

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ  
ЗАПОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**  
**К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ И ВЫПОЛНЕНИЮ**  
**ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**  
**ПО МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ**  
**ДЛЯ СТУДЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО ФАКУЛЬТЕТА**

**Тема: Термодинамика**

**Запорожье 2015 г.**

**Рецензенты:**

зав кафедрой органической химии д. фарм. н., *Коваленко С.И.*  
проф. кафедры биологической химии д. фарм. н., *Романенко Н.И.*

**Методическое пособие подготовили** сотрудники кафедры физической и коллоидной химии Запорожского государственного медицинского университета:

- д. фарм. н., *Каплаушенко А.Г.*;
- доц. *Похмёлкина С.А.*;
- доц. *Чернега Г.В.*;
- доц. *Пряхин О.Р.*;
- ст. пр. *Авраменко А.И.*;
- асс. *Юрченко И.А.*;
- ст. лаб. *Щербак М.А.*

**Методические указания к практическим занятиям** и выполнению лабораторных работ по медицинской химии для студентов медицинского факультета. Тема: Термодинамика / А. Г. Каплаушенко [и др.]. – Запорожье : [ЗГМУ], 2015. – 40 с.

Рассмотрено и утверждено на заседании цикловой методической комиссии химических дисциплин Запорожского государственного медицинского университета (протокол №\_\_ от \_\_\_\_\_ 2015года)

Копирование и тиражирование только по  
письменному согласию ЗГМУ

## Предисловие

Термодинамика – это отрасль науки, изучающая взаимное превращение различных видов энергии, связанные с переходом энергии в форме теплоты и работы. Поскольку все процессы, проходящие внутри нас и вокруг нас, идут с превращением энергии, то термодинамика описывает огромное количество явлений.

Большое практическое значение термодинамики заключается в том, что она позволяет рассчитать тепловые эффекты различных процессов, предсказывает, возможен или не возможен тот или иной процесс и в каких условиях он будет протекать, а так же рассматривать условия химических и фазовых равновесий.

Термодинамические закономерности и методы можно применять для изучения многих биохимических и физиологических процессов, происходящих в живом организме, так как процессы жизнедеятельности неразрывно связаны с превращением энергии.

В наше время термодинамические методы исследования являются одним из наиболее надежных и эффективных методов изучения обмена веществ и энергии, которые происходят в живых организмах.

Химическая термодинамика дает возможность заранее предусмотреть возможность, направленность и границы протекания химической реакции, определять тепловой эффект химической реакции, энергию образования связей и др.

## **ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ И РАСЧЕТЫ**

**Цель занятия (общая):** Изучить основы термодинамики – понятия о термодинамических системах и процессах, параметрах состояния, усвоить законы термодинамики, а также применение основных положений термодинамики к живым организмам. Освоить методы определения теплот гидратообразования и нейтрализации.

### **Целевые задачи:**

- изучить основы термодинамики – 1-й, 2-й и 3-й законы термодинамики, а также теоретический материал, базирующийся на данных законах;
- научиться проводить термохимические измерения и расчеты;
- научиться оперировать формулами и использовать их для решения ситуационных задач по теме занятия;
- получить практические навыки экспериментальной работы с простейшими калориметрическими приборами.
- овладеть методиками определения теплоты гидратообразования и теплоты реакции нейтрализации;
- научиться давать оценку достоверности полученных результатов;
- усвоить тестовый материал по теме занятия.

### *Студент должен знать:*

- виды термодинамических систем;
- параметры состояния систем;
- первый закон термодинамики, определение понятия энтальпии;
- метод калориметрии;
- энергетическую характеристику биохимических процессов;
- самопроизвольно и несамопроизвольно проходящие процессы;

- второй закон термодинамики, понятие об энтропии, термодинамические потенциалы и термодинамические условия равновесия, критерии направленности самопроизвольных процессов.

- применение основных положений термодинамики к живым организмам

*Студент должен уметь:*

- измерять температуру раствора или реакционной массы;

- пользоваться калориметрической установкой, магнитной мешалкой.

- проводить термохимические расчеты, в том числе для оценки калорийности продуктов питания и составления рациональных и лечебных диет;

- определять достоверность проведенных измерений и расчетов.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ

### Первое начало термодинамики и закон Гесса

*Тепловым эффектом* химической реакции называется теплота, выделенная или поглощенная термодинамической системой при протекании в ней химической реакции при условии, что данная система не совершает никакой работы, кроме работы расширения, а температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ,

*Термохимия*, один из разделов химической термодинамики, изучает тепловые эффекты физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, растворения, разбавления растворов и др.

Так как внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния, то *тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса (промежуточных стадий), а определяется только начальным и конечным состояниями системы (т.е. состоянием исходных веществ и продуктов реакции), при условии, что единственной работой, совершаемой системой, является механическая работа.* Это следствие первого закона термодинамики применительно к химическим процессам называется **законом Гесса**. Этот основной закон термохимии был установлен

Германом Ивановичем Гессом на базе экспериментальных исследований в 1840 г., т.е. несколько **раньше**, чем был сформулирован первый закон термодинамики.

Математическое выражение первого начала термодинамики для конечного изменения состояния системы имеет вид:

$$Q = \Delta U + W,$$

где  $Q$  - теплота, подведенная к системе или отведенная от системы;  $\Delta U$  - изменение внутренней энергии;  $W$  - работа, совершенная системой против внешних сил или совершенная над системой.

Разность  $\Delta U = U_2 - U_1$ , выражающая изменение внутренней энергии системы, не зависит от пути или способа проведения процесса и определяется только начальным ( $U_1$ ) и конечным ( $U_2$ ) состояниями системы. Внутренняя энергия является функцией состояния системы.

Энтальпия системы  $H$ , которая выражается уравнением

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

также является функцией состояния системы, т. е.  $\Delta H = H_2 - H_1$

или:

$$\Delta U = Q - W$$

из которого видно, что убыль внутренней энергии  $-\Delta U$  системы расходуется на выделение теплоты  $-Q$  и совершение системой работы  $W$ . В то же время количества теплоты и работы самым непосредственным образом связаны с путем процесса - они не являются свойствами системы.

Под тепловым эффектом химической реакции понимают количество теплоты, которое выделяется или поглощается при условиях:

- а) процесс протекает необратимо при постоянном объеме или давлении; при постоянном объеме  $Q_V = \Delta U_V$ , а при постоянном давлении  $Q_p = \Delta H = \Delta U_p + p\Delta V$ ,

- б) в системе не совершается никаких работ, кроме работы расширения системы, т.е.  $Q = \Delta U + \int_1^2 p dV$ ,

•в) продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества.

Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ  $A_1, A_2, A_3\dots$  в продукты реакции  $B_1, B_2, B_3\dots$ , который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий:

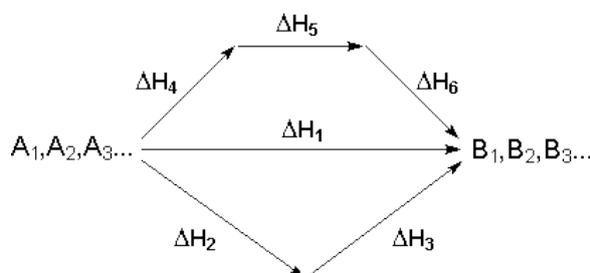


Рис. 1. Схематическая иллюстрация закона Гесса

Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:

$$\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Тепловые эффекты зависят, в общем случае, от температуры и давления, поэтому для сопоставления тепловых эффектов и проведения термодимических расчетов необходимо, чтобы все тепловые эффекты были отнесены к одинаковым условиям, т.е. стандартизованы, что привело к необходимости введения понятий *стандартного теплового эффекта* и *стандартного состояния вещества*. Стандартные состояния обозначают надстрочным индексом «°».

