

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
« М И С и С »
НОВОТРОИЦКИЙ ФИЛИАЛ



Е.В.Нефёдова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1. Химическая термодинамика

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

**Министерство образования и науки российской федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Новотроицкий филиал**

Кафедра математики и естествознания

Е.В. Нефедова

**Физическая химия
часть 1. Химическая термодинамика**

Лабораторный практикум

Новотроицк, 2012г

УДК 541.1
ББК 24.5
Неф - 58

Рецензенты:

*Заведующая Центральной химической лабораторией
Центральной лаборатории комбината ОАО «Уральская Сталь»
И.Ю. Чикова*

*Доцент кафедры металлургических технологий
НФ НИТУ «МИСиС», к.т.н.
Е.В. Братковский*

Нефедова Е.В.

Физическая химия. Часть 1. Химическая термодинамика: Лабораторный практикум. –
Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос.техн.ун-та, 2012. – 35с.

ISBN

В лабораторном практикуме кратко изложены основные понятия термохимии и химической термодинамики. Практикум является руководством к лабораторным работам по определению тепловых эффектов физико-химических процессов (растворения, нейтрализации, диссоциации), содержит подробный алгоритм выполнения опытов с использованием современного оборудования УЛК «Химия».

Лабораторный практикум предназначен для студентов по направлениям подготовки 150400 –
Металлургия и 240100 – Химическая технология (квалификация «Бакалавр»).

Рекомендовано Методическим советом НФ НИТУ «МИСиС».

ББК 24.5

ISBN

- © Новотроицкий филиал
ФГАОУ ВПО «Национальный
исследовательский технологический
университет «МИСиС», 2012.
- © Нефёдова Е.В.

Содержание

Введение	5
1 Теоретические аспекты химической термодинамики	7
1.1 Формулировка и аналитическое выражение первого закона термодинамики	7
1.2 Приложения первого закона к идеальным газам	8
1.3 Калорические коэффициенты	11
1.4 Теплостойкость	12
1.5 Тепловые эффекты	15
1.6 Зависимость теплового эффекта от температуры	19
2 Методические аспекты выполнения калориметрических измерений	21
2.1 Основная аппаратура. Калориметр	21
2.2 Определение действительного изменения температуры в калориметрических опытах	21
2.3 Графический метод определения действительного изменения температуры	21
2.3.1 Получение температурных данных	21
2.3.2 Обработка полученных данных	22
2.4 Выполнение калориметрических опытов с использованием УЛК «Химия» и модуля «Термостат»	23
2.4.1 Работа с УЛК в автономном режиме	23
2.4.2 Работа с УЛК с помощью компьютера	24
3 Практическая часть: проведение термохимических опытов	25
3.1 Лабораторная работа №1. Определение теплоты растворения хорошо растворимой соли	25
3.2 Лабораторная работа №2. Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах $\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	29
3.3 Лабораторная работа №3. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием	31
3.4 Лабораторная работа №4. Определение теплоты диссоциации слабых кислот и щелочей	32
Библиографический список	36

Введение

Уважаемый студент!

Физическая химия – это одна из фундаментальных наук, теоретические аспекты которой создают прочную основу специальных знаний, приобретаемых Вами на старших курсах. **Физическая химия** уделяет главное внимание исследованию законов протекания химических процессов во времени и законов химического равновесия. Основная общая задача физической химии – предсказание временного хода химического процесса и конечного состояния (состояния равновесия) в различных условиях на основании данных о строении и свойствах молекул веществ, составляющих изучаемую систему.

Разнообразие объектов и явлений, изучаемых физической химией, сложность связей между свойствами веществ и характером протекающих процессов привели к подразделению физической химии на отдельные основные разделы, некоторые из которых можно рассматривать сейчас и как отдельные науки. Естественно, что такое подразделение достаточно условно, так как невозможно провести четкие границы между разными разделами, но в то же время оно является полезным и облегчает систематическое изучение физической химии.

Данное методическое пособие содержит указания к проведению опытно-экспериментальных исследований по термохимии. **Термохимия** – это раздел химической термодинамики, в котором изучаются тепловые явления, сопровождающие различные физико-химические процессы (химические реакции, фазовые и алломорфные переходы, растворение и др.).

