3. Termochemická měření

3.a. Stanovení neutralizačního a zřeďovacího tepla

Při neutralizaci silných kyselin silnými zásadami ve vodném prostředí dochází k reakci zcela disociovaných iontů:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \qquad (3.1.)$$

Neutralizační teplo ΔH_{neutr} je rovno součtu tepla reakčního a zřeďovacího: $\Delta H_r + \Delta H_{zře}$. Pro standardní podmínky (*25ºC*, *1 Atm*) je tabelovaná hodnota $\Delta H_r^0 = -57321 J/mol$.

Při neutralizaci slabých kyselin, resp. slabých zásad se spotřebuje určité množství energie na disociaci vedoucí k uvolnění iontů $[H^+]$ a $[OH^-]$. Proto je výsledný pozorovaný tepelný efekt (změna entalpie) ΔH tj. neutralizační teplo ovlivněno teplem disociačním slabé kyseliny či zásady ΔH_{dis}.

$$\Delta H = \Delta H_{neutr} = \Delta H_r + \Delta H_{zře} + \Delta H_{dis} \qquad (3.2.)$$

Celkové množství uvolněného tepla Q v kalorimetru zjistíme ze vzestupu teploty v kalorimetru podle vztahu:

$$Q = -\Delta H = -C \cdot \Delta T \qquad (3.3.)$$

kde ΔT je vzestup teploty při neutralizaci, C je tzv. tepelná kapacita kalorimetru (udává množství tepla potřebného k zahřátí kalorimetrické soustavy o 1^oC).

Kapacitu kalorimetru stanovíme tak, že změříme vzestup teploty $\Delta T'$ v kalorimetru po dodání tepla Q_E vzniklého průchodem proudu I topným el. odporem ponořeným v náplni kalorimetru.

$$C = \frac{Q_E}{\Delta T'} = \frac{E \cdot I \cdot t}{\Delta T'} \qquad (3.4.)$$

E je napětí na svorkách odporového topení a t je doba průchodu proudu I.

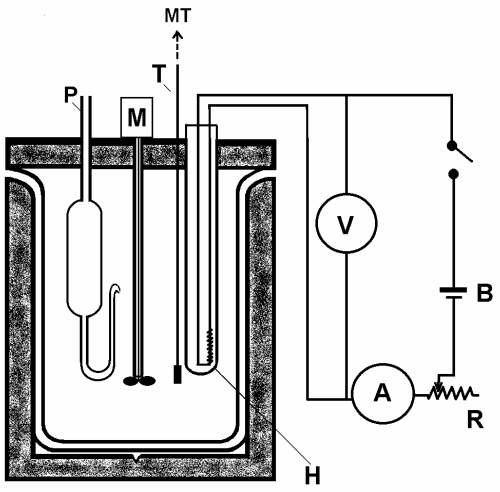
ÚKOL: Stanovte neutralizační a zřeďovací teplo silné (HCl) a slabé kyseliny (kys. octové) při reakci se silnou zásadou (NaOH). Určete reakční teplo při neutralizaci silné kyseliny silnou zásadou. Odhadněte disociační teplo slabé kyseliny.

POTŘEBY A CHEMIKÁLIE : Dewarova nádoba, teplotní čidlo s měřičem teploty a obslužným PC, rotační el. míchadýlko, odporové topné tělísko ve skleněném pouzdře, vyfukovací pipeta, ampérmetr do *2 A*, voltmetr do *12 V*, reostat, spínač. Pipeta (*10 cm³*), byreta *(50 cm³)*, titrační baňka *(500 cm³)*, *2M HCl, 2M CH3COOH*, fenolftalein a faktorizovaný *0,1M NaOH*.

POSTUP: Sestavu k měření připravujeme dle **OBR. 5**. Jako nádoba kalorimetru je použita Dewarova nádoba o obsahu asi *500 cm³*, kterou budeme při práci plnit roztokem nebo vodou dle toho, jaký tepelný efekt budeme sledovat. Do nádoby budeme též umísťovat vyfukovací pipetu s kyselinou.

SESTAVENÍ APARATURY: Dewardovu nádobu naplníme reakčním roztokem nebo vodou (začínáme *0,1M* roztokem *NaOH* v množství nutném k neutralizaci *HCl* dle níže uvedeného neutralizačního stanovení).

Mimo nádobu zasuneme do zátky z pěnového polyuretanu vyfukovací pipetu s reakčním roztokem (začínáme s *2M HCl*). Zátku s pipetou opatrně vložíme do naplněné Dewardovy nádoby, přičemž správné umístění kontrolujeme neobsazenými otvory v zátce. Do zbývajících otvorů vložíme postupně další součásti sestavy v následujícím pořadí: teplotní čidlo, topné tělísko ve skleněném obalu a nakonec umístíme do středu zátky el. míchadýlko.



OBR. 5: Sestava jednoduchého kalorimetru. P - vyfukovací pipeta, T – teplotní čidlo, M - míchadýlko, H - topení, V - voltmetr A - ampermetr, R - reostat, B - zdroj stejnosměrného napětí, MT - měřič teploty.