Под стандартным тепловым эффектом понимают его величину при давлении  $p^\circ = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$  (760 мм рт.ст.=1 атм) - стандартном давлении - и температуре  $T^\circ$ . Так как в настоящее время термодимические исследования чаще всего проводят при  $25^\circ\text{C}$ , то в справочных таблицах тепловые эффекты реакции приводят при  $T = 298,15 \text{ К}$  (в дальнейшем для краткости записи 298,15 заменим на 298). Стандартный тепловой эффект реакции при 298,15 К принято записывать в виде  $\Delta_r H^\circ(298)$ .

**Энтальпию реакции** между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре  $T$ , называют стандартной энтальпией реакции и обозначают  $\Delta_r H^\circ_T$ .

**Стандартная энтальпия образования**,  $\Delta_f H^\circ$  («f» означает «formation») – изобарный тепловой эффект реакции образования одного моля данного химического соединения из простых веществ в стандартных состояниях. *Энтальпия образования простого вещества* ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ , S– ромбическая) *в стандартном состоянии равна 0 при любой температуре.*

Понятие «энтальпия образования» используют не только для обычных веществ, но и для ионов в растворе. При этом за точку отсчета принят ион  $H^+$ , для которого стандартная энтальпия образования в водном растворе полагается равной нулю:  $\Delta_f H^\circ(H^+) = 0$ .

**Стандартная энтальпия сгорания**  $\Delta_c H^\circ$  («с» означает «combustion») – изобарный тепловой эффект реакции окисления одного моля вещества газообразным кислородом при  $p(O_2) = 1 \text{ бар}$ . Теплота сгорания, если не оговорено особо, отвечает окислению углерода до  $CO_2$ , водорода до  $H_2O(ж)$ , для остальных веществ в каждом случае принято указывать образующиеся продукты (как правило, это высшие оксиды элемента).

**Следствия**, вытекающие из закона Гесса, позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций.

**Следствие 1.** Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H^\circ_T = \sum_j \nu_j \Delta_f H^\circ_T(B_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_T(A_i)$$

**Следствие 2.** Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

равна разности стандартных энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^o = \sum_i \nu_i \Delta_c H_T^o(A_i) - \sum_j \nu_j \Delta_c H_T^o(B_j)$$

Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов органических реакций. **Закон Гесса справедлив только для изохорных и изобарных процессов при условии, что система, в которой они происходят, не производит никакой полезной работы, кроме работы расширения.**

Пользуясь законом *Гесса*, можно рассчитать тепловой эффект любой химической реакции одним из следующих способов:

- комбинированием термохимических уравнений реакций;
- по стандартным энтальпиям образования участвующих в реакции веществ;
- по стандартным энтальпиям сгорания участвующих в реакции веществ.

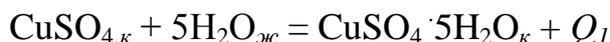
### Определение тепловых эффектов химических реакций

Расчеты тепловых эффектов химических реакций основаны на применении закона *Гесса*. Рассмотрим растворение безводного сульфата меди:



можно представить как сумму двух последовательно протекающих процессов:

1. Образование из  $\text{CuSO}_{4,k}$  и воды кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_k$ :



$$\Delta H_1 = -Q_1$$

2. Растворение кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_k$



$$\Delta H_2 = -Q_2$$

Тогда, согласно закону Гесса, тепловой эффект или энтальпия растворения безводной соли должны численно равняться сумме теплот или энтальпий образования кристаллогидрата и его растворения: .

$$Q = Q_1 + Q_2$$
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Значения теплоты растворения безводной соли  $Q$  и кристаллогидрата  $Q_2$  известны и составляют 66,11 и  $-11,5$  кДж соответственно. Тогда тепловой эффект реакции образования кристаллогидрата может быть рассчитан по формуле:

$$Q_1 = Q - Q_2 = 66,11 \text{ кДж} - (-11,51 \text{ кДж}) = 77,69 \text{ кДж},$$

соответственно энтальпия равна  $\Delta H_1 = -77,69$  кДж.

Реакция образования кристаллогидрата является экзотермической.

### **Классификация процессов**

С точки зрения направленности протекания различают самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Процессы, которые протекают в системе сами собой, без вмешательства со стороны окружающей среды называются *самопроизвольными, естественными или положительными*. Они могут протекать как в изолированных, так и неизолированных системах. Примерами таких процессов могут служить смешение газов, переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, переход вещества из области с более высокой концентрацией в область с меньшей концентрацией, реакции протекающие в гальваническом элементе. Будучи поставленные в определённые условия, эти процессы могут быть использованы для получения энергии.

Процессы, которые не могут совершаться сами собой без затраты энергии извне, называются *несамопроизвольными, неестественными или отрицательными*. Такие процессы неосуществимы в изолированных системах. Примерами таких процессов могут служить переход тепла от

горячего тела к холодному, разделение смеси газов, электролитическое получение металлов. Для осуществления таких процессов необходимо затрачивать энергию.

Различают обратимые и необратимые процессы. *Обратимыми* называются такие процессы, после протекания которых, систему и окружающую среду можно вернуть в первоначальное состояние. При этом в обратном процессе система проходит через те же самые промежуточные состояния, что и при протекании прямого процесса.

### **Второй закон термодинамики. Понятие об энтропии**

Недостаток первого закона термодинамики для определения направления протекания процесса ликвидирует второй закон термодинамики. Как и первый закон термодинамики, он является постулатом. Справедливость его доказывается тем, что все выводы, вытекающие из второго закона, находят подтверждение на практике. Существует несколько формулировок второго закона термодинамики. Все они равноценны друг другу и могут быть выведены логически одна из другой.

Так одна из формулировок гласит: ***никакая совокупность не может сводиться к передаче теплоты от холодного тела к горячему, тогда как передача теплоты от горячего тела к холодному может быть единственным результатом процесса*** (Клаузиус).

Томсон сформулировал второй закон термодинамики следующим образом: ***невозможно построить вечный двигатель второго рода, т.е. невозможно теплоту полностью превратить в работу.***

Всякое утверждение, противоречащее второму закону термодинамики, невозможно.

*Из второго закона термодинамики вытекает, что любая термодинамическая система характеризуется некоторой новой функцией состояния, которую назвали энтропией.*

*Статистический характер второго закона термодинамики*

Основные параметры системы  $P$ ,  $T$  и  $V$  характеризуют средние свойства большого числа молекул (атомов). Поэтому их называют *статистическими величинами*. Эти параметры характеризуют макросостояние системы. Чтобы охарактеризовать микросостояние системы, необходимо задать положение каждой молекулы (атома) в пространстве, направление и скорость её движения. Одно и то же макросостояние может быть представлено несколькими микросостояниями. Число микросостояний, посредством которых может осуществиться данное макросостояние, называют *термодинамической вероятностью*.

Между термодинамической вероятностью и энтропией должна существовать зависимость, которая была установлена Больцманом и выражается уравнением:

$$S = k \cdot \ln W,$$

где  $W$  - термодинамическая вероятность;  $k$  – постоянная Больцмана.

Из закона Больцмана следует, что при абсолютном нуле энтропия чистого кристалла равна нулю. Это наиболее упорядоченная система. Энтропия связана с тепловой характеристикой системы следующим соотношением:

$$\Delta S = \Delta Q / T$$

Произведение  $T\Delta S$  называют связанной энергией.

Для процессов плавления, испарения и других, протекающих при  $T = \text{Const}$  и  $P = \text{Const}$ , изменение энтропии определяется уравнением:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \text{ где } \Delta H \text{ – тепловой эффект процесса.}$$

энтропия зависит от:

- агрегатного состояния вещества. Энтропия увеличивается при переходе от твердого к жидкому и особенно к газообразному состоянию (вода, лед, пар).
- изотопного состава ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ ).
- молекулярной массы одноподобных соединений ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ).
- строения молекулы ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$ ).

