

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

М.М. Ишанходжаева

А.И. Смирнова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург

2016

УДК 66.01(075)
ББК 35 я 7
И 980

Ишанходжаева М.М., Смирнова А.И. Физическая химия. Основы химической термодинамики. Термохимия: учебно-методическое пособие / ВШТЭ СПбГУПТД.-СПб., 2016. – 29 с.

Учебно-методическое пособие содержит краткую теоретическую часть, примеры решения типовых задач и описание лабораторных работ по тематике учебного курса физической химии и имеет целью закрепление знаний теоретического материала.

Пособие предназначается для бакалавров и магистрантов Института технологии ВШТЭ СПбГУПТД всех форм обучения.

Рецензенты: зав. кафедрой общей и неорганической химии
Санкт-Петербургского политехнического
университета Петра Великого
д-р хим. наук проф. И.А. Соколов;
доцент кафедры физики СПбГУПТД,
канд. хим. наук О.Ю. Деркачева

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой физической и коллоидной химии Института технологии ВШТЭ СПбГУПТД (протокол № 14 от 2 ноября 2016 г)

Утверждено к изданию методической комиссией Института технологии ВШТЭ СПбГУПТД (протокол № 2 от 17 ноября 2016 г.).

Рекомендовано Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве учебно-методического пособия.

© Ишанходжаева М.М., Смирнова А.И., 2016

© Высшая школа технологии и
энергетики, СПбГУПТД, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамический метод является одним из основных методов физической химии. Он дает точные соотношения между энергией и свойствами системы, не требуя сведений о строении молекул или о механизме процессов.

Химическая термодинамика изучает процессы превращения энергии из одной формы в другую; энергетические эффекты, сопровождающие различные химические и физические процессы, а также рассматривает вопросы возможности, направления и пределов самопроизвольного течения процессов в рассматриваемых условиях.

Химическая термодинамика позволяет рассчитать конечный результат – равновесный состав реакционной смеси, оценить максимально возможный выход продуктов реакции и подобрать оптимальные условия ее проведения.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика применяется к системам, находящимся в равновесии, и рассматривает только начальные и конечные их состояния. Когда система под влиянием различных воздействий переходит от начального равновесного состояния к конечному, изменение свойства системы, являющегося функцией состояния, не зависит от пути процесса. Это означает, что бесконечно малое изменение этого свойства представляет собой полный дифференциал.

Во всяком обратимом процессе равновесная система проходит через последовательный ряд равновесных состояний, поэтому в таком процессе осуществляется максимальная работа, если она производится системой над внешней средой, и минимальная - в обратном случае. В обратимом процессе в каждый момент состояния системы известны все ее параметры, поэтому имеется возможность любой параметр системы выразить через другие параметры, исходя из уравнения состояния.

Термодинамика базируется на двух основных законах, называемых первым и вторым законами термодинамики.

Первый закон термодинамики устанавливает связь между количеством теплоты (Q), полученной или выделенной в рассматриваемом процессе, количеством произведенной или полученной системой работы ($A = p \cdot dV$) и изменением внутренней энергии системы (dU):

$$dU = \delta Q - p \cdot dV \quad (1)$$

В отличие от первого закона термодинамики *второй закон* применим к явлениям, представляющим собой результат действия большого числа частиц, т.е. к явлениям, к которым применимы законы вероятности. Статистическая природа второго закона позволяет определять наиболее вероятный путь процесса.

Из основного уравнения второго закона термодинамики:

$$dS \geq \delta Q/T \quad (2)$$

следует, что:

1) независимо от характера процесса только в изолированной системе энтропия (S) как функция состояния определяет направленность процессов и состояние равновесия;

2) в неизолированных системах при соответствующих условиях направленность процессов, их состояние равновесия и движущая сила процесса определяются с помощью термодинамических потенциалов. Все термодинамические потенциалы являются свойствами системы при любых условиях, но направленность процессов они определяют только при постоянстве соответствующих двух параметров: G - энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал при p и $T = \text{const}$); F - энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал при V и $T = \text{const}$); U - внутренняя энергия (изохорно-изоэнтروпийный потенциал при V и $S = \text{const}$); H — энтальпия (изобарно-изоэнтروпийный потенциал при P и $S = \text{const}$).

Для практических расчетов пользуются абсолютными значениями энтропии в стандартном состоянии, вычисленными при помощи постулата

Планка («энтропия чистых твердых веществ, образующих идеальные кристаллы, при абсолютном нуле равна нулю»).

Стандартным состоянием вещества называют состояние, в котором это вещество находится при стандартном давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па и температуре 298,15 К. От этих значений энтропии легко перейти к абсолютным значениям при любой температуре. Абсолютные значения других термодинамических функций неизмеримы, поэтому приводятся не их абсолютные значения, а изменения (разность) Δ , например, $\Delta H^\circ_{f, 298}$ и т.д.

Понятие «химический потенциал» введено в термодинамику Гиббсом. Химический потенциал какого-либо компонента в смеси равен частной производной термодинамического потенциала системы по количеству молей данного вещества, т.е. энергии одного моля вещества при данных условиях и данном составе системы:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j}$$

В каждом отдельном случае частная производная берется при постоянстве тех параметров, при которых термодинамический потенциал определяет направленность процесса, а также при постоянстве числа молей в системе всех веществ, кроме того вещества, для которого определяется химический потенциал. Таким образом, химический потенциал показывает, насколько изменится термодинамический потенциал системы при соответствующих условиях, если в бесконечно большой объем ее прибавить 1 моль данного вещества.

Подобно тому, как температура является движущей силой при теплопередаче, химический потенциал — движущая сила, определяющая переход массы. Отсюда следует, что если данный компонент присутствует в

равновесной системе в нескольких сосуществующих фазах, то значение его химического потенциала будет одинаковым во всех фазах.

