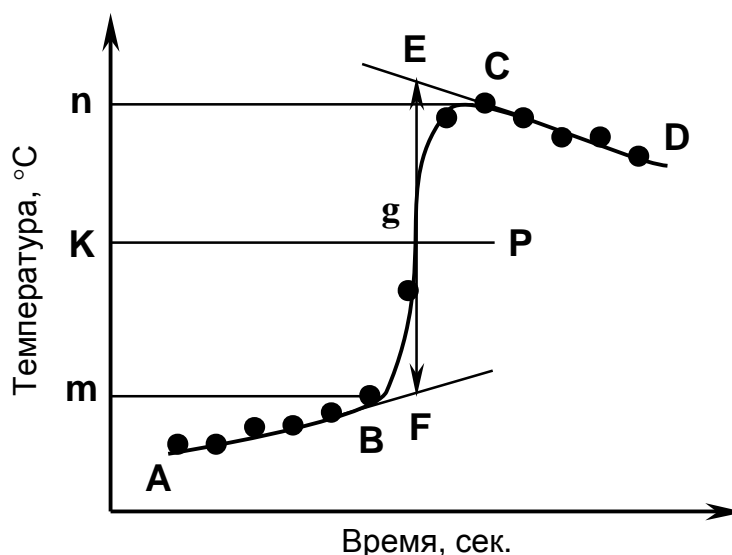


Рис.2. Динамика изменения температуры калориметра в ходе калориметрического опыта

Чтобы определить ΔT , не искаженное тепловым обменом, происходящим в течение времени главного периода, продолжают линии AB и CD до пересечения с вертикальной прямой EF . Для этого точки m и n , соответствующие начальной и конечной температурам главного периода, наносят на ось ординат. Через середину отрезка mn проводят линию KP . Пересечение этой линии с кривой BC дает точку g , определяющую положение прямой EF . Отрезок EF будет равен ΔT .

Характер линии BC зависит от условий протекания теплового процесса (например, от смешивания), наклон кривой AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой.

2. Определение константы калориметра

Рассчитайте величину константы калориметрической установки K по результатам исследования калибровочной реакции в соответствии с п.1:

$$K = \frac{Q_0}{\langle \Delta T_0 \rangle},$$

где Q_0 - стандартный тепловой эффект калибровочной реакции, равный -57.36 кДж/моль, $\langle \Delta T_0 \rangle$ - среднее значение возрастания температуры раствора в ходе калибровочной реакции, рассчитанное с точностью до 0.1 К.

$$\langle \Delta T_0 \rangle = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (\Delta T_0)_i$$

3. Определение теплового эффекта исследуемой реакции

Рассчитайте тепловые эффекты исследуемых реакций:

$$Q = K \cdot \langle \Delta T \rangle,$$

где $\langle \Delta T \rangle$ - изменения температуры в ходе реакций нейтрализации.

Результаты расчетов изменения температуры для изучаемых реакций $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ (реакция 2) и $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH}$ (реакция 3), оформить в виде таблицы 2.

Таблица 2

Раствор	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	$\langle \Delta T \rangle$	K , кДж/град	Q , кДж	Θ	e
HCl + NaOH						-57		
CH ₃ COOH + NaOH								
HCl и NH ₄ OH								

4. Расчет систематической погрешности

Систематическая погрешность проведенных измерений возрастания температуры раствора в ходе реакции при доверительной вероятности 0.95 определяется по формуле:

$$\Theta = 1.1 \sqrt{\sum_{i=1}^5 \Theta_i^2}$$

где Θ_i систематическая погрешность всех использованных средств измерения:

- погрешность термометра $Q_1 = 0.1$ %;
- погрешность пипетки $Q_2 = Q_3 = 2$ %;
- концентрации стандартных растворов кислоты и основания $Q_4 = Q_5 = 0.1$ %.

5. Расчет погрешности в определении теплового эффекта реакции

Погрешность в определении теплового эффекта исследуемой реакции определяется как погрешность косвенных измерений из выражения

$$e(Q_{1,2}) = e(Q_0) + e(\Delta T_0) + e(\Delta T_{1,2})$$

Погрешность в определении теплового эффекта калибровочной реакции, известного с большой точностью может быть близкой к нулю. Погрешности в определении возрастания температуры раствора в ходе реакции нейтрализации $e(DT_0)$ и $e(DT_{1,2})$, как показывает практика, определяется систематической погрешностью Q . Таким образом, погрешность в определении теплового эффекта может быть рассчитана по формуле

$$e(Q_{1,2}) = 2\Theta$$

Содержание и оформление отчета

Отчет о проведенной работе должен включать:

1. Постановку цели работы;
2. Краткие теоретические основы метода калориметрии;
3. Описание экспериментальной установки;
4. Результаты измерений температуры в ходе проведения калибровочной и исследуемой реакций в виде таблиц;
5. Расчет погрешности измерений;
6. Выводы.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

- 1). Как описывается первый закон термодинамики при протекании изопротессов различного типа?
- 2). Как связан закон Гесса с первым законом термодинамики?
- 3). Какие следствия закона Гесса Вы знаете?
- 4). Что называется теплотой образования соединения?
- 5). В чем заключается метод калориметрии?
- 6). Какие типы калориметров Вы знаете?
- 7). Для чего необходимо проводить калибровку калориметрической установки при адиабатическом способе измерения?
- 8). Какие причины обуславливают погрешность измерения в данной работе?

Л и т е р а т у р а

1. Курс физической химии /Под ред. Я.И. Герасимова. М. - Химия, 1979. - 314 с.

Время, отведенное на лабораторную работу

Подготовка к работе	1.0 академ. ч.
Выполнение работы	2.0 академ. ч.
Обработка результатов эксперимента и оформление отчета	1.0 академ. ч.
Итого:	4.0 академ. ч.

КАЛОРИМЕТРИЯ

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
по физической химии

Составили: ГОРОХОВСКИЙ Александр Владиленович

ЕФАНОВА Вера Васильевна.

СИМАКОВ Вячеслав Владимирович

СЕРЯНОВ Юрий Владимирович

Рецензент Е.В. Третьяченко

Редактор Р.А.Козина

Лицензия ЛР № 020271 от 15.11.96

Подписано в печать

Формат 60x84 1-16

Бум. тип. Усл.-печ. л. 0,69 (0,75) Уч.-изд.л. 0,7

Тираж 150 экз. Заказ 429

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Копипринтер СГТУ, 410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77