- кристаллической структуры (аллотропии) – алмаз, графит.

Для химической реакции изменение энтропии аналогично изменению энтальпии:

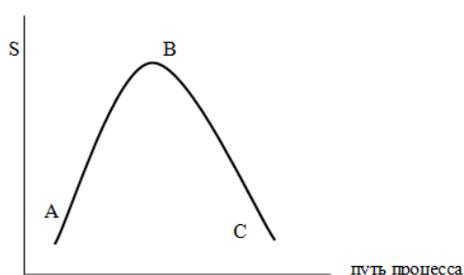
$$\Delta S_{реакции}^o = \sum_j \nu_j \Delta S_{продуктов}^o - \sum_i \nu_i \Delta S_{исх.в-в}^o$$

Значение энтропии позволяет: предусмотреть, какие процессы могут осуществляться самопроизвольно, а какие нет, а также делать выводы о направлении возможных процессов и контролировать их.

Зависимость энтропии от температуры передает третий закон термодинамики или постулат Планка: **энтропия чистого идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю.**

### Характеристические функции

Одной из основных задач химической термодинамики является предсказание направления протекания процесса и определение условий равновесия в системе. Для изолированных систем эта задача решается с помощью функции состояния системы - энтропии (рисунок 2)



- АВ – необратимый самопроизвольный процесс;
- ВС – необратимый несамопроизвольный процесс;
- В – состояние равновесия

Рисунок2 - Изменение энтропии при протекании процесса в изолированной системе.

Реальные процессы жизнедеятельности протекают в неизолированных системах и энтропия непригодна для решения основной задачи химической термодинамики в таких системах. Поэтому возникла необходимость найти такие свойства систем, с помощью которых можно было бы определять направление протекания процесса и установление состояния равновесия в неизолированных системах.

В качестве критерия направления протекания процесса и условий равновесия в системе, находящейся при постоянных объёме и температуре, была избрана функция  $F$ . Эту функцию назвали свободной энергией при постоянном объёме или *свободной энергией Гельмгольца* или просто свободной энергией:

$$U - TS = F$$

В системе, находящейся при  $V = \text{Const}$  и  $T = \text{Const}$ , необратимые (самопроизвольные, неравновесные) процессы протекают с уменьшением энергии Гельмгольца ( $dF < 0$ ). По достижении минимального значения энергии Гельмгольца ( $dF = 0$ ) в системе наступает состояние равновесия.

Энтропия есть мера уменьшения энергии Гельмгольца при увеличении температуры системы, находящейся при постоянном объёме.

Для системы, находящейся при постоянных давлении и температуре, в качестве такого критерия избрали функцию  $G$ , которую назвали свободной энергией для системы при постоянном давлении или *энергией Гиббса*.

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

Энергия Гиббса может служить критерием направления протекания процесса и условием состояния равновесия в системах, для которых  $P = \text{Const}$  и  $T = \text{Const}$ .

Энтропия - есть мера уменьшения энергии Гиббса при увеличении температуры системы, находящейся при постоянном давлении.

### **Применение первого и второго начала термодинамики к живым организмам.**

Живые организмы - это своеобразные тепловые двигатели, получающие теплоту в результате происходящих в нём экзотермических реакций, в которых участвуют биологические макромолекулы. Как любой тепловой двигатель, организм выделяет теплоту и совершает работу. Это возможно лишь при наличии в организме источника тепла. На один из источников «животного тепла» впервые указал в конце 18 века французский химик

Лавуазье, который установил, что сущность дыхания заключается в экзотермической (с выделением энергии) реакции присоединения кислорода воздуха к водороду и углероду, находящимся в молекулах органических веществ. Поэтому жизнь, по образному выражению Лавуазье, представляет собой «замедленное горение».

Майер, немецкий ученый середины 19 века, служивший врагом на корабль, заметил, что при плавании в тропиках цвет венозной крови, которую он видел при кровопусканиях у членов команды, ярче, чем при плавании в холодных морях. Он с удивлением отмечал, что в сильную жару венозная кровь по цвету почти не отличается от артериальной, значит она сильно насыщена кислородом, который был мало израсходован организмом в артериальной системе. Следовательно, предположил Майер, при наличии большого притока тепла извне в жаркую погоду потребление кислорода организмом уменьшается, и внутренние источники тепла работают менее интенсивно. Вывод (в 1842 г.) сделан Майером: Выделяющаяся в процессе окисления внутри живого организма энергия частично превращается в тепло, а частично расходуется на совершение механической работы. т.о. Майер впервые распространил первое начало термодинамики на живой организм, заложил основы биоэнергетики.

Дальнейшие работы Г. Гемгольца (1847) и Д. Джоуля (1850) и обобщение результатов их исследований позволили сформулировать закон сохранения и превращения энергии.

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ**

1. Понятия: термодинамическая система, изолированная, закрытая, открытая системы. Состояние системы, термодинамические параметры, экстенсивные и интенсивные свойства. Функция состояния.
2. Внутренняя энергия, теплота, работа. Формулировки и математическое выражение первого закона термодинамики.

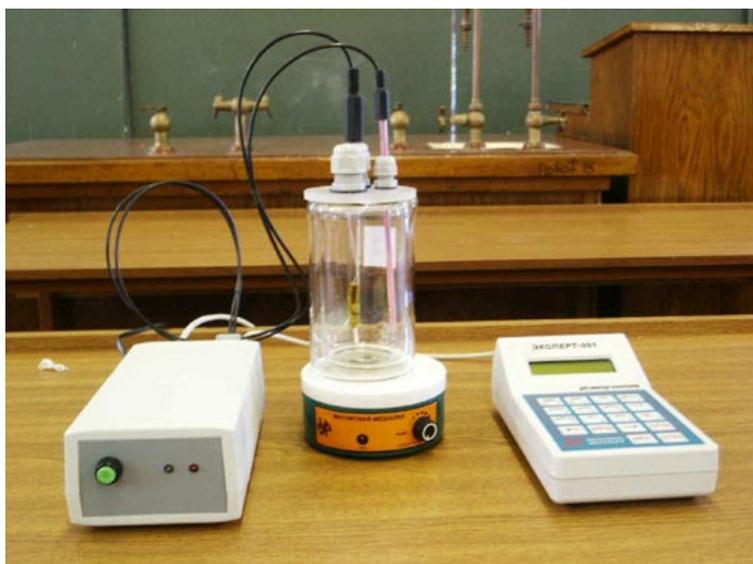
3. Вычисление теплоты и работы в различных процессах. Взаимосвязь изобарного и изохорного тепловых эффектов.
4. Закон Гесса, его термодинамическое обоснование. Стандартный тепловой эффект химической реакции, стандартная теплота образования и сгорания химического соединения. Расчет теплового эффекта химической реакции по стандартным теплотам образования и сгорания.
5. Теплоемкость истинная и средняя. Связь теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме.
6. Закон Кирхгофа, исследование и интегрирование уравнения Кирхгофа. Применение уравнения Кирхгофа для расчета тепловых эффектов химических реакций при различных температурах.
7. Постоянная калориметра. Определение тепловых эффектов. Теплота образования кристаллогидратов и ее измерение.
8. Второй закон термодинамики и направление процесса.
9. Энтропия и термодинамическая вероятность.
10. Изменение энтропии в различных процессах.
11. Термодинамические потенциалы.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

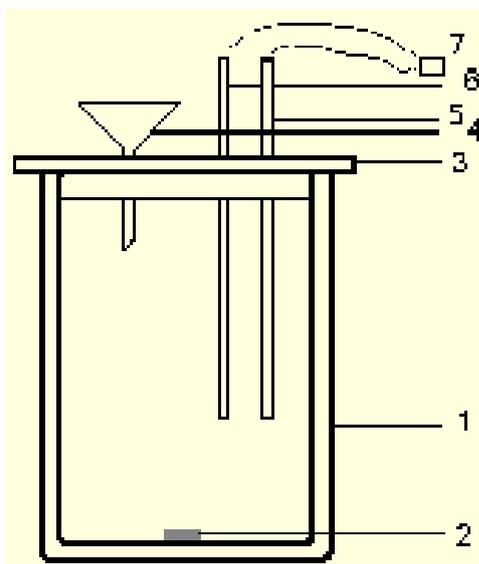
### **Описание калориметрической установки и методики работ**

Экспериментально тепловые эффекты химических реакций определяют в специальных приборах - **калориметрах**. Используемая в настоящей работе калориметрическая установка представлена на рис 3.