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты, носит название *термохимии*.

В термохимических расчетах используется величина теплового эффекта процесса. Тепловой эффект процесса - это количество теплоты, которая поглощается или выделяется в процессе, протекающем термодинамически необратимо при данной температуре и постоянном объеме или давлении.

Основным законом термохимии является *закон Гесса*:

«Тепловой эффект химических реакций, проведенных при постоянном объеме или постоянном давлении, зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода».

Закон Гесса является частным случаем первого закона термодинамики; на основании следствий из закона Гесса можно рассчитать тепловые эффекты процессов, в том числе те, которые не могут быть определены экспериментально.

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования конечных продуктов и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum(n_i \Delta H_{\text{обр.}})_{\text{кон.}} - \sum(n_i \Delta H_{\text{обр.}})_{\text{исх.}} \quad (3)$$

В уравнении (7) используется величина $\Delta H_{\text{обр.}}$, которая представляет собой значение теплового эффекта реакции образования 1 моля вещества из простых веществ при $T=298 \text{ K}$. Эти величины представлены в справочниках физико-химических величин. Используя их, можно рассчитать тепловые эффекты любых реакций при 298 K .

В общем случае теплота и работа не являются функциями состояния, т.е. их бесконечно малые изменения не являются полным дифференциалом.

Однако для изохорных процессов ($dV = 0$) уравнение (1) переходит в (4):

$$\delta Q_v = dU. \quad (4)$$

Для изобарных процессов получается следующее соотношение:

$$\delta Q_p = dH = dU + p \cdot dV. \quad (5)$$

Из этих соотношений следует, что при постоянной температуре в изохорных процессах тепловой эффект Q_v (ΔU), а в изобарных процессах тепловой эффект Q_p (ΔH), не зависят от пути перехода и однозначно определяются начальным и конечным состояниями системы.

Для идеальных газов произведение « $p \cdot v$ » при постоянной температуре для данного количества газа постоянно, но зависит от числа молей газа и для n молей газа принимает значение: $p \cdot v = n p V = n R T$.

Отсюда следует:

$$\delta Q_p = \delta Q_v + \Delta n R T \quad (6)$$

или

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T. \quad (6a)$$

В термохимии широко используется понятие теплоемкости. *Теплоемкостью системы* называется отношение количества сообщенной ей теплоты к вызываемому этим повышению температуры.

Когда теплоемкость относится к 1 г (кг) вещества, она называется удельной теплоемкостью (с); когда она относится к одному молю – мольной теплоемкостью и обозначается через C : $C = M \cdot c / 1000$, M – масса 1 моль.

Истинная теплоемкость определяется как отношение бесконечно малого количества теплоты, сообщаемой телу, к тому изменению температуры, которое этим вызывается, т.е. для изохорных процессов теплоемкость при постоянном объеме C_v :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (7)$$

Теплоемкость при постоянном давлении C_p :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (8)$$

Тепловой эффект реакции зависит от количества вещества и температуры. Для того чтобы рассчитать тепловой эффект реакции при других температурах, необходимо использовать закон Кирхгофа, согласно которому температурный

коэффициент процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса.

Уравнение Кирхгофа для процессов, осуществляемых при постоянном объеме или постоянном давлении, записываются следующим образом:

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T}\right)_v = \Delta C_v; \quad \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right) = \Delta C_p. \quad (9)$$

Интегрирование этих дифференциальных уравнений приводит для условий постоянства давления и независимости теплоемкости от температуры к следующему выражению:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1), \quad (10)$$

где $\Delta C_p = \sum(n_i C_p)_{\text{кон.}} - \sum(n_i C_p)_{\text{исх.}}$

Если показатели теплоемкости веществ зависят от температуры, то используются эмпирические соотношения вида:

$$\Delta C = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad - \text{ (для органических веществ)} \quad (11)$$

или

$$\Delta C = \Delta a + \Delta bT + \Delta c' T^{-2} \quad - \text{ (для неорганических веществ)} \quad (12),$$

где a , b , c и c' - коэффициенты, рассчитанные по эмпирическим данным статистической термодинамикой.

Если необходимо вывести аналитическую зависимость теплового эффекта реакции от температуры, при известном значении теплового эффекта этой реакции при 298К, то необходимо проинтегрировать уравнение (9) с учетом уравнений (11) и (12):

$$\Delta H_T = \Delta H_o + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 - \Delta c'\frac{1}{T}, \quad (13)$$

где ΔH_o , ΔH_T , - тепловые эффекты при температурах 0 и T К.

Тепловой эффект реакции при абсолютном нуле можно рассчитать, используя тепловой эффект реакции при 298 К по следующему соотношению:

$$\Delta H_o = \Delta H_{298} - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} 298^2 - \frac{\Delta c}{3} 298^3 + \Delta c' \frac{1}{298}. \quad (14)$$

2. ВИДЫ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

Стандартная теплота сгорания $\Delta H_{\text{сгор.}, 298}^{\circ}$ – теплота, выделяющаяся при полном сгорании в атмосфере кислорода моля вещества при 298 К и давлении 101,325 кПа до образования высших оксидов или соединений этих оксидов элементов, входящих в состав соединения.

Стандартная теплота образования $\Delta H_{\text{обр.}, 298}^{\circ}$ ($\Delta H_{f, 298}^{\circ}$) – теплота реакции образования моля вещества из простых веществ при стандартном давлении $P = 101,325$ кПа и температуре $T = 298$ К.

Теплота растворения. Существует несколько видов теплоты растворения веществ и разведения (разбавления) растворов.

Интегральной теплотой растворения ΔH_m называют теплоту, выделяющуюся или поглощаемую при растворении моля вещества в таком объеме растворителя, чтобы получился раствор концентрации m .

