

Рис. 4. Схема калориметра:

1 – термометр; 2 – нагреватель; 3 – мешалка; 4 – стеклянная палочка;
5 – исследуемое вещество; 6 – пробка; 7 – стакан

Приборы, при помощи которых определяют тепловые эффекты, называются калориметрами. Различают два типа калориметров: изотермические и с переменной температурой. Калориметрические измерения начинают с определения теплоемкости калориметрической системы. Теплоемкостью калориметрической системы называется количество тепла, необходимое для нагрева ее на 1 5о 0С.

Тепловой эффект процесса, изучаемый в калориметре (независимо от вида калориметра), рассчитывается по уравнению

$$\Delta H = C_K \cdot \Delta t, \quad (1)$$

где ΔH - тепловой эффект;

C_K - теплоемкость калориметрической системы (Дж), т. е. количество тепла, необходимое для изменения температуры системы на один градус;

$C_K \Delta t$ - изменение температуры (5о 0С) калориметрической системы в результате процесса.

Следовательно, калориметрический опыт сводится к измерению двух величин: Δt и теплового значения системы C_K .

В калориметрических записях принято величине Q приписывать знак «+» в тех случаях, когда температура калориметра увеличивается. Это наблюдается тогда, когда в калориметре проводят какой-либо процесс, связанный с уменьшением внутренней энергии или энтальпии участвующих в нем тел (остывание нагретого тела, экзотермическая реакция и т.п.).

В противоположных случаях (уменьшение температуры калориметра) величине Q приписывают знак «-». Таким образом, когда результаты калориметрических измерений хотят выразить как изменение внутренней энергии (ΔU) или энтальпии (ΔH) процесса, проведенного в калориметре, величину Q (тепло, полученное калориметром в исследуемом процессе) следует брать с обратным знаком.

В калориметрии обычно определяется не абсолютная температура, а лишь разность температур (Δt).

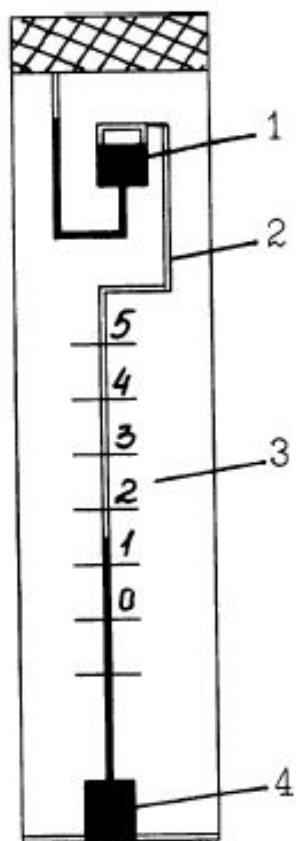


Рис. 1. Термометр Бекмана

- 1 - верхний резервуар;
- 2 - капилляр;
- 3 - шкала температур;
- 4 - нижний резервуар

Термометр Бекмана служит для измерения небольших (обычно порядка $0,5 - 3$ C) изменений температур. Термометр состоит из основного - нижнего (4) и дополнительного - верхнего (1) резервуаров ртути, соединенных капилляром (2), что позволяет изменять количество ртути в резервуаре (4) и тем самым использовать термометр для измерений в широком интервале температур (0 - $80,5$ C). Шкала температур дает возможность измерять температурные перепады с точностью $0,01$ C.

Термометр считается установленным для работы при заданной температуре, если ртуть в капилляре при этой температуре устанавливается между цифрами 2-4.

Настройка метастатического термометра, шкала которого охватывает 5° , на нужный диапазон температур производится следующим образом. Предположим, требуется применить термометр в интервале температур $20 - 25^{\circ}$, т.е. нуль шкалы термометра должен соответствовать 20° С. Держа термометр в руках в наклонном положении (главный резервуар должен быть выше дополнительного) и слегка постукивая по нему пальцем (для преодоления трения ртути о стенки капилляра), добиваются того, чтобы ртуть начала перетекать из главного резервуара в дополнительный. Затем, повернув термометр главным резервуаром вверх и слегка встряхивая его, заставляют ртуть, находившуюся ранее в дополнительном резервуаре, соединиться с ртутью, выступающей из капилляра; затем осторожно, не встряхивая термометра, переводят его в нормальное положение (главным резервуаром вниз) и переносят в ванну (стакан с водой, имеющий температуру на 6° выше заданной, т.е. в нашем случае 26° С). Эта операция должна быть проделана так осторожно, чтобы столбик ртути в дополнительном резервуаре не разрывался. Выждав некоторое время, необходимое для выравнивания температур термометра и ванны, резко встряхивают термометр и заставляют ртуть, находящуюся в дополнительном резервуаре, упасть на дно. После этого термометр вынимают из ванны и дают охладиться, - держа в вертикальном положении, чтобы избежать возможности соединения ртути, находящейся в главном резервуаре, с ртутью, оставленной в дополнительном резервуаре. Какой именно температуре соответствует теперь метка «0» термометра, определяется сравнением его с проверенным термометром.