Она состоит из калориметрического стакана (схематическое изображение калориметрического стакана приведено на рис. 4) объемом 400 мл (1), сделанного по типу сосуда *Дьюара*, в который помещен сердечник магнитной мешалки (2).



*Рис.3 Общий вид калориметрической установки*



*Рис.4 Схематическое изображение калориметрического стакана*

Стакан закрывается пластмассовой крышкой (3), имеющей три отверстия: одно - для небольшой воронки (4), второе - для помещения датчика температуры (5), позволяющего регистрировать температуру с точностью до сотых долей градуса, и третье - для нагревателя (6), имеющего точно известное электросопротивление. Отверстия в крышке снабжены зажимами, позволяющими надежно закреплять на необходимой высоте нагреватель и датчик температуры. Высота крепления последних

подбирается так, чтобы сердечник магнитной мешалки не задевал за них при работе.

Кроме того, в состав калориметрической установки входит магнитная мешалка, блок питания нагревателя и магнитной мешалки, измерительный преобразователь ЭКСПЕРТ-001-3. Калориметрическая установка может работать в ручном режиме или с компьютером. При работе в ручном режиме значения температуры выдаются на дисплей измерительного преобразователя ЭКСПЕРТ-001-3, записываются и обрабатываются пользователем самостоятельно. На основании температурных измерений строится график в координатах время - температура, °С.

Если калориметрическая установка работает с компьютером, то сбор данных и построение графика осуществляется автоматически. Примерные графики изменения температуры для экзотермических и эндотермических процессов представлены на рис. 5 и 6.

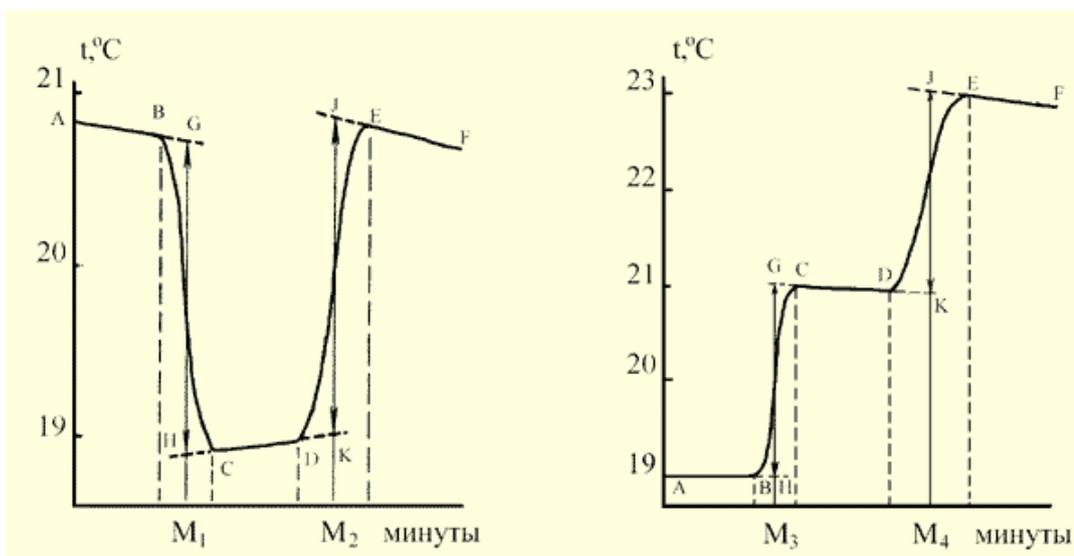


Рис. 5 Измерение температуры для эндотермических процессов

Рис. 6 Изменение температуры для экзотермических процессов

Каждый калориметрический опыт начинают с определения температурного хода калориметрической системы, для чего в течение нескольких *мин* измеряют  $T$  установки (участок АВ на рис5).

Участок  $BC$  на графиках соответствует собственно реакции: эндотермической на рис. и экзотермической на рис. В результате реакции наблюдается значительное изменение температуры калориметра ( $\Delta T_1$ ). Окончание реакции регистрируется после того, как изменение температуры в калориметре перестанет расти или уменьшаться и её изменение прекратится или станет медленным и равномерным (участок  $CD$ ).

Наличие небольшого наклона на графике температурной зависимости в начальном ( $AB$ ) и конечном ( $CD$ ) периодах, свидетельствует о том, что во время опыта имеет место некоторый теплообмен калориметра с окружающей средой. В расчетах теплообмен учитывается следующим образом. Прямая  $AB$  экстраполируется вправо, а прямая  $CD$  влево. Интервал времени от  $B$  до  $C$  делится пополам и через эту точку проводится перпендикуляр к оси абсцисс до пересечения его с экстраполированными участками прямых  $AB$  и  $CD$  (точки  $H, G$ ). Величина отрезка  $HG$  соответствует изменению температуры калориметрической системы  $\Delta T_1$ , связанному непосредственно с реакцией.

Тепловой эффект химической реакции может быть рассчитан по формуле

$$Q = K\Delta T_1$$

где  $K$  - тепловое значение калориметра, количество теплоты, которое необходимо для нагревания калориметра с его содержимым на  $1^\circ$ . Оно определяется экспериментально, вслед за выполнением основной части работы. Для этого, с помощью электрического нагревателя, включенного на заданное время  $\Delta t$ , калориметрической системе сообщается точно известное количество теплоты  $q_{эл}$  и измеряется соответствующее ему изменение температуры  $\Delta T_2$  (участок  $DE$  графиков). Заключительный участок кривой  $EF$  на графике регистрируется после отключения калориметра от сети.

Количество тепловой энергии  $q_{эл}$ , сообщенное калориметрической системе при нагреве, вычисляется по формуле *Джоуля*:

$$q_{эл} = (U^2 \Delta t) / R$$

где  $U$  - напряжение постоянного тока, подаваемого на нагреватель, В;  
 $r$  - электрическое сопротивление нагревателя, Ом;  $Dt$  - время нагрева калориметра, с.

Тепловое значение калориметра:

$$K = q_{эл}/\Delta T_2$$

Подставив значение  $K$  в формулу  $Q = K\Delta T_1$ , получаем значение теплового эффекта реакции.

Измеренный тепловой эффект следует отнести к 1 моль вещества, для чего необходимо разделить его на число молей ( $n$ ) того из участников реакции, который находится в недостатке, тогда:

$$\bar{Q} = \frac{q_{эл}\Delta T_1}{\Delta T_2 n}$$

## **Работа 1. Определение парциальной мольной энтальпии образования кристаллогидрата из безводной соли**

Теплотой образования кристаллогидратов  $\Delta H^\circ_r$  называется количество тепла, которое выделяется при образовании 1 моль твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего числа молей воды. Теплоту образования кристаллогидратов обычно не определяют непосредственно в опыте. Эту величину находят расчетным путем, основываясь на законе Гесса и калориметрических данных по теплотам растворения безводной соли и кристаллогидрата в больших количествах воды.

