

ІНСТРУМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ КУПРУМУ(II) НІТРАТУ З НАТРІЮ КАРБОНАТОМ У РОЗЧИНІ

© Перекупко А.В., 2012

Інструментальним калориметричним методом визначено тепловий ефект реакції взаємодії купруму(II) нітрату з натрію карбонатом у розчині з осадженням гідроксокупруму(II) карбонату у вигляді $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{CuCO}_3$. Показано, що ця реакція є ендотермічною, а її тепловий ефект становить $(- 4,205 \pm 0,084)$ кДж на 1 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Ключові слова: тепловий ефект, хімічне осадження, купруму(II) нітрат, натрію карбонат, гідроксокупруму(II) карбонат.

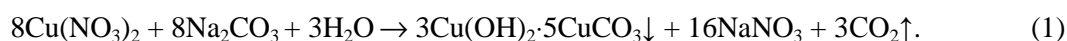
The thermal effect of reaction between copper (II) nitrate and sodium carbonate in a solution with the precipitating of basic copper (II) carbonate in the form $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{CuCO}_3$, has been measured by instrumental calorimetric method. It is shown that this reaction is endothermic, and its thermal effect is equal $(- 4,205 \pm 0,084)$ kJ on 1 mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Key words: thermal effect, chemical deposition, copper (II) nitrate, sodium carbonate, basic copper (II) carbonate.

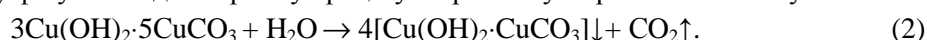
У розробленому нами новому екологічно завершеному технологічному процесі одержання гідроксокупруму(II) карбонату (малахіту) [1] першою і головною стадією є хімічне осадження цієї сполуки з розчинів купруму(II) нітрату натрію карбонатом.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

У статті [2] було показано, що осадження гідроксокупруму(II) карбонату відбувається за реакцією



Відфільтрований осад $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{CuCO}_3$ після тривалого витримування за звичайної температури активно відділяє газову фазу внаслідок перебігу процесу старіння з утворенням малахіту



Постановка проблеми

Для виконання теплових розрахунків розробленого технологічного процесу одержання малахіту необхідно знати тепловий ефект реакції (1) утворення гідроксокупруму(II) карбонату внаслідок взаємодії розчинів купруму(II) нітрату і натрію карбонату. Стандартної теплоти утворення сполуки $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{CuCO}_3$ в літературі нами не виявлено, що не дало змоги застосувати закон Гесса для розрахунку значення теплового ефекту цієї реакції і спонукало нас до інструментального визначення цієї величини.

Мета роботи

Метою роботи було інструментальне визначення теплового ефекту реакції взаємодії купруму(II) нітрату з натрію карбонатом у розчині.

Методика виконання досліджень

Тепловий ефект реакції взаємодії купруму(II) нітрату з натрію карбонатом у розчині визначали калориметричним методом на мікрокалориметрі МІД-200, який складається з блоків вимірювання, терморегулювання й управління та пристрою реєстрації. Тепловий ефект вимірювали

за температури 293 К. Вихід на задану температуру та її підтримання з необхідною точністю здійснювали автоматично за допомогою блоків терморегулювання та управління мікрокалориметра. Оскільки вимірювання виконували в умовах, коли температура навколишнього повітря була нижчою, ніж задана, то вихід ядра мікрокалориметра на задану температуру забезпечували роботою нагрівачів приладу. Вихід приладу на робочий режим здійснювали способом пасивного термостатування ядра та активного термостатування теплообмінної оболонки, яка з усіх боків оточує ядро. У теплообмінній оболонці автоматично підтримували задану температуру, яку ядро набувало самостійно внаслідок теплообміну. Об'єм робочої комірки приладу дорівнював 10 см³. Для забезпечення перемішування використовували режим коливання ядра з кутом 60°, який задавали на блоці управління приладу. Похибка вимірювання кількості теплоти становила ± 2 %.

Виконали дві серії досліджень, в одній з яких використовували 20 % надлишок натрію карбонату відносно вмісту купруму(II) нітрату в розчині, а в другій діяли надлишком купруму(II) нітрату на натрію карбонат, коли кількість останнього в розчині становила 75 % від стехіометричної норми за реакцією (1). Початковий розчин натрію карбонату готували з твердої солі класифікації «хч», а розчин купруму(II) нітрату одержували розчиненням знежиреної мідної стружки у водному розчині нітратної кислоти і кип'ятили до повного видалення залишків вільної нітратної кислоти і нітрогену оксидів.