Интегральная теплота разведения ΔH_m° соответствует теплоте разбавления раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества при концентрации m , до бесконечного разведения, $m \rightarrow 0$.

Промежуточной теплотой разведения $\Delta H_{m_2}^{m_1}$ называют теплоту, отвечающую разбавлению раствора, содержащего 1 моль вещества, от концентрации m_2 до концентрации m_1 ($m_2 > m_1$).

Дифференциальная (парциальная) молярная теплота растворения соответствует тепловому эффекту добавления 1 моля вещества к бесконечно большому количеству раствора концентрации m .

Парциальной молярной теплоте разведения $\lambda_{1,m}$ называется теплота, соответствующая добавлению моля растворителя к бесконечно большому количеству раствора концентрации m .

Теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием – это теплота образования моля жидкой воды из гидратированных ионов водорода

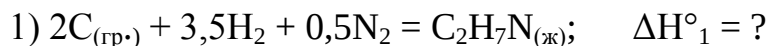
(ионов гидроксония H_3O^+) и гидроксильной группы щелочи с экзотермическим эффектом, незначительно отличающимся от величины -56000 Дж/моль в зависимости от температуры.

3. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1

Определить стандартную энтальпию образования диметиламина $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_{(\text{ж})}$, если его теплота сгорания при $T = 298$ К и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па равна $-1774,23$ кДж/моль; показатели стандартной теплоты образования продуктов сгорания $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ соответственно равны $-393,51$ и $-241,81$ кДж/моль.

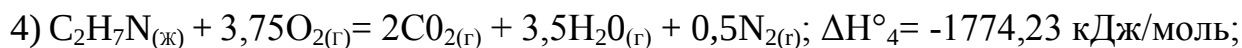
Решение. Согласно условию задачи необходимо найти тепловой эффект следующей реакции:



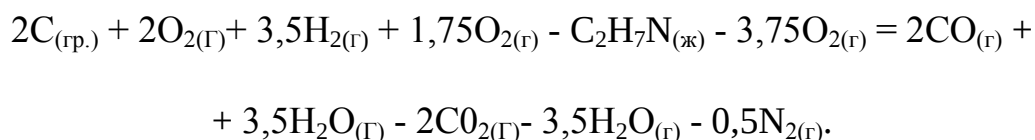
Запишем реакции, тепловые эффекты которых приведены в условии задачи:



Реакция сгорания диметиламина запишется следующим образом:



Чтобы получить реакцию 1), следует сложить реакции 2) и 3), предварительно умножив реакцию 2) на 2, а 3) – умножив на 3,5 (стехиометрические коэффициенты уравнений); затем вычесть из этой суммы реакцию 4):



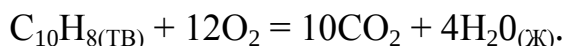
Приведение подобных в рассчитываемом равенстве позволит получить искомое уравнение. Те же действия производятся и с величинами тепловых эффектов реакций:

$$\Delta H_1^\circ = 2 \cdot \Delta H_2^\circ + 3,5 \Delta H_3^\circ - \Delta H_4^\circ = 2 (-393,51) + 3,5(-241,81) - \\ - (-1774,23) = 140,875 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 2

На какую величину при $T = 298 \text{ К}$ отличается тепловой эффект сгорания нафталина при постоянном давлении $Q_p = \Delta H$ от теплового эффекта при постоянном объеме $Q_v = \Delta U$?

Решение. Запишем уравнение реакции сгорания нафталина:



Поскольку согласно уравнению (6) $Q_p - Q_v = \Delta n \cdot RT$ и процесс сгорания нафталина сопровождается уменьшением количества молей газов (причем в расчет принимаются количества только газообразных компонентов реакции), то $\Delta n = 10 - 12 = -2 \text{ моль}$.

Ответ: разница между Q_p и Q_v составляет:

$$\Delta n \cdot RT = -2 \cdot 8,314 \cdot 298 = -4955,7 \text{ Дж/моль}.$$

Задача 3

Определить тепловой эффект следующей реакции при 500 К :



Решение. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры определяется уравнением Кирхгофа (9):

$$\Delta H_{r,T2} = \Delta H_{r,T1} + \int_{T1}^{T2} \Delta C_p dT,$$

где $\Delta C_p = \sum v_i C_{p,I}(\text{продуктов}) - \sum v_i C_{p,i}(\text{исходных веществ})$;

v_i - стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Изменение теплоемкости веществ с температурой определяется эмпирическими уравнениями:

$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ (для органических соединений)}$$

и

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \text{ (для неорганических соединений).}$$

Уравнение Кирхгофа после интегрирования принимает вид:

$$\Delta H_{p,T2} = \Delta H_{p,T1} + \Delta a \cdot (T_2 - T_1) + \Delta b/2(T_2^2 - T_1^2) + \Delta c/3(T_2^3 - T_1^3) - \Delta c' (1/T_2 - 1/T_1),$$

где $\Delta a = \sum v_i \cdot a_i(\text{продуктов}) - \sum v_i \cdot a_i(\text{исходных веществ})$;

$\Delta b = \sum v_i \cdot b_i(\text{продуктов}) - \sum v_i \cdot b_i(\text{исходных веществ})$;

$\Delta c = \sum v_i \cdot c_i(\text{продуктов}) - \sum v_i \cdot c_i(\text{исходных веществ})$;

$\Delta c' = \sum v_i \cdot c'_i(\text{продуктов}) - \sum v_i \cdot c'_i(\text{исходных веществ})$.