### ***Цель работы***

Получить практические навыки экспериментальной работы с простейшими калориметрическими приборами. Определение теплоты растворения безводных солей и их кристаллогидратов, расчёт теплоты образования кристаллогидрата по закону Гесса. Оценка достоверности полученных результатов.

### ***Реактивы***

Дистиллированная вода, безводные соли и их кристаллогидраты по указанию преподавателя

### ***Оборудование***

Калориметрическая установка, технические весы, мерные колбы на 100 и 50 мл, мерный цилиндр на 20 мл.

### ***Порядок выполнения эксперимента***

***(Внимание!!!)*** Перед началом выполнения экспериментов студент обязан внимательно ознакомиться с методикой выполнения эксперимента и подробно рассказать преподавателю усвоенный материал и порядок выполнения опытов. Только получив разрешение преподавателя, студент может приступить к работе).

**Опыт 1.** Определение теплоты растворения кристаллогидрата соли Начинаящим рекомендуется работать вдвоем. Один студент следит за показаниями температуры и времени на дисплее измерительного преобразователя и диктует эти данные второму студенту, который заносит данные в таблицу 1 в рабочем журнале.)

Взвесьте с точностью до сотых 15 г кристаллогидрата. В калориметрический стакан с помощью мерной колбы налейте 150 мл дистиллированной воды, температура которой должна быть близка к комнатной. Оставьте небольшое количество воды (~ 10 мл) в колбе.

Опустите в калориметрический стакан сердечник магнитной мешалки и включите в розетку 220В блок питания. Нажмите кнопку включения на блоке питания.

Вращая ручку включения магнитной мешалки, добейтесь оптимальной скорости вращения сердечника магнитной мешалки.

Записывайте в рабочий журнал в таблицу 1 показания температуры через каждые 30 с. в течение пяти минут. Если измерения показывают, что в течение 5 мин температурные изменения достаточно равномерны и невелики, начинайте эксперимент.

В определенный момент времени, отметив его в рабочем журнале, высыпьте в калориметрический стакан через сухую воронку приготовленную навеску кристаллогидрата соли. Оставшейся в мерной колбе водой смойте остатки соли с воронки.

Таблица 1

Время измерений, с	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Температура измерений, °C										

В процессе растворения соли происходит быстрое изменение температуры, поэтому, пока наблюдается рост температуры, фиксируйте значения температуры через возможно малые промежутки времени (каждые 5-10 с). После того, как растворение соли закончится, изменение температуры замедлится и температурный ход снова станет равномерным (участок CD на рис. или), продолжайте измерения температуры через 30 с еще в течение 5 мин.

Определите тепловое значение калориметрической установки. Записывайте данные измерений температуры в рабочий журнал в таблицу 1 через каждые 30 с.

Результаты температурных измерений представьте в виде графика. На оси абсцисс нанесите время в секундах, а на оси ординат - показания температуры.

*Вопросы и задания:*

- 1. Определите по графику изменение температуры в результате реакции растворения кристаллогидрата*
- 2. Определите по графику изменение температуры калориметрической установки в результате нагрева*
- 3. Рассчитайте постоянную (тепловое значение) калориметра*

4. *Определите тепловой эффект реакции растворения кристаллогидрата.*

5. *Определите энтальпию реакции растворения кристаллогидрата*

### **Опыт 2. Определение теплоты растворения безводной соли**

Взвесьте с точностью до 0,01г ~ 9 г безводной соли, предварительно прокаленной при температуре 400°C в течение 3 ч.

Затем проведите опыт по определению теплоты растворения безводной соли CuSO<sub>4</sub>. Опыт выполняется так же, как и опыт 1. Результаты температурных измерений представьте в виде графика.

#### *Вопросы и задания:*

1. Определите по графику изменение температуры в результате реакции растворения безводной соли

2. Определите по графику изменение температуры калориметрической установки в результате нагрева

3. Рассчитайте тепловое значение калориметра

4. Определите тепловой эффект реакции растворения безводной соли

5. Определите энтальпию реакции растворения безводной соли

#### ***Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы:***

1. Графики изменения температуры при растворении кристаллогидрата и безводной соли

2. Расчеты теплот и энтальпий растворения кристаллогидрата и безводной соли

3. Расчет теплоты и энтальпии образования кристаллогидрата из безводной соли по результатам эксперимента.

4. Расчет энтальпии образования кристаллогидрата из безводной соли по табличным термодинамическим данным.

5. Расчет абсолютных и относительных ошибок определения энтальпий:

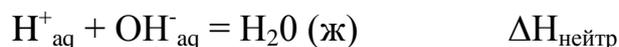
1. растворения кристаллогидрата

2. растворения безводной соли

3. энтальпии образования кристаллогидрата из безводной и  $n$  моль воды.

## **Работа 2. Определение теплоты реакции нейтрализации**

Теплотой нейтрализации называется количество тепла, которое выделяется при взаимодействии 1 моль-экв сильной кислоты с 1 моль-экв сильного основания. Процесс нейтрализации в ионной форме можно записать уравнением:



Из уравнения следует, что при нейтрализации любой сильной кислоты сильным основанием должен наблюдаться постоянный тепловой эффект, который в разбавленных растворах при 298 К равен  $\Delta H_{\text{нейтр}} = -55,9 \text{ кДж/моль}$ .

Нейтрализация слабой кислоты сильным основанием (или сильной кислоты слабым основанием) сопровождается одновременной диссоциацией слабого электролита с тепловым эффектом  $\Delta H_{\text{дисс}}$ . Тепловой эффект складывается из эндотермического эффекта диссоциации и экзотермического эффекта гидратации ионов, поэтому теплота нейтрализации в этом случае может отличаться от приведенной выше, например:



### ***Цель работы***

Экспериментально определить теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и слабой кислоты сильным основанием. Оценить достоверность полученных результатов.

### ***Реактивы***

Дистиллированная вода, 0,4 М HCl, 0,4 М CH<sub>3</sub>COOH, 6 М KOH.

## ***Оборудование***

Калориметрическая установка, мерные колбы на 100 и 50 мл, мерный цилиндр на 20 мл

## ***Порядок выполнения эксперимента***

**Опыт 3** Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты и сильного основания следует проводить в калориметрической установке, которая была описана выше.

С помощью мерной колбы налейте в калориметрический стакан 150 *мл* 0,4*М* раствора соляной кислоты. Оставшиеся в колбе следы соляной кислоты смойте в калориметр небольшим количеством дистиллированной воды. В мерный цилиндр налейте 12 *мл* 6 *М* раствора КОН.

Опустите в калориметрический стакан сердечник магнитной мешалки, включите блок питания установки и, вращая ручку регулировки вращения магнитной мешалки, добейтесь оптимальной скорости ее вращения.

Выберите время работы электрического нагревателя, так как это описано в опыте 1.

Определите тепловой ход калориметрической установки (участок АВ на рис. 8), записывая в таблицу 1 показания температуры через каждые 30 *с* течение 5 *мин*.

Влейте через воронку в калориметрический стакан 12 *мл* 6 *М* раствора КОН и с этого момента записывайте изменение температуры в калориметрической системе через возможно малые интервалы времени (5-10 *с*). После того, как температура стабилизируется, в течение 5 *мин* фиксируйте изменение температуры через каждые 30 *с*.

Определите тепловое значение калориметрической установки как это описано в опыте 1.

Постройте график зависимости температуры калориметрической системы в зависимости от времени или распечатайте его на компьютере.

Вопросы и задания:

1. *Определите по графику изменение температуры в результате реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием*
2. *Определите по графику изменение температуры калориметрической установки в результате нагрева*
3. *Рассчитайте тепловое значение калориметра*
4. *Определите тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.*
5. *Определите энтальпию реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.*

**Опыт 4. Определение теплоты нейтрализации слабой кислоты сильным основанием**

Работу проводите так же, как и в опыте 3, только для реакции нейтрализации возьмите 150 мл 0,4 М раствора уксусной кислоты.