У першій серії досліджень у робочу комірку приладу заливали градуйованою піпеткою 8 см³ 0,5 М розчину натрію карбонату, а в ампулу – 1 см³ 3,3 М розчину купруму(II) нітрату. У другій серії досліджень, навпаки, робочу комірку приладу заповнювали 8 см³ 0,33 М розчину купруму(II) нітрату, а ампулу – 1 см³ 2 М розчину кальцинованої соди. Ампулу герметично запаювали і занурювали в розчин, який знаходився в робочій комірці. Початок реакції ініціювали розбиванням ампули. Кількість виділеної теплоти вимірювали за допомогою вольтамперметра і цифрового інтегратора приладу і перераховували її на кількість прореагованого купруму(II) нітрату. Вміст іонів Cu²⁺ в кінцевому розчині визначали відомим йодометричним методом за рН ≥ 3, значення якого підтримували додаванням ацетатної кислоти в присутності надлишку калію іодиду [3-6]. Згідно з рекомендаціями [4, 6], для одержання точніших результатів аналізу наприкінці титрування додавали амонію роданід для вивільнення частини йоду, який міг би адсорбуватися осадом купруму(I) іодиду і спричинювати занижені дані титрування. Визначений згідно з даними аналізів вміст іонів Cu²⁺ в кінцевому розчині перераховували в купруму(II) нітрат.

Результати досліджень та їх обговорення

Одержані значення теплового ефекту реакції (1) на 1 моль Cu(NO₃)₂ наведено в таблиці.

Виміряні значення теплового ефекту реакції взаємодії розчинів купруму(II) нітрату і натрію карбонату

Кількість моль Cu(NO ₃) ₂ в початковому розчині	Кількість моль Na ₂ CO ₃ в початковому розчині	Кількість моль прореагованого Cu(NO ₃) ₂	Виміряна кількість теплоти, Дж	Тепловий ефект реакції, кДж на 1 моль Cu(NO ₃) ₂
0,0033	0,004	0,00329	- 13,8	- 4,196
0,00264	0,002	0,00197	- 8,3	- 4,213
Середнє значення				- 4,205 ± 0,084

Як бачимо, вимірювання показали, реакція: осадження гідроксокупруму(II) карбонату у вигляді сполуки 3Cu(OH)₂·5CuCO₃ є ендотермічною, а її тепловий ефект становить (- 4,205 ± 0,084) кДж на 1 моль Cu(NO₃)₂.

Одержане значення теплового ефекту реакції (1) дало змогу скласти тепловий баланс процесу осадження і розрахувати температуру осаду та маточного розчину на виході з реактора для

осадження. Враховуючи кількість теплоти, яка надходить з маточним розчином на наступну стадію процесу – випарювання води з кристалізацією супутнього продукту (натрієвої селітри) – склали тепловий баланс цієї стадії і визначили витрату гріючої пари на випарювання води з маточного розчину, яка становить 8464,3 кг на 1000 кг малахіту.

Одержані експериментальні та розрахункові дані будуть використані нами для розроблення вихідних даних на проектування дослідної установки одержання малахіту на базі вітчизняної сировини – розчинів купрум(II) нітрату, які можна одержати розчиненням знежиреної мідної стружки в нітратній кислоті [7] та кальцинованої соди.

Висновки

На підставі одержаних результатів досліджень можна зробити такі висновки:

1. Вимірний інструментальним калориметричним методом тепловий ефект реакції взаємодії купрум(II) нітрату з натрію карбонатом у розчині з осадженням гідроксокупрум(II) карбонату у вигляді $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{CuCO}_3$ становить $(- 4,205 \pm 0,084)$ кДж на 1 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

2. Одержане значення теплового ефекту дає змогу виконати теплові розрахунки окремих стадій розробленого технологічного процесу одержання малахіту на базі вітчизняної сировини – розчинів купрум(II) нітрату та кальцинованої соди.

1. Яворський В.Т. Малахіт. Новий технологічний процес одержання з концентрованих розчинів купрум(II) нітрату і кальцинованої соди / В.Т. Яворський, А.В. Перекупко // Хімічна промисловість України. – №5. – 2011. – С.36–39. 2. Перекупко А.В. Визначення хімічного складу свіжоосадженого і постарілого гідроксокупрум(II) карбонату / А.В. Перекупко // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011. – № 700. – С.42–45. 3. Реактивы. Медь (II) углекислая основная: Технические условия: ГОСТ 8927–79. – [Утвержден и введен в действие 29.03.1979]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1980. – 14 с. [Внесены изменения и переиздан 01.01.2004]. 4. Шарло Г. Методы аналитической химии [Пер. с франц.]: В 2-х ч. / Г. Шарло. – Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1969. – Ч. 2. – С.881–883. 5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – С. 124–125. 6. Скуг Д. Основы аналитической химии [Пер. с англ.]: В 2 т. / Д. Скуг, Д. Уэст. – М.: Мир, 1979. – Т. 2. – С.378–380. 7. Яворський В.Т. Технологія тригідрату нітрату міді з мідної стружки / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, К.І. Блажівський // Хім. пром. України. – 2004. – №3. – С.5–9.