Термодинамика представляет собой научную дисциплину (раздел физической химии), которая изучает: 1) переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой; 2) энергетические эффекты, сопровождающие различные физические или химические процессы, их зависимость от условия протекания процессов; 3) возможность, направление и пределы протекания самопроизвольного (т.е. без затраты энергии извне) течения сами процессов в заданных условиях. Термодинамика базируется на нескольких постулатах. Наибольшее значение имеют первый и второй законы термодинамики.

Лабораторный практикум является неотъемлемой частью дисциплины «Физическая химия». Проведение лабораторных опытов, выполнение расчетов и интерпретация результатов позволяют глубже осознать теоретический материал, выявить причинно-следственные связи, существующие в термодинамических системах, понять сущность физико-химических процессов.

На лабораторную работу следует приходиться подготовленным: с лабораторным журналом и халатом. Журнал по лабораторной работе является основным документом, в котором излагаются исчерпывающие сведения о выполненной работе, составляется каждым студентом и проверяется преподавателем, проводящим лабораторную работу. Вам также могут потребоваться карандаш, линейка, инженерный калькулятор. Помните, что своевременное выполнение и защита лабораторных работ – Ваш допуск к экзамену. Согласно графику выполнения лабораторных работ, следует своевременно, то есть до лабораторной работы оформлять лабораторный журнал. Преподаватель оставляет за собой право не допустить Вас к работе, если Вы пришли не подготовленным!

Лабораторная работа защищается студентом индивидуально после выполнения экспериментально-практической части в полном объеме. В процессе защиты студент должен:

- продемонстрировать знание методики выполнения работы и оборудования, используемого в работе;
- уметь интерпретировать полученные в процессе выполнения работы результаты.

В пособии подробно рассмотрена методика калориметрических измерений в термохимических опытах. Представлен алгоритм выполнения лабораторных работ с помощью современного оборудования Универсального лабораторного контроллера «Химия» и модуля «Термостат». Это оборудование позволяет с высокой точностью (до $0,0005^{\circ}\text{C}$) измерять изменение температуры в физико-химических процессах, освобождает студента от механического труда, позволяя творчески подходить к организации и выполнению физико-химического эксперимента. На основании приведенных здесь работ можно разрабатывать и выполнять научно-исследовательские работы по индивидуальному плану.

При подготовке к лабораторной работе надо не только ознакомиться с ходом работы и оформить журнал, но и осознать сущность явлений, которые Вам предстоит изучить. Для этого необходимо выучить теоретический материал лекции или учебника. Некоторые теоретические аспекты химической термодинамики и термохимии представлены и в данном пособии. В первой главе рассмотрены: сущность первого закона термодинамики, физический смысл понятия теплоемкость, закон Гесса и следствия из него – тот необходимый минимум, который поможет Вам осмысленно подойти к выполнению лабораторных работ.

1 Теоретические аспекты химической термодинамики

1.1 Формулировка и аналитическое выражение первого закона термодинамики

Первый закон (первое начало, первый принцип) термодинамики представляет частный случай закона сохранения и превращения энергии в применении к тепловым явлениям, т.е. связанным с выделением, поглощением или преобразованием теплоты. Это постулат, который невозможно логически вывести или доказать, а его справедливость подтверждается совпадением следствий, вытекающих из него, с результатами эксперимента.

Существуют различные формулировки первого закона термодинамики; все они равнозначны. Закон сохранения энергии в применении к термодинамическим процессам является одним из таких выражений первого закона термодинамики. Так как разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах, то отсюда следует, что *внутренняя энергия любой изолированной системы остается постоянной, несмотря на протекающие в ней процессы.*

Работа также представляет собой одну из форм превращения энергии, следовательно, *невозможно создать вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода, т.е. такой периодически действующей машины, которая производила бы работу без затрат энергии извне.*

Одной из основных формулировок первого закона является следующая: *тепло, сообщенное системе в каком-либо процессе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и совершение работы.*

Математической записью этой формулировки для бесконечно малого изменения состояния системы является выражение

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + pdV + \delta A', \quad (1.1)$$

где δQ – элементарное количество тепла, dU – элементарное изменение внутренней энергии, δA – сумма всех элементарных работ, т.е. в общем случае работа расширения pdV и все другие виды работ (электрическая, магнитная и т.д.), которые объединяют под общим названием *полезная работа* $\delta A'$ ($\delta A = pdV + \delta A'$).