Вопросы и задания:

1. *Определите по графику изменение температуры в результате реакции нейтрализации слабой кислоты сильным основанием*
2. *Определите по графику изменение температуры калориметрической установки в результате нагрева*
3. *Рассчитайте тепловое значение калориметра.*
4. *Определите тепловой эффект реакции нейтрализации слабой кислоты сильным основанием.*
5. *Определите энтальпию реакции нейтрализации слабой кислоты сильным основанием.*
6. *Рассчитайте энтальпию реакции диссоциации уксусной кислоты, используя данные опытов 3 и 4.*

***Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:***

1. Графики изменения температуры реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и слабой кислоты сильным основанием.

2. Расчеты теплоты и энтальпии реакций нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и слабой кислоты сильным основанием.

3. Расчет энтальпии диссоциации уксусной кислоты по результатам эксперимента.

4. Расчет энтальпии диссоциации уксусной кислоты по табличным термодинамическим данным.

5. Расчет абсолютных и относительных ошибок определения энтальпий:

- *нейтрализации сильной кислоты сильным основанием;*
- *слабой кислоты сильным основанием.*
- *диссоциации уксусной кислоты*

### Лабораторная работа №3

#### Определение теплоты растворения хлорида аммония

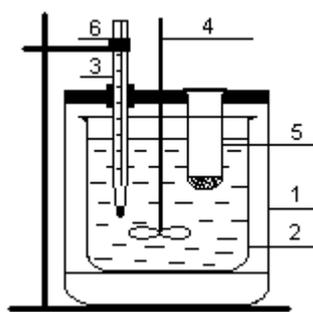
**Цель работы:** определить теплоту растворения хлорида аммония калориметрическим методом.

#### Оборудование и материалы

1. Мерный цилиндр ёмкостью 500 мл.
2. Технические весы.
3. Калориметрическая установка.
4. Термометр.
5. Набор пробирок.
6. Хлорид калия.
7. Хлорид аммония.

#### Методика выполнения работы

Выполнение работы начинается с определения постоянной калориметрической системы. Для этого на технических весах взвешивают 10 г соли KCl и пересыпают навеску в чистую сухую пробирку. Затем мерным цилиндром отмеряют 500 мл дистиллированной воды, переливают ее в фарфоровый стакан, который устанавливают в калориметр. Калориметр закрывают крышкой. Через отверстия в крышке опускают в стакан термометр, закрытую пробкой пробирку с солью KCl и мешалку, как показано на рисунке 1. Необходимо проверить, чтобы термометр не упирался в дно стакана, а мешалка во время работы не задевала термометр во избежание его поломки.



**Рис. 7 – Устройство калориметрической установки**

**1 – калориметр; 2 – внутренний стакан; 3 – термометр;  
4 – мешалка; 5 – пробирка с веществом; 6 – резиновая прокладка.**

По окончании подготовительных операций начинают перемешивать воду и через каждую минуту записывают показания термометра Бекмана. Это, так называемый, *предварительный период*, продолжающийся не менее 5 минут. За это время устанавливается равномерный ход температуры, т.е. когда за каждую минуту изменение температуры становится одинаковыми. По истечении 5 минут равномерного изменения температуры пробирку с солью вынимают из калориметра и через отверстие в крышке высыпают из нее соль в воду, не прекращая перемешивания (пустую пробирку опять опускают в стакан). С этого момента начинается *главный период* опыта. Смешивать исследуемые вещества следует быстро. Во время главного

периода продолжают регистрацию температуры. После окончания растворения соли устанавливается равномерный ход температуры, как и в предварительном периоде (*заключительный период*). Изменение температуры необходимо фиксировать еще в течение 5 минут. Затем мешалку выключают, извлекают ее из калориметра. Убирают из калориметра также пустую пробирку и термометр. Выливают раствор из фарфорового стакана и ополаскивают стакан дистиллированной водой.

Результаты измерения температуры заносят в таблицу 2.

**Таблица 2** Изменение температуры при растворении соли KCl

Показания термометра Бекмана	Время, мин
1	2

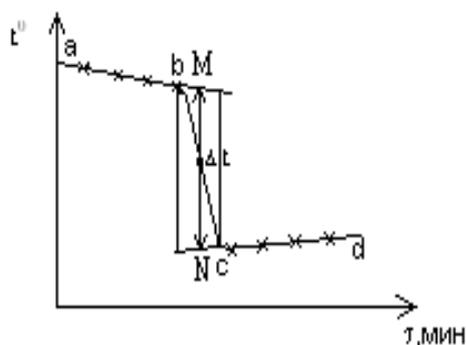
Изменение температуры при растворении соли  $\Delta t$  определяют графически. Для этого на миллиметровую бумагу наносят наблюдаемые значения температуры в координатах температура-время. Если опыт проведен тщательно, то изменение температуры до начала растворения соли и после него изображается прямыми линиями.

В предварительном периоде (т.е. до начала растворения) температура может либо повышаться, либо понижаться. Сравнительно редко она остается постоянной. Процесс растворения соли KCl идет с понижением температуры.

Поэтому в заключительном периоде температура будет увеличиваться. В редких случаях и в заключительном периоде температура калориметра остается постоянной.

Для определения  $\Delta t$  на графике выделяют главный период (за начало главного периода принимают начало растворения соли, после которого начинается резкое падение температуры, а за конец главного периода принимают ту точку, которая первой ложится на прямую, проходящую через

все точки заключительного периода). Зону времени главного периода делят пополам. Из полученной точки восстанавливают перпендикуляр и к этому перпендикуляру экстраполируют (продолжают) прямые предварительного (ab) и заключительного (cd) периодов. Отрезок перпендикуляра между двумя точками пересечения его с экстраполированными прямыми MN, выраженный в градусах, дает искомое изменение температуры.



**Рис. 8. Определение  $\Delta t_{KCl}$**

На основании данных, полученных в результате опыта, можно рассчитать теплоемкость калориметрической системы (постоянную калориметра), исходя из уравнения:

$$Q_{KCl} = (m_1c_1 + m_2c_2 + m_3c_3 + m_4c_4)(t_2 - t_1), \quad (1)$$

где  $Q_{KCl}$ — тепловой эффект растворения соли, Дж;

$m_1$ — масса воды, г;

$c_1$ — теплоемкость воды = 4,18 Дж/г·К;

$m_2$ — масса стакана;

$c_2$  — теплоемкость стакана;

$m_3$ — масса термометра;

$c_3$  — теплоемкость термометра;

$m_4$ — масса мешалки;

$c_4$ — теплоемкость мешалки.

Обозначим

$$(m_2c_2 + m_3c_3 + m_4c_4) = K. \quad (2)$$

Отсюда

$$Q_{KCl} = (m_1c_1 + K)\Delta t, \quad (3)$$

$$K = (Q/\Delta t) - m_1c_1, \quad (4)$$

где  $K$  – постоянная калориметра, Дж/К.

Для вычисления  $K$  необходимо знать тепловой эффект растворения соли KCl. По справочным данным удельная теплота растворения KCl в воде при  $20^\circ\text{C}$   $q = 256,9$  Дж/г.

Температурный коэффициент удельной теплоты растворения KCl вблизи  $20^\circ\text{C}$  равен  $-3,89$  Дж/г, т.е.

$$q = 256,9 - 3,89(20 - t), \quad (5)$$

где  $q$  - удельная теплота растворения KCl, зависящая от температуры  $t$ .