Для того чтобы установить термометр, необходимо соединить ртуть обоих резервуаров (1) и (4). Затем поместить термометр в приготовленный сосуд с водой, нагретой на 1,5-2,0 °С выше рабочей температуры. Через 5-10 мин удаляют избыток ртути в запасной резервуар. Для того чтобы удалить избыток ртути, лучше всего, взять термометр за центральную часть и удерживая в вертикальном положении, не сильно, но резко ударить с обратной стороны против запасного резервуара. При такой настройке ртуть устанавливается приблизительно у цифры 3.

Калориметрические работы проводятся в два этапа:

- определение постоянной калориметра
- измерение теплового эффекта интересующего процесса.

Изменение температуры, вызванное процессом, происходящим в калориметре ($\Delta T = T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}$), связано с тепловым эффектом процесса (при $p = \text{const}$) соотношением

$$\Delta H = -(\sum m_i \cdot c_i) \cdot \Delta T, \quad (7)$$

где m_i и c_i – массы и удельные теплоемкости исследуемого вещества, калориметрической жидкости и вспомогательных устройств (мешалки, пробирки, термометра, нагревателя), участвующих в теплообмене; ΔT – изменение температуры, вызванное процессом, протекающим в калориметре. Обозначим

$$K = \sum m_i \cdot c_i. \quad (8)$$

Константа калориметра K (Дж/К) – это количество теплоты, которое необходимо для повышения температуры всех частей калориметра, участвующих в теплообмене, на 1 К.

С учетом (8) выражение (7) может быть записано в виде

$$\Delta H = -K \cdot \Delta T. \quad (9)$$

1. Определение постоянной калориметра

Взвешивают с точностью до 0,0001г бюкс, насыпают туда около 5г соли хлорида калия и снова взвешивают. Мерным цилиндром отмеряют 500 мл дистиллированной воды, вливают ее в калориметр, опускают в него термометр Бекмана и мешалку. Для учета теплообмена калориметра с окружающей средой и определения истинного изменения температуры во время процессов растворения соли весь калориметрический процесс делится на три периода:

- 1 - предварительный;
- 2 - главный - процесс растворения соли;
- 3 - заключительный.

1. Предварительный период. Перемешивают воду в калориметре и через каждую минуту записывают температуру. Вследствие теплообмена калориметра с окружающей средой может наблюдаться как повышение, так и понижение температуры калориметрической жидкости. Когда изменение температуры в каждую минуту становится одинаковым (т.е. установится равномерный ход температуры), делают отсчеты с точностью до 0,01 $^{\circ}\text{C}$ еще в течение 5 мин.

2. Главный период. Момент введения соли в калориметр отмечают как начало главного периода. Соль в калориметр засыпают через воронку, не выключая мешалки. Растворение соли заканчивается обычно в течение 1-2 мин. В это время температура резко понижается (повышается), в зависимости от теплового эффекта процесса, а затем вновь устанавливается равномерный ход температуры.

3. Заключительный период. Первый отсчет вновь установившегося равномерного хода температуры принимают за конец главного периода и начало заключительного периода. На графике температура – время этому моменту будет отвечать точка, которая ложится на прямую, проходящую через все точки заключительного периода. В заключительном периоде температуру регистрируют в течение 5-10 мин.

На основании экспериментальных данных строят график изменения температуры от времени в ходе calorиметрического опыта (рис.2). Если в предварительном и заключительном периодах установился стационарный теплообмен, то на графике каждому из этих периодов будет отвечать прямая линия, наклон которой по отношению к оси абсцисс зависит от скорости теплообмена.