Такая форма записи подчеркивает, что элементарное изменение внутренней энергии dU есть полный дифференциал, т.е. изменение ее не зависит от пути процесса, U – функция состояния системы. В то же время δA и δQ – бесконечно малые количества A и Q , они не являются функциями состояния, а их значения зависят от пути процесса. Если, например, присоединить к заряженному аккумулятору металлическую спираль, то при разряде до определенного напряжения энергия аккумулятора практически полностью будет затрачиваться на нагрев спирали (работой расширения спирали можно пренебречь). Если же вместо спирали присоединить электрический мотор, то точно такая же энергия будет затрачиваться на выполнение работы (теплотой трения и нагрева обмотки можно пренебречь). Таким образом, изменение внутренней энергии аккумулятора в обоих случаях будет одинаковым, а работа и теплота – разными.

Хотя энергия, работа и теплота измеряются в одинаковых единицах (Дж), их физическое содержание различно.

Энергия является неотъемлемым свойством системы, функцией состояния, и можно говорить о “запасе” энергии в системе. М. Планк дает такое определение энергии: “Энергия материальной системы в определенном состоянии есть измеренная в единицах механической работы сумма всех действий, которые совершаются вне системы, когда она любым способом переходит из этого состояния в произвольно выбранное нулевое состояние”. В зависимости от видов материи, форм ее движения и видов взаимодействия различают различные виды энергии – тепловую, механическую, электрическую, химическую, ядерную и др.

Изменения энергии системы, связанные с действиями над другими системами, вызывают изменения энергии этих систем, которые могут быть выражены в эквивалентах механической работы. Следовательно, работа представляет собою одну из форм передачи энергии от одной системы к другой; такая передача упорядочена, она имеет макроскопический характер. В принципе, такая передача может быть полностью обратимой.

Теплота также является формой передачи энергии, но она имеет неупорядоченный характер. Передача теплоты осуществляется вследствие движения и взаимодействия молекул, т.е. в микроскопической форме. Поэтому нельзя говорить о “запасе” или “количестве” работы или теплоты в системе, они являются *характеристиками процесса*.

Таким образом, работа представляет собой макрофизическую форму передачи энергии, а теплота – микрофизическую форму, и эти две формы неравноценны между собою. Как будет показано далее (глава 3), превращение работы в теплоту ничем не ограничено, в то время как обратное превращение теплоты в работу ограничено определенными условиями.

Если на систему действует только внешнее давление, а другие силы отсутствуют или их влиянием можно пренебречь, то уравнение (1.1) приобретает вид

$$\delta Q = dU + pdV, \quad (1.2)$$

для конечного процесса

$$Q = (U_2 - U_1) + A = \Delta U + A, \quad (1.3)$$

где Q и A – теплота и работа процесса, ΔU – изменение внутренней энергии системы.

1.2 Приложения первого закона к идеальным газам

Молекулы идеального газа рассматриваются как материальные точки, обладающие определенной массой, т.е. собственный объем молекул бесконечно мал по сравнению с объемом, занимаемым газом.

Межмолекулярные взаимодействия в идеальном газе отсутствуют, а обмен энергией между молекулами возможен при их столкновениях.

Состояние идеального газа является предельным гипотетическим состоянием реальных газов при достаточно низких давлениях и высоких температурах. Из определения следует, что идеальный газ обладает только кинетической энергией, а внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, но не зависит от объема и давления:

$$\Delta U_T = 0 \quad \text{или} \quad (dU/dV)_T = 0 \quad \text{и} \quad (dU/dp)_T = 0. \quad (1.4)$$

В соответствии с первым законом для процессов, в которых единственным видом работы является работа против сил внешнего давления (работа расширения)

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (1.5)$$

В зависимости от условий проведения различают различные виды процессов (рисунок 1.1).