Рассчитав удельную теплоту растворения KCl при температуре опыта (измеряют температуру воды в фарфоровом стакане до начала эксперимента), находят количество теплоты, выделившейся при растворении 10 г соли:

$$Q_{KCl} = q \cdot m, \quad (6)$$

где  $m$  – масса соли KCl.

Постоянную калориметра рассчитывают по уравнению (4). Массу воды принимают равной 500 г, т.к. плотность воды равна 1 г/мл.

Для определения теплоты растворения соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  проводят опыт по вышеописанной методике. Полученные данные заносят в табл. 3, строят график в координатах температура-время и определяют  $\Delta t$  при растворении хлорида аммония.

**Таблица 3** Изменение температуры при растворении соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Показания термометра Бекмана	Время, мин
1	2

Теплоту растворения соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  рассчитывают по уравнению (7):

$$Q_{NH_4Cl} = (m_1c_1 + K)\Delta t_{NH_4Cl}. \quad (7)$$

Полученную величину теплоты растворения пересчитывают на тепловой эффект растворения 1 моль соли (интегральная теплота растворения):

$$\Delta H_{NH_4Cl} = Q_{NH_4Cl} \cdot M/m, \quad (8)$$

где  $M$  – молярная масса  $NH_4Cl$ , г/моль;  $m$  – масса растворенной соли, г.

Далее рассчитывают моляльность полученного раствора  $NH_4Cl$ , т.е. число моль соли в 1 кг воды и находят в табл. 4 истинное значение интегральной теплоты растворения хлорида аммония при соответствующем значении моляльности.

Таблица 4 Интегральная теплота растворения  $NH_4Cl$  в воде при 25°C

$m$ , моли соли на 1 кг воды	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0
$\Delta H$ , кДж/моль	15.10	15.19	15.23	15.27	15.27	15.31

Рассчитывают относительную ошибку определения теплоты растворения, сравнивая полученное значение  $\Delta H_{NH_4Cl}$  и табличное:

$$\Delta_{\%} = \frac{|\Delta H_{табл} - \Delta H_{опыт}|}{\Delta H_{табл}} \cdot 100\%. \quad (9)$$

В выводе указываются найденные значения постоянной калориметрической системы, интегральной теплоты растворения хлорида аммония и ошибки определения.

## ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

Химическая термодинамика - это отрасль науки, изучающая:

А: Превращения различных видов энергии в форме теплоты и работы.

В: Способы перехода теплоты от одного тела к другому;

С: Взаимные превращения различных видов энергии;

Д: Взаимные превращения теплоты и работы;

Химическая термодинамика изучает:

А: Тепловые эффекты, направления и равновесия химических процессов.

В: Механизмы протекания реакций;

С: Скорость химических реакций и равновесия;

Химическая термодинамика базируется:

А: На трех основных законах (началах);

В: На различных законах и уравнениях физики;

С: На двух основных законах (началах);

Д: На пяти основных законах (началах).

Термодинамическая система - это:

А: Совокупность материальных объектов, отделенных от окружающей среды.

В: Определенная последовательность соединения составных частей;

С: Устройство, позволяющее превращать теплоту в работу;

Д: Совокупность материальных и нематериальных объектов;

Е: Совокупность материальных объектов и окружающей среды;

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой термодинамические системы делятся на:

А: Изолированные, открытые и закрытые.

В: Одно-, двух-, трехкомпонентные;

С: Гомогенные и гетерогенные;

Д: Экзогенные и эндогенные;

Е: Равновесные и неравновесные;

Изолированная система - это:

A: Система, не обменивающаяся ни веществом, ни энергией с окружающей средой;

B: Система, отделенная от окружающей среды;

C: Система, не обменивающаяся веществом с окружающей средой;

D: Система, не обменивающаяся теплотой с окружающей средой.

Закрытая система - это:

A: Система, обменивающаяся с окружающей средой лишь энергией.

B: Система - изолированная от окружающей среды;

C: Система, не обменивающаяся ни теплотой, ни работой с окружающей средой;

D: Система, не обменивающаяся энергией и веществом с окружающей средой;

Открытая система - это:

A: Система, обменивающаяся с окружающей средой и массой и энергией;

B: Система, в которой протекают обменные реакции с окружающей средой;

C: Система, обменивающаяся с окружающей средой веществом;

D: Система, к которой открыт доступ со стороны окружающей среды.

## ЗАДАЧИ

Вычислить тепловой эффект реакции при 298 К: 1) при  $P=\text{const}$ ; 2) при  $V=\text{const}$ . Тепловой эффект образования веществ при стандартных условиях найти по справочнику (Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. С. 72).

№	Реакции	№	Реакции
1	$2\text{H}_2+\text{CO}=\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$	14	$\text{SO}_2+\text{Cl}_2=\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$
2	$4\text{HCl}+\text{O}_2=2\text{H}_2\text{O}+2\text{Cl}_2$	15	$\text{CO}+3\text{H}_2=\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
3	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв})=\text{NH}_3+\text{HCl}$	16	$2\text{CO}+\text{SO}_2=\text{S}(\text{ромб})+2\text{CO}_2$
4	$2\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}(\text{ж})=4\text{NH}_3+3\text{O}_2$	17	$\text{CO}+\text{Cl}_2=\text{COCl}_2(\text{г})$

5	$4\text{NO}+6\text{H}_2\text{O}(\text{ж})=4\text{NH}_3+5\text{O}_2$	18	$\text{CO}_2+\text{H}_2=\text{CO}+\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
6	$2\text{NO}_2=2\text{NO}+\text{O}_2$	19	$\text{CO}_2+4\text{H}_2=\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
7	$\text{N}_2\text{O}_4=2\text{NO}_2$	20	$2\text{CO}_2=2\text{CO}+\text{O}_2$
8	$\text{Mg}(\text{OH})_2=\text{MgO}+\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	21	$\text{CH}_4+\text{CO}_2=2\text{CO}+2\text{H}_2$
9	$\text{CaCO}_3=\text{CaO}+\text{CO}_2$	22	$\text{C}_2\text{H}_6=\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_2$
10	$\text{Ca}(\text{OH})_2=\text{CaO}+\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})=\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
11	$\text{S}(\text{ромб})+2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})=\text{SO}_2+2\text{H}_2$	24	$2\text{CO}+\text{SO}_2=\text{S}(\text{ромб})+2\text{CO}_2$
12	$\text{S}(\text{ромб})+2\text{CO}_2=\text{SO}_2+2\text{CO}$	25	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{г})+\text{H}_2=\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$
13	$2\text{SO}_2+\text{O}_2=2\text{SO}_3(\text{г})$	26	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})+3\text{H}_2=\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{ж})$

### ***Расчетные формулы***

Согласно следствию из закона Гесса тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ

$$\Delta H^0 = \sum v_{np} \Delta H_{np}^f - \sum v_{исх} \Delta H_{исх}^f.$$

Тепловой эффект реакции при  $V = const$  равен

$$Q_V = \Delta U,$$

а при  $P = const$

$$Q_P = \Delta H.$$

Связь тепловых эффектов при постоянном давлении и объеме выражается соотношением

$$Q_P - Q_V = \Delta \nu RT,$$

где  $\Delta \nu$  – изменение числа моль газообразных участников реакции.

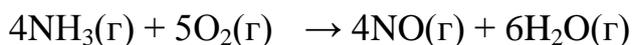
2. Вычислить тепловой эффект образования вещества А из простых веществ, если известна его теплота сгорания при 298 К и стандартном давлении (Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. С.45, 72). Сгорание происходит до  $\text{CO}_2(\text{г})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ ,  $\text{N}_2$ .

