

Ćwiczenie V:

ENTALPIA ROZPUSZCZANIA I NEUTRALIZACJI

opracowanie: Wojciech Solarski

Wprowadzenie

1. Entalpia rozpuszczania

Rozpuszczaniem nazywa się przechodzenie ciał stałych, cieczy lub gazów do roztworu w wyniku oddziaływania substancji rozpuszczającej się z rozpuszczalnikiem z utworzeniem jednorodnego układu pod względem właściwości fizycznych i chemicznych (układ jednofazowy). Graniczna wartość substancji rozpuszczającej się w jednostce wagowej lub objętościowej rozpuszczalnika nazywa się rozpuszczalnością. Wielkość ta zależy od temperatury i ciśnienia, a także od rodzaju substancji biorących udział w procesie, tzn. zależy od budowy chemicznej zarówno rozpuszczalnika, jak i substancji rozpuszczanej. Rozpuszczalnikiem nazywa się substancję, która po rozpuszczeniu zachowuje swój stan skupienia i na ogół występuje jako składnik przeważający. Stąd rozpuszczalnikiem jest woda w przypadku rozpuszczania chlorku sodu lub dwutlenku węgla w wodzie. Rozpuszczalnikiem może być także metal np. wtedy, gdy rozpuszcza się wodór w platynie, lub węgiel w żelazie. Jeśli w wyniku rozpuszczania otrzymuje się jednorodny układ, o jednakowych właściwościach fizycznych i chemicznych w każdym jego punkcie, to nosi on nazwę roztworu. Roztworem, zatem jest układ NaCl – woda w granicach rozpuszczalności chlorku sodu, układ etanol – woda w całym zakresie stężeń, a także mieszaniny gazów np. powietrze.

Rozpuszczalność substancji w jakimś rozpuszczalniku jest cechą charakterystyczną tego układu. Wiele substancji dobrze rozpuszcza się w wodzie np.: sól kuchenna czy cukier, a źle rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych. Generalnie, substancje o polarnej budowie chemicznej dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych (tzn. o dużym momencie dipolowym). Związki zaś niepolarne łatwiej rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych. Zależności te wynikają z budowy chemicznej cząsteczek. Związki o budowie jonowej łatwiej rozpuszczają się w rozpuszczalnikach o dużej stałej dielektrycznej (patrz e-Chemia: www.materiały.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia/a_e_chemia/6_chemia_roztworow/03_02_00.htm), ze względu na znaczne osłabienie sił elektrostatycznych i zjawisko solwatacji.

Ze względu na rozdrobnienie ciała rozpuszczanego w rozpuszczalniku wyróżnia się:

1. roztwór właściwy – układ co najmniej dwuskładnikowy o rozdrobnieniu atomowym, w którym atomy, cząsteczki lub jony substancji rozpuszczonej tworzą jednorodny i trwały układ dyspersyjny z rozpuszczalnikiem,

2. roztwór koloidalny (roztwór niewłaściwy) – układ co najmniej dwuskładnikowy, w którym substancja zdyspergowana występuje w postaci cząstek o rozmiarach znacznie większych od atomowych, wynoszących 1 – 500 nm. Roztwory koloidalne, zwane zolami, zachowują wygląd układu jednolitego, choć, w najprostszym przypadku, są układami dwufazowymi (mikroheterogenicznymi). Należą do nich takie substancje jak: dym, mleko, herbata lub piana.

Podczas rozpuszczania często występują efekty cieplne. Niektóre substancje np. kwas siarkowy, etanol lub wodorotlenek sodu tworząc roztwór z wodą silnie się ogrzewają. Inne np. chlorek lub bromek potasu, a także azotan(V) srebra rozpuszczają się pobierając ciepło z otoczenia. Źródłem tych efektów cieplnych są procesy zachodzące podczas destrukcji struktury substancji rozpuszczanej, a także procesy związane z tworzeniem się roztworu.