В качестве T_1 обычно берут $T = 298 \text{ K}$ и все расчеты ведут для стандартного давления $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Стандартный тепловой эффект рассчитывается на основе справочных данных по уравнению:

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \sum v_i \cdot \Delta H^\circ_{f,298}(\text{продуктов}) - \sum v_i \cdot \Delta H^\circ_{f,298}(\text{исходных веществ}).$$

Справочные данные и рассчитанные с учетом стехиометрических коэффициентов суммы величин параметров, и их разность Δ заносятся в таблицу:

Вещество	$\Delta H^\circ_{f, 298}$, кДж/ моль	$C_p^\circ = f(T)$, Дж/(моль·К)			
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^5$
CH ₄	-74,85	14,32	74,66	-17,43	-
CO ₂	-393,51	44,14	0,04	-	-8,54
CH ₃ COCH ₃	-217,57	22,47	201,80	-63,50	-
H ₂ O _(г)	-241,81	30,00	10,71	-	0,33
$\Sigma(v_i \cdot P)_{\text{кон.}}$	-459,38	52,47	212,51	-63,50	0,33
$\Sigma(v_i \cdot P)_{\text{нач.}}$	-543,21	72,78	158,36	-34,86	-8,54
Δ	83,83	-20,31	54,15	-28,64	8,87

P - параметр (значения $\Delta H^\circ_{f, 298}$ или Δa , Δb , Δc , Δd).

Тепловой эффект реакции при 500 К вычисляется по интегральной форме уравнения Кирхгофа:

$$\Delta H^\circ_{r, 500} = 83,83 \cdot 10^3 - 20,31(500 - 298) + 0,5(54,15 \cdot 10^3) \cdot (500^2 - 298^2) - 0,33 \cdot 28,64 \cdot 10^6 (500^3 - 298^3) + 8,87 \cdot 10^5 (1/500 - 1/298) = 83830,00 - 4102,62 + 4364,38 - 931,32 - 1206,32 = 81954,12 \text{ Дж.}$$

4. ВОПРОСЫ КОЛЛОКВИУМОВ

Коллоквиум 1

Тема: Химическая термодинамика. Термохимия.

1. Основные понятия и определения: система; изолированная, закрытая, открытая системы; экстенсивные и интенсивные свойства системы; теплота, работа, внутренняя энергия, обратимый процесс, цикл, равновесный процесс, условия проведения процесса.

2. Первое начало термодинамики для бесконечно малого и конечного состояния.

3. Работа расширения идеального газа при различных условиях.

4. Функции процесса и функции состояния.

5. Тепловой эффект процесса.

6. Виды тепловых эффектов. Теплота сгорания. Теплота образования. Интегральная теплота растворения. Теплота нейтрализации.

7. Закон Гесса и следствия из него.

8. Энтальпия.

9. Расчет теплоты образования вещества из теплоты его сгорания.

10. Определение теплоты образования вещества из различных термохимических уравнений.

11. Соотношение между тепловым эффектом при постоянном давлении и тепловым эффектом при постоянном объеме.

12. Уравнение Кирхгофа и его анализ.

13. Расчет теплового эффекта реакции при любой температуре.

14. Калориметрия как метод физико-химического исследования. Ход калориметрических измерений. Термометр Бекмана.

15. Графическое определение изменения температуры с учетом погрешности на теплообмен (метод Ланге-Мищенко).

16. Возможности калориметрии.

17. Экспериментальное определение интегральной теплоты растворения соли.

18. Экспериментальное определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильной щелочью. Расчет концентрации кислоты.

19. Определение погрешности измерений.

Задачи многовариантные: № 1 ([4] с.66), № 2 ([4] с.66).

Коллоквиум 2

Тема: Химическая термодинамика. Термохимия. Теплоемкость.

1. Определение понятия «теплоемкость»; различные виды теплоемкости.

2. Соотношения между удельной, изобарной и изохорной теплоемкостями для конденсированных систем.

3. Соотношения изобарной и изохорной теплоемкостей для одного моля идеального газа.

4. Зависимость теплоемкости веществ от температуры.
5. Уравнение Кирхгофа и его анализ.
6. Расчет теплового эффекта процесса при условии, что теплоемкости веществ постоянны.
7. Расчет теплового эффекта при любой температуре с учетом зависимости теплоемкости от температуры.
8. Методы определения удельной теплоемкости растворов электролитов.
9. Постоянная калориметра. Её экспериментальное определение.
10. График калориметрического хода температуры от времени при определении теплоемкости. Графическое определение изменения температуры с учетом погрешности на теплообмен.
11. Определение погрешности измерений.

Задачи многовариантные: № 4 ([4] с.68)

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа № 1

Калориметрическое определение интегральной теплоты растворения соли

Цель работы: Определение интегральной теплоты растворения соли.
Расчет погрешности измерений.

Подготовка опыта:

1. Взвешивают все части калориметра с точностью до 0,2 % (стакан, мешалка).
2. Взвешивают навеску соли.
3. Собирают установку согласно рис.1.

Описание работы

Величина теплового эффекта складывается из теплоты, расходуемой на разрушение кристаллической решетки соли ($Q_{\text{разр}}$), и из теплоты, выделяемой в

результате сольватации или, если растворителем является вода, гидратации ионов ($Q_{\text{гидр}}$). В зависимости от величины каждой составляющей теплота растворения является положительной (если $Q_{\text{разр}} < Q_{\text{гидр}}$) или отрицательной (если $Q_{\text{разр}} > Q_{\text{гидр}}$).

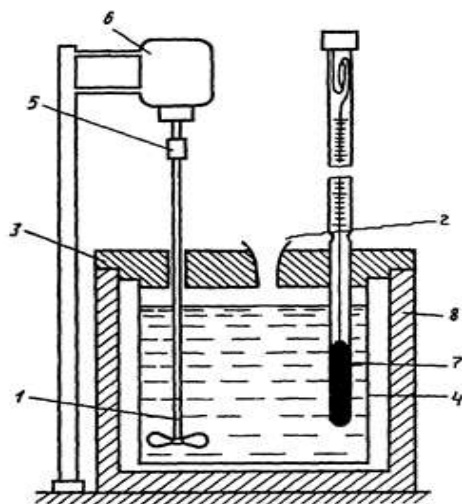


Рис. 1. Калориметрическая установка: 1-мешалка; 2-воронка; 3-крышка; 4-стакан; 5-устройство для закрепления мешалки; 6- двигатель; 7-термометр Бекмана; 8-термостат.