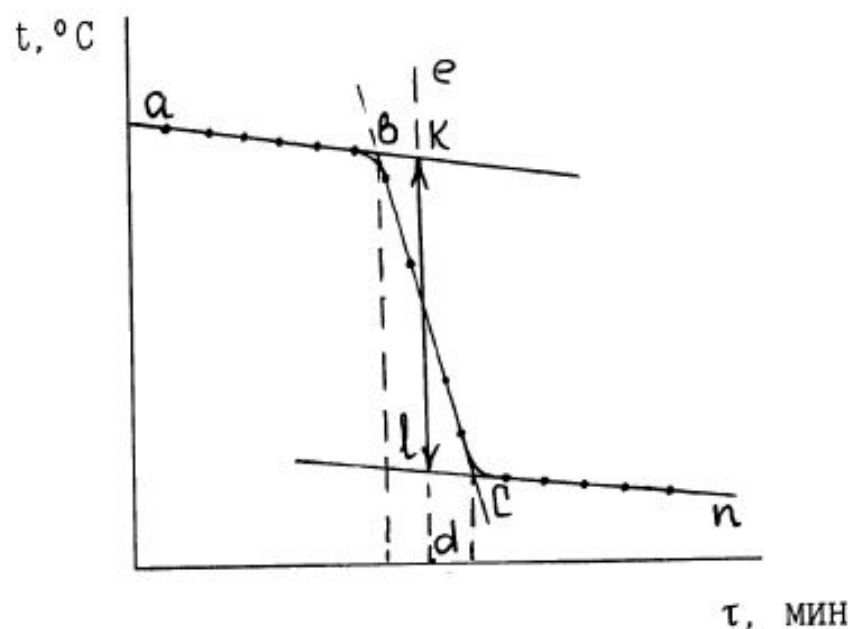
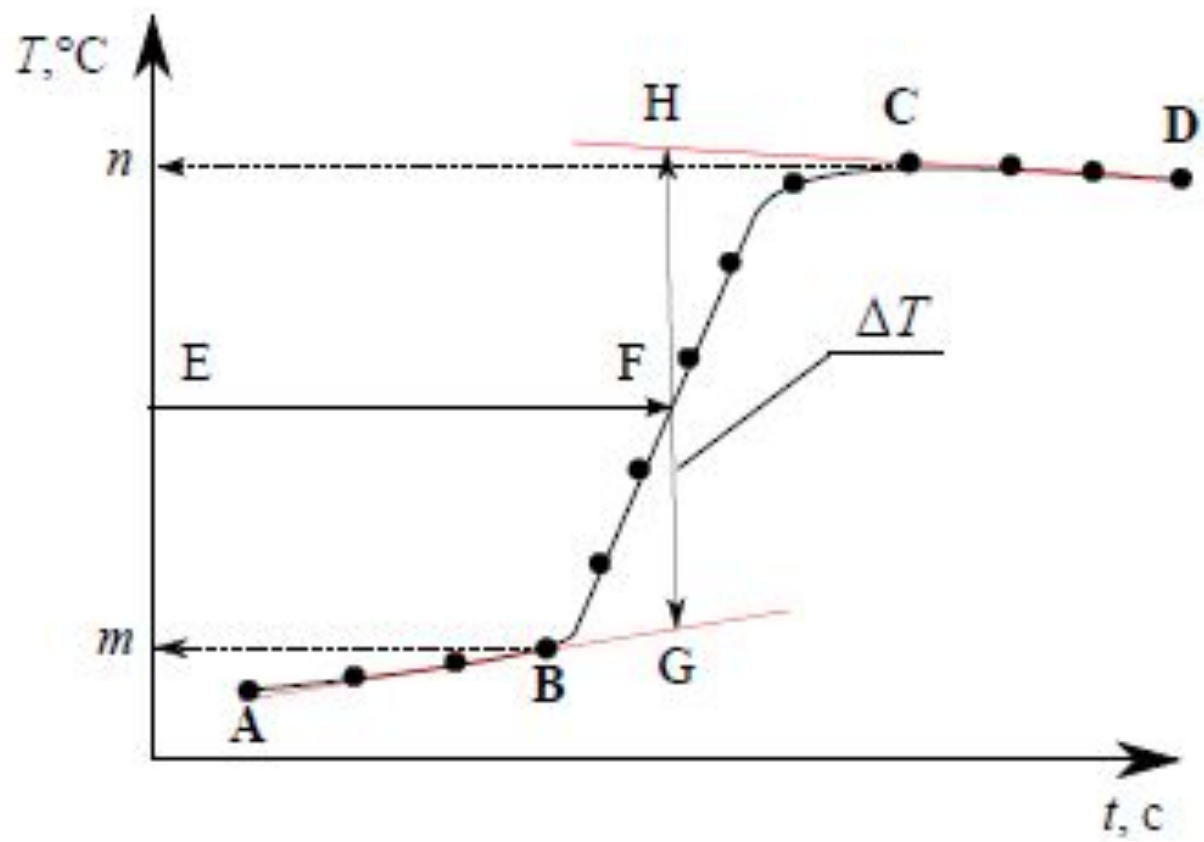