Jeśli pomiary będą wykonywane przy stałym ciśnieniu, to ciepło przemiany, (przy założeniu, że w układzie możliwa jest jedynie praca objętościowa) jest równe zmianie entalpii.

I zasada termodynamiki określa, że w układach zamkniętych zmiana energii wewnętrznej przebiega na sposób ciepła lub pracy:

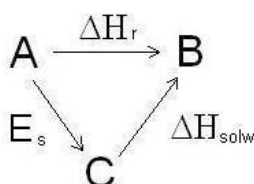
$$\Delta U = Q + W$$

W przypadkach, gdy możliwa jest jedynie praca objętościowa, to $W = -p\Delta V$. Po zdefiniowaniu entalpii $H = U + pV$ zapis I zasady termodynamiki dla opisanego układu przekształci się w równanie:

$$\Delta H = Q + V\Delta p$$

Dla procesów izobarycznych ($\Delta p = 0$) zapis sprowadzi się do $\Delta H = Q_p$, co oznacza że ciepło przemiany w warunkach izobarycznych jest równe zmianie entalpii.

Proces rozpuszczania krystalicznych substancji stałych można ująć za pomocą schematu:



Zgodnie ze nim proces rozpuszczania ($A \rightarrow B$) można rozdzielić na dwa wirtualne etapy:

1. zniszczenie struktury kryształu przez przeniesienie cząsteczek lub jonów substancji krystalicznej do otoczenia ($A \rightarrow C$),
2. przeniesienie tak powstałych cząstek do rozpuszczalnika i ich solwatacja z udziałem rozpuszczalnika ($C \rightarrow B$).

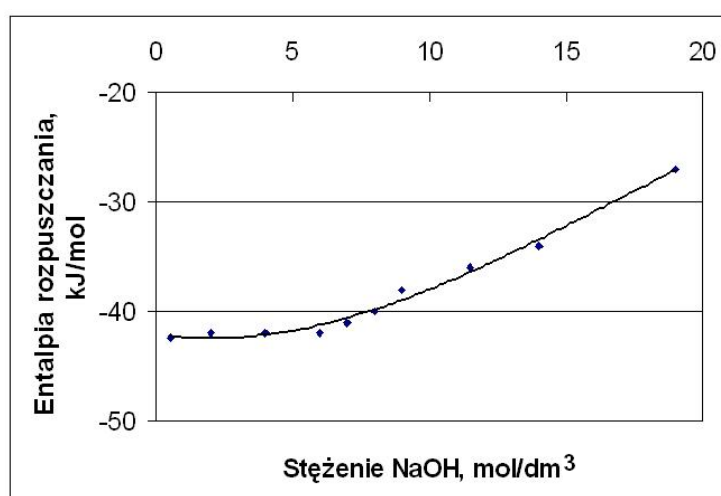
Na podstawie prawa Hessa entalpia rozpuszczania ΔH_r równa jest sumie algebraicznej energii zniszczenia sieci krystalicznej E_s oraz entalpii solwatacji ΔH_{solw} .

$$\Delta H_r = E_s + \Delta H_{solw}$$

Efekt cieplny burzenia sieci jest zawsze wielkością endotermiczną, natomiast proces solwatacji (hydratacji) przebiega z wydzielaniem energii. Różnica tych wielkości decyduje, czy sumarycznie rozpuszczanie jest egzo- czy endoenergetyczne.