Различают *интегральную* и *дифференциальную* теплоту растворения. Первая соответствует растворению достаточно большого количества соли в чистом растворителе, вторая – растворению бесконечно малого количества соли в растворе этой соли. В предлагаемой работе определяется интегральная теплота растворения соли в массе, указанной преподавателем.

При определении теплоты растворения следует учесть также количество теплоты, идущей на нагревание стального стакана, в котором проходит растворение, на нагревание части мешалки (примерно $1/3$) и части термометра, помещенных в реакционный сосуд. Объем, занимаемый термометром, определяют по изменению уровня воды в мерном стакане при помещении туда термометра примерно на такую же глубину, что и в стальном стакане.

В калориметрический стакан наливают 500 мл дистиллированной воды. Стакан закрывают крышкой, причем большое отверстие используется для внесения соли, а верхнее (маленькое) отверстие – для установки мешалки,

которая закрепляется посредством муфты. В узкое верхнее отверстие справа термометр устанавливается таким образом, чтобы его нижняя часть была погружена в воду.

Проведение калориметрического опыта и определение изменения температуры

Калориметрический опыт состоит из трех периодов – предварительного, главного и заключительного. В предварительном периоде определяется, каков теплообмен с окружающей средой. Включив секундомер и равномерно помешивая содержимое калориметра мешалкой, в течение 5 минут каждые 30 секунд фиксируют температуру воды (температура может оставаться постоянной либо равномерно изменяться в зависимости от соотношения температур калориметра и окружающей среды). После этого, не выключая секундомер, быстро вносят в реакционный стакан навеску соли и интенсивно перемешивают содержимое для полного растворения соли. Через 10-15 сек после внесения соли (с начала опыта $\tau \approx 5,15$ мин) происходит полное растворение соли и заканчивается главный период.

Когда начинается заключительный период, вновь начинают производить снятие показаний термометра каждые 30 сек в течение 5 мин для установления теплового равновесия в системе.

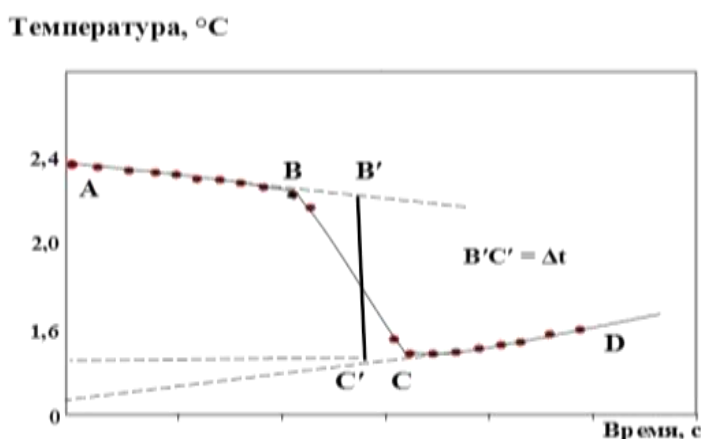


Рис 2. Графическое определение изменения температуры в калориметрическом процессе. AB - предварительный период; BC - главный период; CD - заключительный период.

Для расчета изменения температуры в процессе растворения соли строят на миллиметровой бумаге график зависимости температуры от времени и графически определяют изменение температуры (метод Ланге-Мищенко) (рис. 2).

Проведя прямые линии через экспериментальные точки, полученные для предварительного и заключительного периодов, их продолжают пунктирными прямыми, затем проводят перпендикуляр $B'-C'$ через середину главного периода BC . Расстояние между точками пересечения $B'-C' = \Delta T = T_2 - T_1$ будет равно изменению температуры в процессе растворения соли.

Определение удельной теплоты растворения соли

Определение теплоёмкости всей системы ($C_{\text{сист.}}$ в Дж/К) производят по следующему соотношению:

$$C_{\text{сист.}} = m_{\text{стакана}} \cdot C_{\text{стали}} + 1/3 m_{\text{мешалки}} \cdot C_{\text{стали}} + C_{\text{вода}} \cdot 500 + m_{\text{соль}} \cdot C_{\text{соль}} + V \cdot C_{\text{стекло-ртуть}},$$

где: $C_{\text{стали}}$ – удельная теплоемкость стали, 0,52 Дж/(г·К);

$m_{\text{стакана}}$, $m_{\text{мешалки}}$, $m_{\text{соль}}$ – массы, г;

$C_{\text{вода}}$ – удельная теплоёмкость воды, 4,184 Дж/(г·К);

$C_{\text{стекло-ртуть}}$ – средняя теплоемкость стекла и ртути в термометре, равная 1,925 Дж/(мл·К);

V – объем погружённой в раствор соли части термометра (по закону Архимеда масса равна объёму вытесненной жидкости, мл).

Учитывая, что тепловые эффекты относятся к 1 молю растворенного вещества, получаем окончательную формулу для определения интегральной теплоты растворения соли в воде:

$$\Delta H_m = C_{\text{сист.}} \cdot \Delta T \cdot M/g, [\text{Дж/моль}],$$

где $C_{\text{сист.}}$ - суммарная теплоемкость калориметрической системы, Дж/К;

M – молярная масса соли, г/моль.

Определение погрешности измерений S , %:

$$S = [|\Delta(\Delta T)/\Delta T| + |(\Delta g)/g|] \cdot 100,$$

где $\Delta(\Delta T)$ и Δg – точность показаний термометра и весов, определяемая как половина цены деления шкалы;

ΔT и Δg – интервал изменения температуры и веса соответственно.