Рис. 2. Графическое определение истинного изменения температуры Δt в calorиметрическом опыте



Определив Δt при растворении хлорида калия, вычисляют теплоемкость калориметрической системы C_K по формуле

$$C_K = \frac{Q \cdot m}{\Delta t}, \quad (2)$$

где m - количество соли, г; Q - теплота растворения соли КСl (Дж/г).

По справочным данным [11] теплота растворения соли КСl в воде при температуре 25 С 235,4093 Дж/г. Температурный коэффициент удельной теплоты растворения КСl вблизи 25 С равен 3,8874 Дж/г град.

Определение константы калориметра электрическим методом. Добившись плавного изменения температуры калориметрической жидкости, записывать через каждые 30 с показания термометра (5–6 показаний, «начальный период» опыта). Затем при помощи переключателя подать ток в электрический нагреватель, находящийся в калориметрической жидкости, и продолжить производить запись температуры через каждые 30 с. Записать силу тока и напряжение в цепи нагревателя. Через 3 мин ток выключить, а запись температуры продолжать до тех пор, пока температура практически не будет изменяться («конечный период» калориметрического опыта, приблизительно 3 мин). В «конечном периоде» должно быть сделано не менее 5–6 измерений. Результаты свести в табл. 3.

Экспериментальные данные

Начальный период		Главный период		Конечный период	
t, c	$T, ^\circ C$	t, c	$T, ^\circ C$	t, c	$T, ^\circ C$

По полученным данным зависимости изменения температуры от времени графически определить ΔT – изменение температуры калориметрической жидкости за счет электрического нагрева (рис. 5).

На основании показаний амперметра и вольтметра рассчитать по закону Джоуля – Ленца количество сообщенного системе тепла, Дж:

$$Q = I \cdot U \cdot t, \quad (10)$$

где I – сила тока, проходящего через нагреватель, А; U – падение напряжения на нагревателе, В; t – продолжительность подачи тока в нагреватель, с (180 с).

После этого определить константу калориметра, Дж/К:

$$K = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (11)$$

Постоянную калориметра можно вычислить по уравнению:

$$K = \sum m_i \cdot c_i ,$$

где m_i – массы отдельных частей прибора и жидкости; c_i – удельные теплоемкости отдельных частей прибора и жидкости.

Плотность раствора, полученного в результате нейтрализации, можно считать равной 1 г/см^3 , удельная теплоемкость воды и разбавленных растворов – $4,184 \text{ Дж/(г} \times \text{град)}$. Удельная теплоемкость стекла равна $0,791 \text{ Дж/(г} \times \text{град)}$. Массу стакана и мешалки определите взвешиванием на весах.

Величина K соответствует количеству теплоты, необходимому для нагрева калориметра на 1° . Величину K можно вычислить приближенно как сумму теплоемкостей стакана, мешалки, воды или раствора.

Теплоемкость погруженной нижней части термометра Бекмана определяют по объему вытесненной воды в мерном цилиндре. Теплоемкость, отнесенная к 1 мл ртути и стекла, одинакова и равна $1,92 \text{ Дж/мл}$. Поэтому теплоемкость погруженной части термометра равна $v \cdot 1,92$.

2. Определение теплоты растворения соли

Определив теплоемкость калориметрической системы, у преподавателя получают соль, для которой определяют теплоту растворения. Опыт производят аналогично пункту 1. Разность температур определяют графически. Определение производят при трех значениях температур: 20, 30, 40 С. Опыт повторяют 2-3 раза, следя за тем, чтобы каждый раз получались растворы приблизительно одинаковой концентрации и колебания температуры калориметрической жидкости не превышали $\pm 0,02$ С. При определении Δt обращают внимание на знак Δt : если $\Delta t < 0$, то процесс эндотермичен, если $\Delta t > 0$, то процесс экзотермичен.