Entalpia rozpuszczania jakiejś substancji zależy od stężenia tej substancji w roztworze. Inny efekt cieplny towarzyszy rozpuszczaniu się substancji w czystym rozpuszczalniku, inne w roztworze zawierającym różne stężenia tej substancji. Stąd wyróżnia się:

1. **Calkowitą entalpię rozpuszczania** ΔH_{rozp} rozumianą jako efekt cieplny rozpuszczania (mierzony w warunkach izobarycznych) towarzyszący rozpuszczaniu 1 mola substancji w n molach rozpuszczalnika (patrz rys. 1.).
2. **Pierwszą entalpię rozpuszczania** ΔH_{∞} - efekt cieplny rozpuszczania 1 mola związku w nieskończenie dużej ilości rozpuszczalnika
3. **Pełne ciepło rozpuszczania** ΔH_m to efekt cieplny rozpuszczania 1 mola substancji w takiej ilości rozpuszczalnika by powstał roztwór nasycony.
4. **Cząstkową entalpię rozpuszczania** ΔH_i 1 mola substancji w bardzo dużej ilości roztworu o określonym stężeniu, tak by w wyniku rozpuszczania nie nastąpiła jego mierzalna zmiana.
5. **Ostatnia entalpia rozpuszczania** ΔH_n to efekt cieplny związany z rozpuszczaniem 1 mola związku w nieskończenie dużej ilości roztworu praktycznie nasyconego.



Rys.1. Zmiana całkowitej entalpii rozpuszczania się wodorotlenku sodu ΔH_{rozp} w zależności od stężenia powstałego roztworu.

Entalpia reakcji chemicznej

Entalpię reakcji chemicznej można wyliczyć posługując się prawem Hessa i znając standardowe entalpie tworzenia ΔH_{298}° substancji biorących udział w reakcji. Entalpie obliczone na podstawie prawa Hessa ze wzoru:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_i (n_i \Delta H_{298}^{\circ})_{\text{prod}} - \sum_i (n_i \Delta H_{298}^{\circ})_{\text{substr}}$$

odnoszą się do warunków standardowych.

Chcąc znaleźć wartość entalpii w innej temperaturze należy skorzystać z prawa Kirchhoffa:

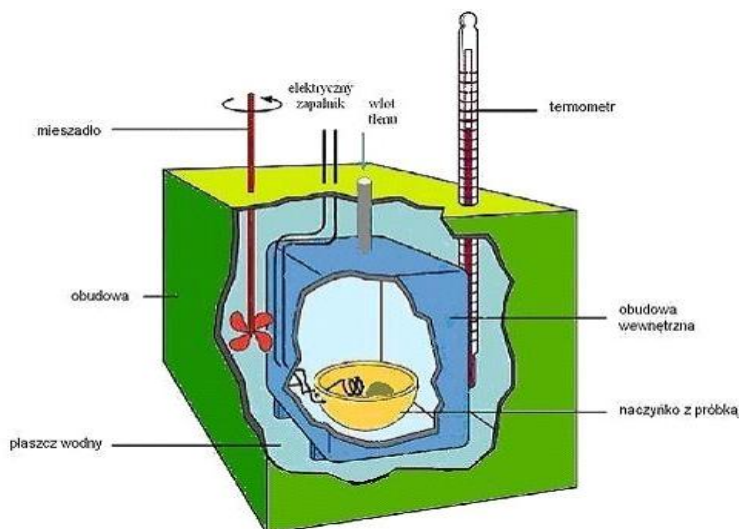
$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Warunkiem stosowalności prawa Kirchhoffa w tej postaci jest pewność ciągłości funkcji $f_{(T)} = C_{p(T)}$, co oznacza brak przemian fazowych wszystkich reagentów w rozpatrywanym zakresie temperatur (298, T). Ciepło molowe pod stałym ciśnieniem C_p jest to ilość ciepła, w danej temperaturze, potrzebna do ogrzania 1 mola substancji pod stałym ciśnieniem o 1 stopień. Ciepła molowe substancji zależą od temperatury. Na ogół wyraża się je za pomocą zależności:

$$C_p = a + bT + cT^2$$

Niekiedy w uproszczeniu, dla niewielkich zmian temperatury, można uznać C_p za wartość stałą w rozpatrywanym przedziale temperatur.