Работа № 2

Калориметрическое определение теплоты нейтрализации

Цель работы:

Определение молярной теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, концентрации кислоты и погрешности измерений.

Подготовка опыта:

1. Взвешивают все части калориметра с точностью до 0,2 % (стакан, мешалка), как в работе № 1.
2. Готовят 500 мл 1%-го раствора NaOH из 10%-ного; взвешивают в стеклянном стаканчике определенную массу кислоты (вес кислоты определяют по разности весов пустого стаканчика и стаканчика с кислотой).
3. Собирают установку согласно рис.1 работы № 1.

Описание работы

Калориметрический опыт по измерению теплоты нейтрализации сильной кислоты щелочью и определение изменения температуры проводят таким же способом, как и в работе № 1. Для этого в стальной стакан калориметра вносят 500 мл подготовленного раствора щелочи и после окончания предварительного периода, в котором устанавливается тепловое равновесие между содержимым калориметра и внешней средой, в реакционный стакан вносят подготовленный объем кислоты. Главный период опыта - процесс нейтрализации - длится 0,3 –

0,5 мин. После этого обязательно выдерживают заключительный период опыта: измеряют через каждые 30 сек в течение 5 мин температуру калориметрической системы до установления теплового равновесия.

Для расчета изменения температуры в процессе нейтрализации строят на миллиметровой бумаге график зависимости температуры от времени (рис. 3).

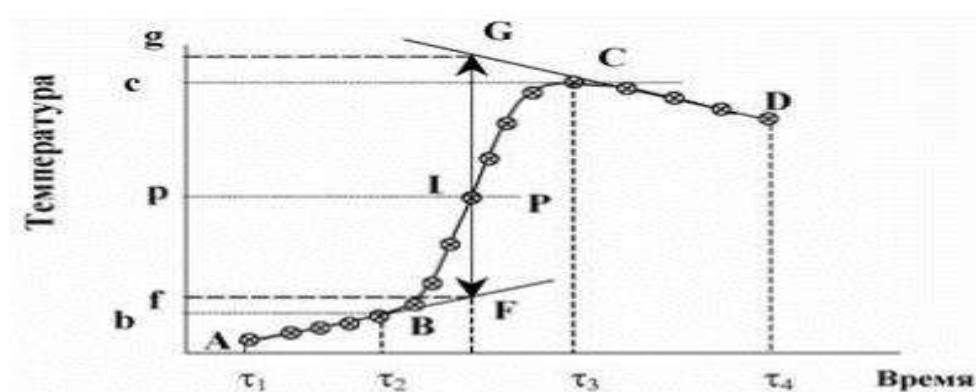


Рис. 3. Графическое определение изменения температуры в ходе процесса нейтрализации. АВ –главный период; ВС –основной период; CD – заключительный период.

Проведение опыта: определение изменения температуры и молярной теплоты нейтрализации

В мерную колбу (500 мл) наливают примерно 300 мл дистиллированной воды, затем - 50 мл 10%-го раствора щёлочи и доводят объем раствора водой до 500 мл.

Затем определяют массу кислоты, необходимой для проведения реакции нейтрализации (взвешивают пустой стаканчик и стаканчик с кислотой).

Определяют массу составных частей калориметра - взвешивают калориметрический стакан и мешалку.

Собирают установку для проведения опыта: калориметрический стакан заполняется приготовленным раствором щелочи, устанавливаются мешалка и термометр; большое отверстие крышки сохраняется для внесения кислоты.

Включив секундомер и равномерно помешивая содержимое калориметра мешалкой, в течение 5 мин выдерживают предварительный период. После

окончания предварительного периода в калориметрический стакан вливают кислоту и через 20 – 30 сек (главный период), по окончании главного периода, осуществляют заключительный период, измеряя каждые 30 сек показания термометра до установления теплового равновесия между калориметрической системой и внешней средой.

Обработка результатов изменения температуры методом Ланге-Мищенко дает величину $GF = \Delta T$ – повышение температуры в системе в результате экзотермической реакции нейтрализации.

Обработка экспериментальных данных

Определяется теплоёмкость всей системы ($C_{\text{сист.}}$):

$$C_{\text{сист}} = m_{\text{стакана}} \cdot C_{\text{стали}} + 1/3 m_{\text{мешалки}} \cdot C_{\text{стали}} + m_{\text{раствора щёлочи}} \cdot C_{\text{щёлочи}} + m_{\text{кислоты}} \cdot C_{\text{кислоты}} + V \cdot C_{\text{стекло-ртуть}},$$

где: $C_{\text{стали}}$ – удельная теплоемкость стали, 0,52 Дж/(г·К);

$m_{\text{стакана}}$, $m_{\text{мешалки}}$, $m_{\text{раствора щелочи}}$, $m_{\text{кислоты}}$ – соответствующие массы, г;

$C_{\text{щёлочи}}$, $C_{\text{кислоты}}$ – удельные теплоёмкости щелочи и кислоты;

$C_{\text{стекло-ртуть}}$ – средняя теплоемкость стекла и ртути в термометре, равная 1,925 Дж/(мл·К);

V – объем погружённой в раствор части термометра.

Количество теплоты нейтрализации определяется по соотношению:

$$\Delta H = C_{\text{сист}} \cdot \Delta T.$$

Для нахождения *молярной теплоты* реакции нейтрализации необходимо определить число моль-эквивалентов кислоты, участвующих в реакции нейтрализации. Для этого используется тот факт, что реакция нейтрализации моля любой сильной одноосновной кислоты (HCl, HNO₃ и т.д.) сильными основаниями (NaOH, KOH и т.п.) в достаточно разбавленных водных растворах сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, равным при 298 К - 55,900 кДж/моль (при других температурах эта величина незначительно изменяется).