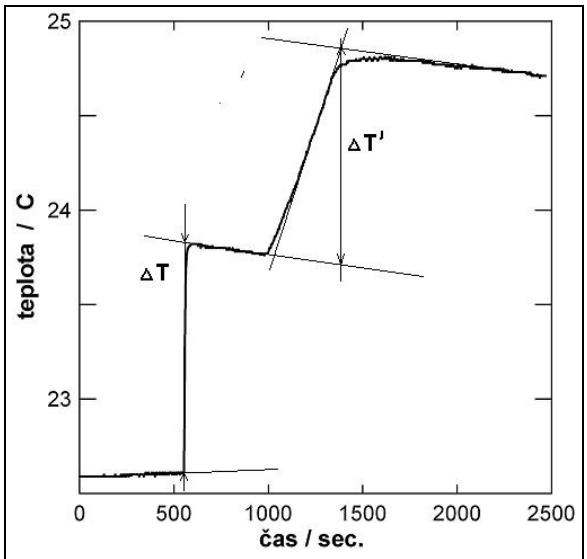
Míchadýlko spojíme s jeho el. zdrojem a krátkým sepnutím ověříme jeho funkci. Topné tělísko zapojíme do obvodu dle **OBR. 5**. se zdrojem stejnosměrného napětí *12 V* a ověříme si jeho funkčnost a vhodné nastavení reostatu tak, že na co nejkratší nezbytně nutnou dobu zapneme spínačem okruh topného tělíska a vyregulujeme intenzitu procházejícího proudu přesně na *0,5 A* .

Seznámíme se s převodem dat teplotního čidla přes měřič teploty do připojeného PC. Zkontrolujeme propojení teplotního čidla s měřičem teploty a obslužným PC. Zapneme PC a měřič teploty.

1. **Stanovení množství hydroxidu nutného k neutralizaci.** Poněvadž ve vyfukovací pipetě, kterou používáme při stanovení neutralizačního tepla, zůstane vždy po vyfouknutí určité množství roztoku, naplníme ji několika cm^3 kyseliny a vyfoukneme ji do výlevky. Potom do vyfukovací pipety (není kalibrovaná) napipetujeme *10* cm^3 *2M* kyseliny, vyfoukneme ji do titrační baňky a ztitrujeme *0,1M NaOH* na fenolftalein. Spotřeba hydroxidu je okolo *200* cm^3 , přesný objem určíme z nejméně dvou titrací.
2. **Stanovení neutralizačního tepla a konstanty kalorimetru.** Zjištěným ekvivalentním množstvím *0,1M NaOH* dle neutralizace na fenolftalein naplníme Dewardovu nádobu kalorimetru. Do vyfukovací pipety dáme *10* cm^3 *2M* kyseliny Kalorimetr sestavíme dle výše uvedeného návodu k sestavení aparatury. Zapneme míchadýlko. Spustíme program odečtu okamžité teploty se záznamem měřených dat na disk obslužného PC. Necháme kalorimetrickou sestavu teplotně relaxovat po dobu *5-7 min*. Vyfoukneme obsah pipety do náplně kalorimetru. Po *4 min.* teplotní relaxace zapneme topení a přesně na *1 sec* si zaznamenáme z displeje PC čas zapnutí. Po vzestupu teploty o cca *0,7°C* zahřívání vypneme a opět zapíšeme přesný čas z PC. Sestavu ponecháme dále relaxovat ještě *10 minut* a pak měření ukončíme. Získáme tak záznam závislosti podobný jako na **OBR. 6**. Po ukončení měření vyprázdníme a vypláchneme kalorimetr.

3. **Stanovení zřeďovacího tepla $\Delta H_{zřed}$ včetně konstanty kalorimetru.** Do kalorimetru odměříme tolik cm^3 vody, kolik jsme použili v předešlém stanovení *0,1M NaOH*. Do vyfukovací pipety dáme opět *10 cm^3 2M HCl*. Po sestavení kalorimetru postupujeme stejně jako v předcházejícím bodě 2.

4. **Stanovení neutralizačního a rozpouštěcího tepla slabé kyseliny**. Postupujeme zcela stejným způsobem, jako při práci se silnou kyselinou, včetně stanovení tepelné kapacity kalorimetru.



OBR. 6: Závislost teploty na čase při neutralizaci silné kyseliny silným hydroxidem včetně dalšího průběhu při stanovení tepelné kapacity kalorimetru.

ZPŮSOB VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ: Vybrané lineární části vytištěného závislosti $T = f(t)$ proložíme na papíře pomocnými přímkami dle **OBR. 6** a provedeme co nejpřesněji odečet ΔT a $\Delta T'$ pro jednotlivé experimenty. Je-li k dispozici vhodný SW provedeme konstrukci a vyhodnocení v PC.

PROTOKOL: pro silnou i slabou kyselinu: **Grafy 1-4:** závislosti změn teploty na čase pro měření neutralizačních a zřeďovacích tepel. **Dále:** ekvivalentní objemy *NaOH*, látková množství neutralizovaných kyselin, tepelné kapacity kalorimetru z jednotlivých měření, tepelné efekty při neutralizaci a při zřeďování, molární neutralizační a zřeďovací tepla kyselin.