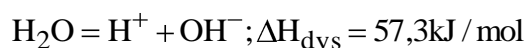
Entalpie reakcji mierzy się w przyrządach zwanych kalorymetrami. Na rys. 2 przedstawiono kalorymetr służący do pomiaru entalpii spalania. Kalorymetr jest hermetycznym reaktorem, zwanym bombą kalorymetryczną, napełniony tlenem pod ciśnieniem i zawierającym naważkę badanej substancji. Po zapoczątkowaniu reakcji mierzy się zmianę temperatury i sporządza bilans ciepła w kalorymetrze.



Rys. 2. Bomba kalorymetryczna

Entalpia neutralizacji

W reakcji zobojętniania kwasu zasadą powstaje sól i woda. Jeśli reakcja przebiega z udziałem mocnego kwasu i mocnej zasady substraty i powstająca sól są całkowicie zdysocjowane. Entalpia reakcji neutralizacji w takim przypadku jest równa, co do wartości bezwzględnej, entalpii dysocjacji wody np.:

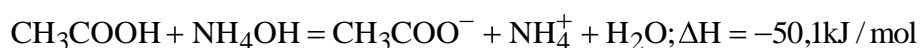


Gdy w reakcji bierze udział słaby kwas np. etanowy (octowy):

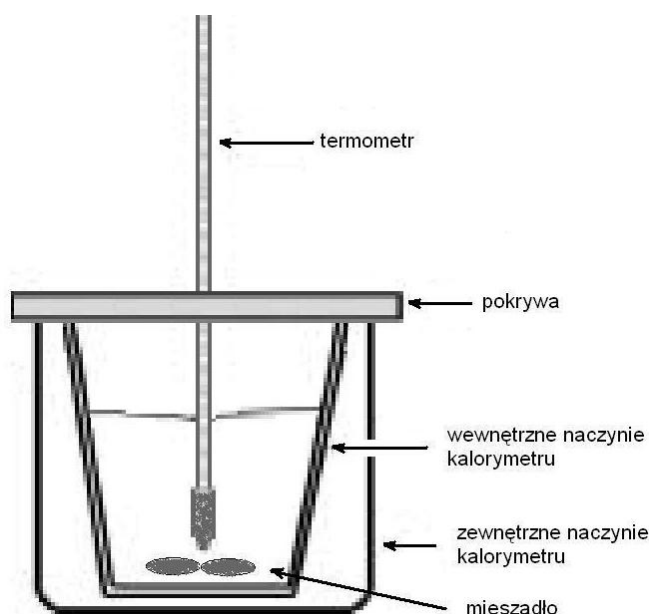


to w reakcji zobojętniania powstaje 55,6 kJ energii w przeliczeniu na 1 mol wody. Świadczy to, że w podczas reakcji zobojętniania słabego kwasu część energii jest zużywana na proces dysocjacji słabego elektrolitu.

Jeszcze bardziej nasila się to zjawisko podczas neutralizacji słabego kwasu słabą zasadą:



Pomiar ciepła neutralizacji można przeprowadzić w prostym kalorymetrze przedstawionym schematycznie na rys. 3.



Rys. 3. Kalorymetr do pomiaru entalpii neutralizacji.

Zadanie i sposób wykonania

Celem ćwiczenia jest określenie entalpii rozpuszczania 1 mola wodorotlenku sodu w zależności od stosunku moli wodorotlenku i wody oraz wyznaczenie i porównanie entalpii neutralizacji wodorotlenku sodu za pomocą mocnego i słabego kwasu.

Aparatura

Kalorymetr (rys. 3.) wyposażony w mieszadło magnetyczne i termometr (dokładność 0,1 °C), pipety, waga elektroniczna (dokładność do 0,001g), waga laboratoryjna (dokładność do 0,1g), szkiełka zegarkowe.

Odczynniki

Wodorotlenek sodu lub potasu (stały), roztwory kwasu solnego o różnych stężeniach, roztwory kwasu etanowego (octowego) o różnych stężeniach.