Определяем число моль - эквивалентов U в выданном растворе кислоты на основе закона эквивалентов по следующей пропорции:

$$\left. \begin{array}{l} C_H - 1000 \text{ мл} \\ U - m_{\text{кислоты}} \end{array} \right\},$$

где C_H – нормальная концентрация кислоты;

U – число моль-эквивалентов кислоты в массе кислоты, равной $m_{\text{кислоты}}$. Без большой ошибки можно принять, что плотность раствора кислоты $d = 1 \text{ г/см}^3$, тогда $m_{\text{кислоты}} = V_{\text{кислоты}}$. Это дает нам возможность использовать закон эквивалентов и определить число моль-эквивалентов:

$$U = (C_H \cdot m_{\text{кислоты}}) / 1000.$$

Рассчитываем величину молярной теплоты реакции нейтрализации по соотношению $\Delta H/U$:

$$\Delta H / U = (C_{\text{сист}} \cdot \Delta T \cdot 1000) / (C_H \cdot m_{\text{кислоты}}).$$

Концентрация кислоты рассчитывается с учетом того, что тепловой эффект реакции нейтрализации любой сильной кислоты сильным основанием есть приблизительно одинаковая величина ($\sim 55900 \text{ Дж/моль}$), из соотношения:

$$55900 = \Delta H / U = (C_{\text{сист}} \cdot \Delta T \cdot 1000) / (C_H \cdot m_{\text{кислоты}}).$$

Отсюда C_H – концентрация кислоты, которую необходимо определить по заданию, равна:

$$C_H = (C_{\text{сист}} \cdot \Delta T \cdot 1000) / (55900 \cdot m_{\text{кислоты}}).$$

Погрешность измерений ΔH связана с погрешностью измерения температуры, поэтому $S, \% = [\Delta(\Delta T) / \Delta T] \cdot 100$,

где $\Delta(\Delta T)$ – погрешность термометра, определяемая как половина цены деления шкалы;

ΔT – интервал изменения температуры данного опыта.

Работа № 3

Калориметрическое определение удельной теплоемкости жидкой системы

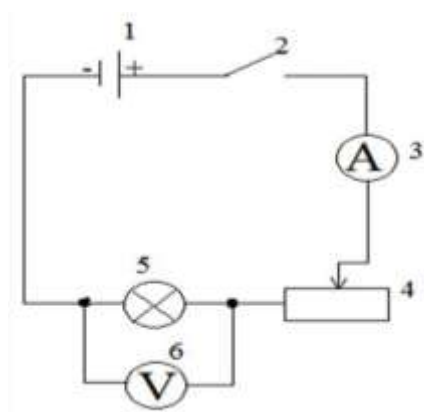
Цель работы: Определить удельную изобарную теплоемкость электролита.
Рассчитать погрешность измерений.

Подготовка опыта:

1. Собирают электрическую схему цепи с нагревательным устройством (рис. 4).
2. Собирают калориметрическую систему, как в работе № 1, согласно рис.1.
3. Взвешивают все части калориметра с точностью до 0,2 % (стакан, мешалка), как в работе № 1.
4. Готовят в мерной колбе 500 мл раствора электролита, теплоемкость которого измеряется.

Описание работы

Опыт состоит из измерения водяного числа калориметра и теплоемкости исследуемой жидкости.



1. Аккумулятор
2. Ключ
3. Амперметр
4. Реостат
5. Нагревательный элемент
6. Вольтметр

Рис. 4. Схема электрической цепи

Водяным числом C_v называют теплоемкость всех частей калориметра (калориметрического стакана, мешалки, термометра, нагревателя) без жидкости. Для определения C_v проводят опыт с калориметрическим стаканом, в

котором содержится 500 мл дистиллированной воды (отмеренной мерной колбой).

Проведение опыта и определение изменения температуры

Температура калориметрической системы во время опыта изменяется как за счет теплоты процесса, так и вследствие теплообмена со средой (оболочкой) и нагревания при перемешивании. Таким образом, измеренное изменение температуры $\Delta T_{\text{изм}}$ отличается от истинного $\Delta T_{\text{ист}}$, отвечающего теплоте изучаемого процесса.

Характер теплообмена определяют по временному ходу температуры в течение каждого опыта. Поправку на теплообмен вводят либо аналитически, либо с помощью описанного выше графического метода Ланге-Мищенко. Если продолжительность опыта не превышает 20 минут, то второй способ предпочтительнее.

Температура, °C

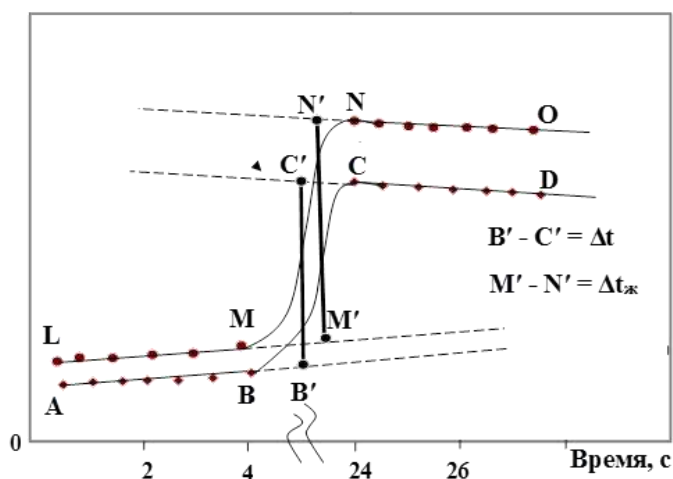


Рис. 5. Графическое определение изменения температуры при определении теплоемкости жидкой системы

Весь опыт делят на три периода – предварительный, главный и заключительный, как в работах № 1 и № 2. Предварительный период заканчивается в точках В и М, когда изменение температуры становится постоянным. Главный период начинается с включения нагревательного элемента в точках В и М. Отмечают время включения нагревательного

элемента. Записывают показания амперметра и вольтметра. Нагревают исследуемую жидкость на $1,5 - 3^{\circ}\text{C}$, отключают нагревательный элемент и засекают время отключения.