В *изохорном процессе* объем системы не изменяется ($dV = 0$), следовательно, работа расширения равна нулю и

$$\delta Q_V = dU, \quad \text{а} \quad (dU/dT)_V = (\delta Q/dT)_V = c_V, \quad (1.6)$$

где c_V – теплоемкость при постоянном давлении; для одноатомного идеального газа она равна $3R/2$. Из (2.6) следует, что

$$dU = c_V dT \quad \text{или} \quad \Delta U = c_V \Delta T. \quad (1.7)$$

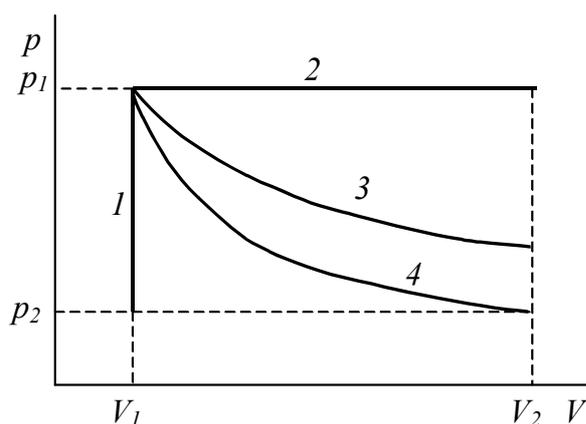


Рисунок 1.1 - Зависимость $p - V$ для разных процессов: 1 – изохорный; 2 – изобарный; 3 – изотермический; 4 – адиабатический

Для идеального газа уравнение (1.7) справедливо не только для изохорного, но для любого процесса, в котором объем и давление могут произвольно изменяться.

Теплота изохорного процесса

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (1.8)$$

В *изобарном процессе* ($p = \text{const}$) работа расширения $A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$ и для одного

моля идеального газа

$$A = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V. \quad (1.9)$$

тогда

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \end{aligned} \quad (1.10)$$

где величина $H \equiv (U + pV)$ называется *энтальпией* системы. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния, и ее изменения не зависят от пути процесса.

В разных процессах характер зависимости между давлением и объемом разный (рисунок 1.1).

В *изотермическом процессе* ($T = \text{const}$) в расчете на один моль газа

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (1.11)$$

Так как в изотермическом процессе для идеального газа $\Delta U = 0$, то $Q_p = -A$, т.е. подведенное к системе тепло полностью превращается в работу.

В *адиабатическом процессе* система не обменивается теплом с окружающей средой ($Q = 0$), поэтому

$$A = -\Delta U; \quad (1.12)$$

$$A = c_V(T_1 - T_2); \quad (1.13)$$

$$A = (p_1V_1 - p_2V_2)/(\gamma - 1). \quad (1.14)$$

где $\gamma = c_p / c_V$ – отношение изобарной и изохорной теплоемкостей; для идеального газа $c_p = c_V + R$ и $c_V = R/(\gamma - 1)$. Давление и объем в начальном и конечном состояниях связаны уравнением адиабаты:

$$p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma. \quad (1.15)$$

Поэтому работу адиабатического процесса можно также рассчитать по уравнению:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} \right). \quad (1.16)$$

1.3 Калорические коэффициенты

Вообще для какой-либо системы внутренняя энергия зависит от температуры, давления и объема. Поскольку T , p , V связаны между собой некоторым уравнением состояния, то лишь две из этих переменных являются независимыми. Если считать независимыми переменными объем и температуру, то $U = f(V, T)$, а изменение внутренней энергии

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (1.17)$$

Тогда теплота процесса

$$\delta Q = dU + pdV = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = l dV + c_V dT. \quad (1.18)$$

где l и c_V – так называемые *калорические коэффициенты*:

$$l = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \quad \text{и} \quad c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.19)$$

Из уравнений (1.17) и (1.18) следует, что

$$l = \left(\frac{\delta Q}{\partial V} \right)_T, \quad \text{а} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = l - p \quad \text{и} \quad c_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V. \quad (1.20)$$

Коэффициент l называют *теплотой изотермического расширения* тела, c_V – это теплоемкость при постоянном объеме, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ – *внутреннее давление*.

Для идеального газа внутренняя энергия не зависит от объема, поэтому для него $l = p$. Если независимыми переменными считать давление и температуру, то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT, \quad (1.21)$$

а теплота

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + pdV. \quad (1.22)$$

Изменение объема как функции давления и температуры можно представить как

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT. \quad (1.23)$$

Тогда

$$\delta Q = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right\} dp + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dT = h dp + c_p dT \quad (1.24)$$

с калорическими коэффициентами h и c_p . *Теплота изотермического увеличения давления*

$$h = \left(\frac{\delta Q}{\partial p} \right)_T = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right\}, \quad (1.25)$$

а теплоемкость при постоянном давлении

$$c_p = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\}. \quad (1.26)$$

Для идеального газа $(\partial U/\partial p)_T = 0$, а $(\partial V/\partial p)_T = -RT/p^2 = -V/p$, следовательно, $h = -V$.

