**Лабораторная работа №2**

**Тема:** «Определение теплового эффекта химической реакции»

**Цели работы:** определить теплоту нейтрализации; определить теплоту реакции окисления; закрепить навыки работы в лаборатории.

**Теоретические сведения**

Одним из следствий первого начала термодинамики является открытый в 1836 г. русским химиком Г. И. Гессом закон, который называют законом постоянства состава сумм теплот. Согласно этому закону суммарный тепловой эффект реакции не зависит от промежуточных состояний и пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

Закон Гесса справедлив при условии, что все процессы протекают либо при постоянном объеме, либо при постоянном давлении. Закон Гесса является частной формулировкой закона сохранения энергии и первого закона термодинамики и применительно к химическим процессам. Справедливость данного закона иллюстрируется на примере образования диоксида углерода (СО2) . диоксид углерода из углерода и кислорода можно получить двумя путями: а) непосредственным окислением углерода до СО2 ; б) с образованием оксида углерода СО, с последующим окислением его до СО2.

Вследствие того, что начальные и конечные состояния системы в случае (а) и (б) одинаковы, то должны быть одинаковы и суммарный тепловой эффект.

Суммирование тепловых эффектов на двух путях подтверждается законом Гесса:

С (графит) + О2 = СО2 + 393,77 кДж (I)

С (графит) + ⅟2О2 = СО+ 110,62 кДж (II)

СО + ⅟2О2 = СО2 + 283,15 кДж

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

393,77 кДж

Если бы количество теплоты при одинаковых начальных и конечных состояний на различных путях было неодинаково, то, направляя реакцию по первому пути, а затем в обратном направлении – по второму пути, можно было бы получить энергию из ничего, т.е. осуществить « вечный двигатель I рода».

В действительности при протекании таких процессов никакого выигрыша не наблюдается, так как сколько энергии выделяется на одном пути, столько же поглотится (при проведении обратных процессов) на другом. В этом можно убедиться, если представить все процессы в виде цикла (направление проведения реакции показано стрелками):

Выделение теплоты

+ О2

поглощ теплоты

поглощ теплоты

- ⅟2О2

- ⅟2О2

СО

Система при этом совершает круговой процесс, а суммарная энергия этого процесса равна нулю. Из закона Гесса вытекают следствия.

1. Тепловой эффект разложение химического соединения равен по

абсолютной величине и противоположен по закону тепловому эффекту его образования:

$\overline{Q}$разл  = $-\overline{Q}$образ ; $\overline{Q}$разл  + $\overline{Q}$образ = 0.

1. Если осуществляются две реакции, которые приводят из различных

начальных состояний к одинаковым конечным, то разность тепловых эффектов этих реакций представляет собой тепловой эффект перехода одного начального в другое. Например:

С (графит) + О2 = СО2 = + 393,77 кДж

С (алмаз) + О2 = СО2 = 395,65 кДж

При вычитании первого уравнения из второго получаем

С (алмаз) – С (графит) = 1,88 кДж.

Таким образом, 1,88 кДж на г-атом углерода есть тепловой эффект перехода алмаза в графит.

1. При осуществлении двух реакций, которые приводят из одинаковых

начальных состояний к различным конечным, разность между их тепловым эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое. Например:

С + О2 = СО2 + 393,77 кДж

С + ⅟2О2 = СО + 110,62 кДж

Вычитая из первого уравнения второе, получаем

⅟2О2 = СО2 – СО + 283,15 кДж

или СО + ⅟2О2 = СО2 + 283,15 кДж

Величина 283,15 кДж является тепловым эффектом перехода СО в СО2.

1. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов

реакции минус сумма теплот образования исходных веществ с учетом количества молей всех участвующих в реакции веществ.

Для реакции общего вида

n1A + n2B = n3C + n4D + $\overline{Q}$x

тепловой эффект $\overline{Q}$x равен

$\overline{Q}$x = (n3$\overline{Q}$ + n4$\overline{Q}$) – (n1$\overline{Q}$ + n2$\overline{Q}$).

Теплотой образования данного соединения называется количество выделившейся или поглощенной теплоты при образовании одного моля его из простых веществ в килоджоулях. Теплоты образования простых веществ при стандартных условиях (25$℃$, 101 325 Па) в устойчивом состоянии принимают за нуль.

1. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ

минус сумма теплот сгорания продуктов реакции с учетом количества молей всех реагирующих веществ. Теплотой сгорания называется количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании одного моля вещества в токе кислорода. Для реакции общего вида тепловой эффект реакции рассчитывается по соотношению

$\overline{Q}$x = (n1$\overline{Q}$ + n2$\overline{Q}$) - (n3$\overline{Q}$ + n4$\overline{Q}$).

На основании закона Гесса и следствий, вытекающих из него, рассчитывают тепловые эффекты тех реакций, для которых отсутствуют опытные данные.

Тепловые эффекты многих химических и физических процессов определяют опытным путем (калориметрия) или рассчитывают теоретически, используя величины теплот образования (разложения) и теплот сгорания химических соединений.

**Определение теплоты нейтрализации**

Для определения теплоты нейтрализации определяют тепловую постоянную калориметра, теплоту разбавления концентрированной кислоты и теплоту ее нейтрализации щелочью.

Тепловая постоянная калориметра представляет собой сумму произведений теплоемкости тех частей прибора и раствора, которые участвуют в теплообмене на их массу:

К = $\sum\_{}^{}m\_{i}c\_{i}$ , (1)

где $m\_{i}$ - масса отдельных частей прибора и жидкости; $c\_{i}$ – удельная теплоемкость отдельных частей прибора и жидкости. Следует учитывать, что при смешивании растворов кислоты и щелочи наряду с нейтрализацией идет разбавление кислоты и основания. Измеренный в калориметре тепловой эффект является суммарной величиной:

$∆H= ∆H\_{нейтр}+ ∆H\_{разб. КОН}+ ∆Н\_{разб. HCI}$ . (2)

Для нейтрализации следует брать небольшой избыток щелочей, чтобы полностью нейтрализовать кислоту. Если исходная концентрация кислоты во много раз больше концентрации основания, то величиной $∆H\_{разб. КОН}$ можно пренебречь и принять, что $∆H$ = $∆H$нейтр + $∆H\_{разб. HCI}$. Теплота разбавления 1 г-экв кислоты рассчитывается по формуле

$∆H\_{разб}= \frac{N∆t1000}{Vk}$ , (3)

где $k$ – рассчитанная тепловая постоянная калориметра; V – объем кислоты; N – нормальность кислоты.

**Определение теплоты реакции окисления**

Теплоты химических реакций окисления могут быть определены непосредственно при проведении их в калориметре, если они протекают достаточно быстро и доходят до конца или определенного равновесного состояния. Во втором случае после опыта необходимо определить степень превращения исходных веществ. Термодинамически все реакции обратимы; в растворах реакции практически доходят до конца, если хотя бы одно из продуктов выпадает в осадок или выделяется в виде газа. Примером такой реакции может служить окисление щавелевой кислоты перманганатом калия:

С2О4Н2 $∙$ 2Н2О(тв) + 0,4 K MnO4(р-р) = 0,2 K2SO4(р-р) + 0,4 MnSO4 (р-р) + 2CO2(г) +

+ 3,6 H2O (ж) + Q

В этой реакции образующая CO2 растворяется в воде, что приводит к выделению дополнительной теплоты растворения. Однако при интенсивном перемешивании системы и низком парциальном давлении CO2 в воздухе устанавливается равновесие раствора с газовой фазой, которое практически смещено вправо. Поэтому в пределах точности определений (1%) можно принять, что вся образующаяся CO2  ,будет находиться в газообразном состоянии. Тепловой эффект окисления щавелевой кислоты перманганата калия рассчитывается по уравнению

$Q\_{реакц}= \frac{W∆tM}{m}- Q\_{р-р} \frac{∆m}{m}$, (4)

где М – молекулярная масса C2O4H2 $∙$ 2H2O; $m$ – навеска C2O4H2 $∙$ 2H2O; $∆m$ – избыток C2O4H2 $∙$ 2H2O; $Q\_{р-р}$ = -35,448 кДж/ моль.

**Задание 1.** Определить тепловую постоянную калориметра по сумме теплоемкостей его деталей и теплоту разбавления концентрированной кислоты и теплоту нейтрализации щелочью.