Определив Δt на опыте, рассчитывают тепловой эффект растворения соли при указанных температурах:

$$-\Delta H^\circ = \frac{C_K \cdot \Delta t \cdot M}{m}, \quad (3)$$

где ΔH° - изменение энтальпии системы в процессе растворения соли;

M - молекулярная масса;

m - навеска соли;

C_K - теплоемкость калориметрической системы.

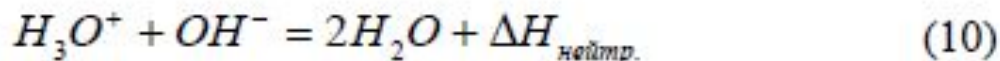
На основании справочного значения $\Delta H_m^{\text{обд}}$ исследуемой соли оценить абсолютную (Δ) и относительную (ε) погрешности экспериментального определения интегральной молярной теплоты растворения соли:

$$\Delta = \left| \Delta H_m^{\text{теор}} - \Delta H_m^{\text{эксп}} \right| ; \quad (13)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{\Delta H_m^{\text{теор}}} \cdot 100\% . \quad (14)$$

РАБОТА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Теплотой нейтрализации называется количество тепла, которое выделяется при взаимодействии одного моля сильной (слабой) кислоты одним молем сильного основания. Процесс нейтрализации в ионной форме можно записать уравнением



Как видно из уравнения (10), при нейтрализации любой кислоты основанием должен наблюдаться постоянный тепловой эффект $\Delta H_{нейтр.}$, который в разбавленных растворах при 25 С равен - 54,40 кДж/моль.

При добавлении кислоты к раствору щелочи наблюдаемый тепловой эффект является результатом сложения трех величин:

- теплоты нейтрализации кислоты щелочью;
- теплоты разведения щелочи водой, вносимой вместе с кислотой;
- теплоты разведения кислоты водой.

Тогда формула для расчета теплового эффекта принимает вид

$$\Delta H_{см} = \Delta H_{нейтр} - \Delta H_{разв.щ} - \Delta H_{разв.к} \quad (11)$$

Второй эффект очень мал, так как щелочь была уже сильно разбавлена, и им можно пренебречь. Третий эффект может составлять несколько процентов от измеряемой величины нейтрализации, и его необходимо учитывать.

Перед выполнением основной части работы предварительно определяют постоянную калориметра, согласно пункту 1, а затем приступают к измерению теплоты нейтрализации и теплоты разведения. В работе определяют удельную (на 1 г раствора кислоты) и полную (на 1 г-экв кислоты) теплоту нейтрализации кислоты щелочью.

Для проведения опыта берут избыточное против стехиометрического количество щелочи. Раствор щелочи готовят разбавлением 50 мл 10%-ного раствора NaOH в мерной колбе до 500 мл. Навеску щелочи определяют по разности масс заполненного и пустого калориметрического стакана. В начале главного периода вводят концентрированную кислоту в щелочь, отбирая ее пипеткой (объем вводимой кислоты задается преподавателем).

Теплоту разведения $\Delta H_{раз.к}$ определяют, вливая раствор кислоты (в таком же количестве, как при нейтрализации) в чистую воду, взятую в том же объеме, что и щелочь. Так как реакции разведения концентрированных кислот экзотермические, то теплоту разведения следует вычесть из наблюдаемой теплоты нейтрализации.

Тепловой эффект разбавления кислоты $\Delta H_{\text{разб. кислоты}}$ вычисляют по формуле:

$$\Delta H_{\text{разб. кислоты}} = \frac{K \cdot \Delta t}{V_{\text{кислоты}} \cdot C_{\text{кислоты}}} \quad \text{кДж/моль.}$$

Суммарный тепловой эффект ΔH вычисляют по формуле:

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t}{V_{\text{щелочи}} \cdot C_{\text{щелочи}}} \quad \text{кДж/моль,}$$

где C – молярная концентрация кислоты или щелочи, моль/л; V – объем кислоты или щелочи, взятый для calorиметрических измерений, л.

Тепловой эффект нейтрализации вычисляют по разности вычисленных тепловых эффектов:

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = \Delta H - \Delta H_{\text{разб. кислоты.}}$$