После отключения тока система продолжает нагреваться по инерции (это входит в главный период), а затем постепенно устанавливается равномерный ход температуры (понижение). Переход к нему определяет начало заключительного периода (точки C и N).

График зависимости температуры от времени при определении водяного числа представлен кривой BC на рис. 5: «включение тока» соответствует точкам B и M , а «выключение» - точкам C и N . В точках C и N начинается заключительный период - температура линейно падает.

Определение водяного числа: измеряют теплоемкость калориметрической системы с водой $C_{к.в.}$, измеряя количество теплоты, полученной системой электрическим нагреванием:

$$C_{к.в.} = \Delta H_B / \Delta T_B = I_B U_B t_B / \Delta T_B, \quad (3.1)$$

где I_B – показания амперметра (А);

U_B – показания вольтметра (В);

t_B – продолжительность нагревания (450 - 600 сек);

ΔT_B – изменение температуры системы, определенное графическим методом.

Водяное число находят из разности теплоемкости калориметрической системы с водой $C_{к.в.}$ и теплоемкости воды массой $g_{\text{воды}}$ (г):

$$C_B = C_{к.в.} - C_{p, \text{ воды}} \cdot g_{\text{воды}}, \quad (3.2)$$

где $C_{p, \text{ воды}}$ – изобарная удельная теплоемкость воды при температуре опыта;
 $g_{\text{воды}}$ – масса воды.

После определения водяного числа заменяют в реакторе воду исследуемым раствором такого же объема. Повторяют измерения: обязательно выдерживают предварительный период длительностью не менее 5 мин, затем включают нагревательный элемент и засекают время. Желательно, чтобы длительность главного периода была такой же, как и в случае определения водяного числа.

Обработка экспериментальных данных

Определяют теплоемкость калориметрической системы с водой $C_{к.в}$ по формуле 3.1 и рассчитывают водяное число $C_в$ по формуле 3.2:

$$C_в = C_{к.в} - C_{р, \text{ воды}} \cdot g_{\text{воды}}$$

Определяют теплоемкость калориметрической системы $C_{к.ж}$ с исследуемой жидкостью по соотношению:

$$C_{к.ж} = \Delta H_{ж} / \Delta T_{ж} = I_{ж} U_{ж} t_{ж} / \Delta T_{ж}, \quad (3.3)$$

где $I_{ж}$ – показания амперметра (А); $U_{ж}$ – показания вольтметра (В);

$t_{ж}$ – продолжительность нагревания (450 - 600 с);

$\Delta T_{ж}$ – изменение температуры системы, рассчитанное графическим методом.

Изобарную удельную теплоемкость исследуемой жидкости $C_{р.ж}$ определяют по соотношению:

$$C_{р, ж} = (C_{к.ж} - C_в) / g_{ж}, \quad (3.4)$$

где $g_{ж}$ – масса жидкости.

Определяют погрешность измерений S в %:

$$S = [|\Delta(\Delta T) / \Delta T| + |(\Delta g) / g|] \cdot 100,$$

где $\Delta(\Delta T)$ и Δg – точность отсчета показаний термометра и весов, соответственно, которая определяется как половина единицы шкалы этих приборов;

$\Delta T, g$ – интервал изменения параметров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Практические работы по физической химии: учеб. пособие для вузов / А.А.Равдель, А.М.Пономарева; под ред. К.П.Мищенко.- М.: Высшая школа, 2002 - 384 с.
2. Стромберг А.Г. Семченко Д.П. Физическая химия: учебник для вузов. - М.: Высшая школа, 2001. - 527 с.
3. Киреев В.А. Курс физической химии: учебник для вузов.- М.: Химия, 1975. - 776 с.
4. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов.- 7-е изд., стереотипное.- М.: «ИД Альянс», 2008.- 527 с.
5. Годнев И.Н., Краснов К.С., Воробьев Н.К. и др. Физическая химия: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / под ред. К.С. Краснова - 3-е изд., испр. - М.: Высшая школа, 2001. - 512 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А.М. Пономаревой. - СПб.: Иван Федоров, 2003.- 240 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Основы химической термодинамики.....	-
2. Виды тепловых эффектов.....	9
3. Решение типовых задач.....	10
4. Вопросы коллоквиумов.....	13
5. Экспериментальная часть.....	15
Работа № 1. Калориметрическое определение интегральной теплоты растворения соли.....	-
Проведение калориметрического опыта и определение изменения температуры.....	17
Определение удельной теплоты растворения соли.....	18
Работа № 2. Калориметрическое определение теплоты нейтрализации.....	19
Проведение опыта: определение изменения температуры и молярной теплоты нейтрализации.....	20
Обработка экспериментальных данных.....	21
Работа № 3. Калориметрическое определение удельной теплоемкости жидкой системы.....	23
Проведение опыта и определение изменения температуры.....	24
Обработка экспериментальных данных.....	26
Библиографический список.....	27
Содержание.....	28

Мухабат Мухутдиновна Ишанходжаева

Анастасия Игоревна Смирнова

Физическая химия

Основы химической термодинамики. Термохимия

Учебно-методическое пособие

Редактор В.А.Басова
Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2016 г., поз. 139

Подп. к печати 13.12.16. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1. Печать
офсетная. Объем 1,75 печ. л.; 1,75 уч.-изд. л. Тираж 150 экз. Изд. № 139. Цена «С».
Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095, Санкт-Петербург,
ул. Ивана Черных, 4.