1.4 Теплоемкость

Общая теплоемкость системы – это количество теплоты, которое необходимо для повышения температуры системы на один градус. Поскольку она является экстенсивной величиной, то более удобно пользоваться теплоемкостью, отнесенной к единице количества вещества. В зависимости от этого различают *удельную* (на 1 г или 1 кг массы) и *мольную* (на 1 моль) теплоемкости. Их величины зависят от условий нагревания – c_V (при $V = \text{const}$) и c_p ($p = \text{const}$). Теплоемкости зависят от природы вещества, а также от температуры, поэтому различают *среднюю теплоемкость* в заданном температурном интервале (от T_1 до T_2) и *истинную теплоемкость* при заданной температуре. Средняя теплоемкость

$$\bar{c}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1}; \quad \bar{c}_V = \frac{Q_V}{T_2 - T_1}, \quad (1.27)$$

а истинная теплоемкость

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p; \quad c_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V. \quad (1.28)$$

Средняя теплоемкость приближается к истинной ($\bar{c}_p \rightarrow c_p$) при уменьшении температурного интервала, когда $(T_2 - T_1) \rightarrow 0$.

Связь между средней и истинной теплоемкостями можно установить, исходя из того, что количество теплоты, необходимое для нагревания системы от T_1 до T_2 , является строго определенной величиной. Оно не зависит от способа расчета, поэтому (при постоянном давлении)

$$Q_p = \bar{c}_p(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT, \quad (1.29)$$

и

$$\bar{c}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_p dT. \quad (1.30)$$

Связь между c_p и c_V устанавливается, исходя из того, что $c_V = (\partial U / \partial T)_V$ и $c_p = (\partial H / \partial T)_p$. Поскольку $H = U + pV$, то

$$c_p = \left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right]_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.31)$$

Нужно обратить внимание на то, что $(\partial U / \partial T)_p$ не равно c_V , но можно установить связь между $(\partial U / \partial T)_p$ и $(\partial U / \partial T)_V$. Если рассматривать внутреннюю энергию как функцию T и V , то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (1.32)$$

а температурные изменения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.33)$$

Подставив эти значения в уравнение (1.31), получим:

$$c_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = c_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.34)$$

Для одноатомных идеальных газов теплоемкость определяется только поступательным движением их молекул. Из молекулярно-кинетической теории газов вытекает, что мольная теплоемкость одноатомного газа равна

$$c_V = \frac{3}{2} R = 12,471 \text{ Дж/моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \quad (1.35)$$

и не зависит от температуры.

Поскольку $(\partial U / \partial V)_T = 0$, а $(\partial V / \partial T)_p = R/p$, то из уравнения (1.34) получаем связь между c_p и c_V для идеальных газов (*формулу Майера*):

$$c_p = c_V + R. \quad (1.36)$$

Для газов с двухатомными молекулами теория дает $c_V = 5/2R = 20,96 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, с трехатомными – $c_V = 6/2R = 24,94 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, но в действительности для многих газов наблюдаются значительные отклонения от этих значений и существенные температурные изменения (таблица 1.1).

Таблица 1.1 - Теплоемкости некоторых газов ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) при 298 К

Газ	c_V	c_p	Газ	c_V	c_p
He	12,46	20,77	HCl	20,96	29,27
Ar	12,55	20,86	Cl ₂	25,10	33,41
Ne	12,55	20,86	I ₂	27,61	35,92
H ₂	20,20	28,51	CO ₂	28,07	36,38
CO	20,62	28,93	C ₂ H ₄	33,09	41,40
N ₂	20,66	20,97	C ₆ H ₆	96,65	104,96