**Приборы и реактивы.**Калориметр; HCI ($\~$4н.) KOH($\~$4н.); дистиллированная вода.

**Методика выполнения работы.** Определить концентрацию $\~$4н. раствора HCI, затем измерить в калориметре теплоту ее разбавления. Для этого в ампулу с лампочкой, заранее взвешенную на аналитических весах, ввести 15 мл HCI. Навеску кислоты m1 определить по разности масс ампулы с кислотой и без нее. Рассчитать объем V кислоты, зная m1 и ее плотность в калориметрический сосуд налить 350мл дистиллированной воды, собрать калориметр, поместить ампулу в соответствующее отверстие крышки. Наблюдать за измерением температуры так же, как и при определении интегральной теплоты растворения соли. В момент одиннадцатого отчета ампулу разбить острием стеклянной палочки и определить при непрерывном помешивании изменение температуры $∆t$. Но уравнению ( 3 ) рассчитать теплоту разбавления 1 г-экв кислоты. После этого калориметр разбавить и промыть все детали дистиллированной водой. В калориметрический сосуд налить 350мл 0,2н. едкого калия. Взять такую же приблизительно навеску кислоты, как при определении теплоты разбавления кислоты, и провести опыт аналогично предыдущему. Рассчитать суммарный тепловой эффект по уравнению ( 2 ). Но разности $∆H$ и $∆H\_{разб}$ вычислить $∆H\_{нейтр}$. Значение $∆H\_{разб}$ следует вычесть из суммарной теплоты нейтрализации, так как реакция разведения эндотермическая.

**Задание2.** Определить теплоту реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде и проверить степень полноты протекания реакции.

**Приборы и реактивы.** Термостат; калориметрический сосуд, аналитические весы с разновесами; ампула; дистиллированная вода; H2SO4 (30о по массе); KMnO4, 0,5 н. ; щавелевая кислота.

**Методика выполнения работ.** Включить термостат, установленный на заданную температуру в пределах 24 – 26о. в калориметрический сосуд из бюретки залить 68мл воды, 50 мл 30% - ного (по массе) раствора серной кислоты и 32 мл 0,5н. раствора перманганата калия. Установить температуру раствора на 2 ниже температуры воздуха в боксе. На аналитических весах взвесить ампулу, внести в нее 1,2 г щавелевой кислоты и вновь взвесить. Провести калориметрический опыт. Определить графически $∆t\_{1}$ и время главного периода. Определить суммарную теплоемкость калориметрической системы W. Для определения $∆t\_{2}$ повторить опыт, внеся в ампулу 0,8 г щавелевой кислоты. Определить суммарную теплоемкость калориметрической системы W по уравнению ( 2 ). По уравнению ( 3 ) рассчитать тепловой эффект окисления щавелевой кислоты перманганата калия для обоих опытов. На основе расчетов сделать вывод о полноте протекания реакции окисления, сопоставив тепловые эффекты обоих опытов.

**Контрольные вопросы и задачи**

1. Какие величины и почему для реакции при постоянном объеме и давлении, являются функциями состояния?
2. Что такое теплота образования, нейтрализации, разбавления, интегральная теплота растворения?
3. Как вычислить тепловой эффект реакции по теплотам образования и теплотам сгорания веществ?
4. Опишите метод определения тепловой постоянной калориметра и истинного изменения температуры в нем. Почему надо записывать ход температуры, а не только начальное и конечное значение ее?
5. Как воспользоваться законом Гесса для определения $∆H$ реакции, не доступной экспериментальному определению? Приведите примеры.
6. По тепловым эффектам реакций

Na2CO3 + SiO2 = Na2SiO3 + CO2; $∆H\_{298}^{0}$ = 81,3 кДж/ моль

Na2O + SiO2 = Na2SiO3; $∆H\_{298}^{0}$ = -243,5 кДж/ моль

Определите расход теплоты на разложение 5 кг Na2CO3 на Na2O и CO2 .

*Ответ*: 15320 кДж.

1. Определите $∆H$ образования 100 г этилацетата из C2H5OH и CH3COOH, если $∆H\_{сгор}$ C2H5OH, CH3COOH. CH3COOH и эфира соответственно равны: -1374, -871,6 и -2256 кДж/моль.

*Ответ:* - 11,8 кДж

1. Интегральная теплота растворения NH4CI 15,11кДж/моль. При растворении 1,473 г соли в 528 г воды температура понизилась на 0,174о. удельная теплоемкость раствора 4,11Дж/(г$∙$К). Определить тепловую константу калориметра.

*Ответ*: 181,4 кДж/ град.

1. В калориметре с тепловой константой 2,21 кДж/град при нейтрализации14,9 г 16,7%- ного (по массе) раствора HCI температура повысилась на 1,86о. теплота разведения кислоты $∆H=0.314 кДж.$ Определите теплоту нейтрализации кислоты.

*Ответ*: 56,1 кДж/ г-экв.