Wykonanie ćwiczenia

Wykonać pomiary potrzebne do obliczenia ciepła rozpuszczania oraz ciepła neutralizacji:

- a) Zważyć na wadze technicznej (z dokładnością do 0,1g) zlewkę wewnętrzną kalorymetru (wraz z mieszadłem) o pojemności ok. 200cm^3 , następnie wlać do niej ok. $2/3$ objętości wody i zważyć ponownie wyznaczając w ten sposób m_w .
- b) Zważyć na szkiełkach zegarkowych cztery porcje NaOH lub KOH w ilości około $1/80$, $1/80$, $1/40$ i $1/20$ mola na wadze elektronicznej z dokładnością do 0,001 g.
- c) W uzgodnieniu z prowadzącym ćwiczenia przygotować 2 porcje kwasu solnego i octowego do przeprowadzenia reakcji neutralizacji. Zmierzyć temperaturę roztworów kwasów.
- d) Zamknąć kalorymetr pokrywą z termometrem, włączyć mieszadło magnetyczne (bez podgrzewania!) i wykonać 10 odczytów temperatury (z dokładnością do 0,1 K) co 15 sekund. Od tego momentu prowadzić odczyty temperatury, co 15 sek. do końca eksperymentu tzn. do czasu zakończenia reakcji neutralizacji. Wyniki umieścić w tabeli 1 na arkuszu sprawozdania.
- e) Wprowadzić do kalorymetru pierwszą porcję ługu i odczytywać temperaturę, co 15 sekund, aż do całkowitego rozpuszczenia dodawanej substancji i zahamowania wzrostu temperatury.
- f) Po uzyskaniu 10 stałych odczytów temperatury dodać kolejną porcję ługu, zwracając uwagę, by przed dodaniem każdej porcji ługu temperatura była stała.
- g) W celu określenia ciepła neutralizacji do uzyskanego roztworu zasady sodowej (zawierającego około $1/10$ mola wodorotlenku) dodać przygotowany wcześniej roztwór kwasu solnego.
- h) Zmierzyć zmianę temperatury roztworu w sposób opisany w punkcie 1d.
- i) Do tego samego roztworu dodać przygotowany wcześniej roztwór kwasu etanowego (octowego) mierząc zmiany temperatury. Pomiary zakończyć po uzyskaniu 10 odczytów licząc od temperatury maksymalnej.

Opracowanie wyników

1. Sporządzić wykres zmiany temperatury w czasie rozpuszczania ługu w wodzie oraz podczas jego neutralizacji.
2. Z wykresu określić przyrosty temperatur Δt dla poszczególnych etapów przeprowadzonych eksperymentów. Wyniki i obliczenia przedstawić w tabeli 2 i 3.
3. W tabeli 2 przedstawić obliczenia entalpii rozpuszczania w oparciu o bilans cieplny układu pomiarowego:

$$\Delta H = Q_p = (m_{\text{kal}}c_{\text{kal}} + m_w c_w)\Delta t$$

gdzie: m_{kal} – masa kalorymetru (zlewki wewnętrznej z mieszadłem), g

c_{kal} – ciepło właściwe kalorymetru (przyjąć 0,88 J/g·deg)

m_w – masa wody, g

c_w – ciepło właściwe wody, 4,18 J/g·deg.

4. Scharakteryzować zależność entalpii rozpuszczania od stężenia roztworu ługu.

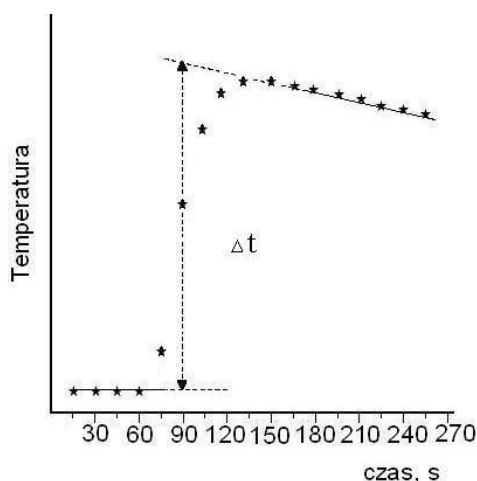
5. W tabeli 3 przedstawić obliczenia entalpii neutralizacji w oparciu o bilans cieplny układu pomiarowego zawierającego roztwór zasady oraz dodatek kwasu. W bilansie należy uwzględnić odmienny, wynikający z różnych warunków początkowych, przyrost temperatury roztworów zasady i kwasu:

$$\Delta H = Q_p = (m_{\text{kal}}c_{\text{kal}} + m_w c_w)\Delta t_{\text{zas}} + m_{\text{kw}}c_{\text{kw}}\Delta t_{\text{kw}}$$

gdzie: m_{kw} – masa roztworu kwasu, $m_{\text{kw}} = V_{\text{kw}} \cdot \gamma$

c_{kw} – ciepło właściwe roztworu kwasu, (przyjąć 4,2 J/g ·deg).

Przyrost temperatury Δt odczytać według schematu przedstawionego na rys. 4.



Rys. 4. Schemat odczytu Δt z wykresu zmian temperatury roztworu w czasie pomiaru.

W oparciu o dane umieszczone w tabeli 1 obliczyć ilości moli reagentów, a następnie entalpię neutralizacji odniesioną do 1 mola wody utworzonej w reakcji zobojętnienia. Pamiętaj, aby uwzględnić molowe ciepło rozcieńczania kwasu.

6. Uzasadnić różnice uzyskane między wartościami entalpii neutralizacji dla kwasu solnego i octowego

Tabela 1. Właściwości kwasów

Kwas	Stężenie [%]	Gęstość, [g/cm ³]	Entalpia rozcieńczania [kJ/mol]
etanowy	12	1,015	0,5
etanowy	18	1,024	0,7
etanowy	24	1,030	0,9
chlorowodorowy	7	1,033	0,9
chlorowodorowy	10	1,047	1,4
chlorowodorowy	14	1,068	1,9

Najważniejsze zagadnienia (pytania)

1. Sformułować I zasadę termodynamiki chemicznej
2. Kiedy efekt cieplny procesu równy jest entalpii?
3. Zdefiniować pojęcia: ciepło właściwe, ciepło molowe, pojemność cieplna, bilans cieplny, układ otwarty, układ zamknięty, przemiana adiabatyczna
4. Wymienić i zdefiniować funkcje termodynamiczne.
5. Omówić proces rozpuszczania się ciała stałego. Dysocjacja, solwatacja, hydroliza. Definicja kwasów i zasad wg Brönsteda-Lowry'ego. Neutralizacja.

Literatura

P.W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 1996

K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980

Wykonano w ramach pracy własnej nr 10.10.170.245

Sprawozdanie przygotować wg załączonego wzoru

Tabela 2. Entalpia rozpuszczenia

Nr pomiaru	Ilość moli wodorotlenku n_i	Sumaryczna ilość moli wodorotlenku, Σn_i	Przyrost temp. odczytany z wykresu Δt	Entalpia rozpuszczenia n_i moli wodorotlenku	Sumaryczna entalpia rozpuszczenia Σn_i moli wodorotlenku	Ilość moli wody w stosunku do 1 mola ługu
1						
2						
3						
4						

Tabela 3. Entalpia neutralizacji

Nr pomiaru	Ilość moli wodorotlenku w roztworze n_z	Ilość moli kwasu dodanego podczas neutralizacji n_k	Przyrost temperatury odczytany z wykresu		Ciepło reakcji zobojętniania [kJ]	Entalpia neutralizacji przypadająca na 1 mol kwasu [kJ/mol]	Entalpia neutralizacji po uwzględnieniu entalpii rozcieńczenia [kJ/mol]
			Δt_z	Δt_k			
1							
2							