№	Вещество А	Формула	Состояние
27	Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	ж
28	Формальдегид	$CH_2O$	г
29	Щавелевая кислота	$C_2H_2O_4$	кр
30	Пентан	$C_5H_{12}$	г
31	Диметиламин	$C_2H_7N$	ж
32	Ацетон	$C_3H_6O$	ж
33	Циклогексан	$C_6H_{12}$	ж
34	Изопропиловый спирт	$C_3H_8O$	ж
35	Пропиловый спирт	$C_3H_8O$	ж
36	Глицерин	$C_3H_8O_3$	ж
37	Толуол	$C_7H_8$	ж
38	Бутиловый спирт	$C_4H_{10}O$	ж
39	Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	тв
40	Диэтиловый эфир	$C_4H_{10}O$	ж
41	Пиридин	$C_5H_5N$	ж
42	Амиловый спирт	$C_5H_{12}O$	ж
43	Октан	$C_8H_{18}$	ж
44	Нитробензол	$C_6H_5O_2N$	ж
45	Фенол	$C_6H_6O$	тв
46	Гидрохинон	$C_6H_6O_2$	тв
47	Анилин	$C_6H_7N$	ж
48	Сахароза	$C_{12}H_{22}O_{11}$	тв
49	Бензойная кислота	$C_7H_6O_2$	тв
50	Бензиловый спирт	$C_7H_8O$	ж
51	Этиленоксид	$C_2H_4O$	г

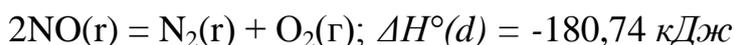
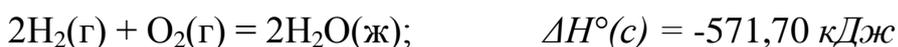
### ЭТАЛОНЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

#### 1. Комбинирование термохимических уравнений реакций

Рассчитать стандартную энтальпию реакции окисления аммиака при 298 К



если известны стандартные энтальпии следующих реакций:



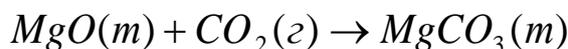
### **Решение**

Реакцию окисления аммиака можно мысленно представить как совокупность следующих превращений. Аммиак разлагается на простые вещества - азот и водород, которые затем окисляются кислородом до оксида азота (II) и воды, соответственно. Вода превращается в пар. Комбинируя реакции, для которых известны их стандартные энтальпии, таким образом, чтобы в результате их сложения получилась искомая реакция, получим

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ &= -2\Delta H^\circ(b) - 2\Delta H^\circ(d) + 3\Delta H^\circ(c) - 6\Delta H^\circ(a) = \\ &= -2(-92,38) + 2(-180,74) + 3(-571,70) - 6(-44,02) = -904,74 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

## 2. С помощью стандартных энтальпий образования участвующих в превращении веществ

Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции



воспользовавшись стандартными энтальпиями образования участников реакции:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MgO}, m) = -601,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2, z) = -393,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MgCO}_3, m) = -1096,2 \text{ кДж/моль}$$

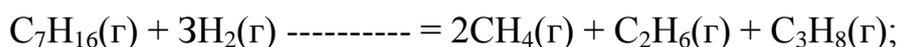
### **Решение**

Согласно уравнению (14),

$$\Delta_r H^\circ_{298} = (-1096,2) - (-601,2 - 393,5) = -101,5 \text{ кДж}$$

3. С помощью стандартных энтальпий сгорания участвующих в реакции веществ (для негорючих веществ теплота сгорания равна нулю).

Определить стандартную теплоту реакции гидронолизан-гептана, используя стандартные теплоты сгорания участников реакции:



$$\Delta_c H^\circ_{298}, \quad -4953 \quad -285,3 \quad -890 \quad -1560 \quad -2220$$

кДж/моль

### **Решение**

Согласно уравнению (15),

$$\Delta_r H^\circ_{298} = (-4853 - 3 \cdot 286) - (-2 \cdot 890 - 1560 - 2220) = -151 \text{ кДж}$$

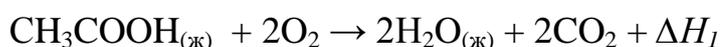
### **Пример решения**

Вычислить тепловой эффект образования уксусной кислоты из простых веществ, если известна ее теплота сгорания при 298 К и стандартном давлении.

Запишем уравнение химической реакции получения уксусной кислоты из простых веществ, обозначив тепловой эффект данной реакции через  $\Delta H_x$



Уравнение реакции сгорания уксусной кислоты может быть представлено в виде:



Тепловой эффект данной реакции можно рассчитать из следствия закона Гесса:

$$\Delta H_1 = 2\Delta H^f_{H_2O} + 2\Delta H^f_{CO_2} - \Delta H^f_{CH_3COOH} - \Delta H^f_{O_2}.$$

Теплота образования простых веществ равна нулю, т.е.  $\Delta H^f_{O_2} = 0$ , а теплота образования уксусной кислоты равна искомой величине:

$$\Delta H^f_{CH_3COOH} = \Delta H_x.$$

Теплоту сгорания уксусной кислоты находим из справочника:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{сгор}}.$$

Таким образом

$$\Delta H_x = 2\Delta H^f_{H_2O} + 2\Delta H^f_{CO_2} - \Delta H_{\text{сгор}}.$$

## Задача 2

Рассчитать  $\Delta S$  реакции  $2 SO_2 + O_2 = 2 SO_3$  при стандартных условиях.

Можно ли сделать вывод о возможности окисления  $SO_2$  кислородом в этих условиях?

### Решение

$$\Delta S_{\text{реак}} = \sum n_i S_{\text{кон}}^o - \sum n_i S_{\text{нач}}^o = 2S_{SO_3}^o - 2S_{SO_2}^o - S_{O_2}^o$$

Значения абсолютных значений энтропии берем из справочника

$$S_{SO_3}^o = 256,69 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$S_{SO_2}^o = 248,07 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; \quad S_{O_2}^o = 205,04 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta S_{\text{реак}} = 2 \cdot 256,69 - 2 \cdot 248,07 - 205,04 = -187,8 \text{ Дж/К}$$

Полученное значение нельзя использовать для определения возможности процесса, так как реакция идет при стандартных условиях, то есть при  $P$  и  $T = \text{const}$ , а не в изолированной системе.

При  $P$  и  $T = \text{const}$  следует рассчитать значение  $\Delta G_{\text{реак}}^o$ .

$$\Delta G_{\text{реак}}^o = \sum n_i \Delta G_{\text{кон.}}^o - \sum n_i \Delta G_{\text{исх}}^o = 2 \cdot (-371,17) - 2 \cdot (300,21) = -141,9 \text{ кДж}$$

Поскольку изменение энергии Гиббса меньше нуля, следовательно, реакция в прямом направлении пойдет.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия. В 2 кн. / Под ред. К. С. Краснова: -3-е изд., испр. -- М.: Высш. школа, 2001.
2. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – 4-е изд., испр. - М.: Высш. школа, 2001. – 527с.
3. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990.
4. Калібабчук В.О., Грищенко Л.І., Галинська В.І. Медична хімія. – К.: Інтермед, 2006.
5. Красовский И.В., Вайль Е.И., Безуглий В.Д. Физическая и коллоидная химия. – К.: Вища школа, 1983.
6. Ленский А.С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию. – М.: Высшая школа, 1989.
7. Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П. Медична хімія. – Вінниця: Світ, 2006.
8. Мороз А.С., Ковальова А.Г., Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Світ, 1994.
9. Миронович Л.М., Мардашко О.О. Медична хімія. – К.: Каравела, 2007.
10. Физическая и коллоидная химия. Под ред. проф. Кабачного В.И. – Харьков: Изд-во НФАУ, 2001.
11. Физическая химия. Под ред. Краснова К.С. – М.: Высшая школа, 1982.
12. Филиппов Ю.В., Попович М.П. Физическая химия. – М.: Моск. уи-т, 1980.
13. Садовнича Л.П. Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я. Биофизическая химия. – К.: Вища школа, 1986.