Для расчетов теплоемкости жидкостей кинетическая теория вообще не может быть применена. Для них теплоемкость зависит от их химического состава, структуры, температуры. Для большинства жидкостей теплоемкость растет при повышении температуры, для ртути – уменьшается, а для воды – проходит через минимум. Разница между c_p и c_V для жидкостей может быть большей или меньшей R и зависит от коэффициента объемного расширения $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$. Например, для жидкого гелия при 140 К эта разница составляет 89,3, а для воды при 273 К – лишь 0,08 $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Для расчета теплоемкости твердых тел разработаны квантовые теории. Эйнштейн в своей теории рассматривал кристалл как совокупность атомов, которые колеблются в узлах кристаллической решетки, совершая простые трехмерные колебания с одинаковой частотой ν ; энергия колебаний $\varepsilon = h\nu$. Исходя из этого, Эйнштейн вывел формулу для теплоемкости:

$$c_V = 3R \frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 e^{\varepsilon/kT}}{(e^{\varepsilon/kT} - 1)^2}, \quad (1.37)$$

где k – постоянная Больцмана.

Эта формула верно описывает ход температурной зависимости в области средних температур, но дает заниженные результаты при низких температурах. В то же время формула дает хорошие результаты для теплоемкости двухатомных газов при высоких температурах.

Дебай в своей теории представлял твердое тело как сплошную среду, в которой распространяются упругие колебания. Каждый атом имеет широкий спектр колебаний с частотами от 0 до ν_m . Формула Дебая имеет вид:

$$c_V = 3R \left\{ \frac{12}{x^3} \int_0^\infty \frac{\xi^2 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right\}, \quad (1.38)$$

где $x = h\nu_m/k$, $\xi = h\nu/kT$, ν – частота.

Из этого уравнения следует, что при высоких температурах ($T \rightarrow \infty$) $c_V = 3R$, а при низких температурах

$$c_V = aT^3, \quad (1.39)$$

где $a = 3R \int_0^\infty \frac{\xi^2 d\xi}{e^\xi - 1}$.

В дальнейшем эти формулы были уточнены введением дополнительных членов, а также предложены другие уравнения. Но расчеты по формулам этих теорий дают правильные результаты лишь для некоторых веществ в ограниченном температурном интервале. Поэтому для расчетов тепловых эффектов при разных температурах используют экспериментальные величины теплоемкостей. Температурную зависимость c_p обычно представляют в виде эмпирических уравнений типа

$$c_p = a + bT + cT^2; \quad (1.40)$$

$$c_p = a' + b'T + c'T^{-2} \quad (1.41)$$

и других. В справочных таблицах приводятся значения коэффициентов a , b , c , ... и интервал температур, для которого выполняются зависимости.

1.5 Тепловые эффекты

Понятия "теплота процесса" и "тепловой эффект процесса" различаются.

Тепловым эффектом процесса называется количество тепла, выделившееся или поглотившееся в процессе, при условии отсутствия любых видов работы, кроме работы расширения (в изохорном процессе эта работа также равна нулю).

Из уравнений (1.8) и (1.10) следует, что тепловой эффект в изохорном процессе равен изменению внутренней энергии, а в изобарном процессе – изменению энтальпии системы. Поскольку внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния, и их изменения не зависят от пути процесса, то и *тепловые эффекты не зависят от пути процесса*. В частности, для химических реакций это положение было установлено опытным путем Г. И. Гессом в 1836 г. и известно под названием *закона Гесса*:

Тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.

Из приведенного выше следует, что закон Гесса выполняется при условии протекания реакции при постоянном давлении или при постоянном объеме (что реально соблюдается в подавляющем большинстве случаев) и единственным видом работы является работа против внешнего давления.

В химии и химической технологии чаще всего встречаются изобарные процессы, поэтому в дальнейшем (там, где особо не оговорено) будем использовать

изобарные тепловые эффекты. Связь изобарного и изохорного тепловых эффектов выражается уравнением

$$Q_p - Q_V = \Delta U_p + p\Delta V - \Delta U_V. \quad (1.42)$$

При малых давлениях ΔU_p и ΔU_V близки (для идеальных газов равны) и

$$Q_p - Q_V = p\Delta V. \quad (1.43)$$

Из уравнения (1.43) следует, что разностью изобарного и изохорного тепловых эффектов можно пренебречь, если в реакции участвуют вещества только в твердом и жидком состоянии.

Закон Гесса дает возможность рассчитывать тепловые эффекты реакций по данным о теплотах образования или теплотах сгорания веществ, участвующих в реакции.

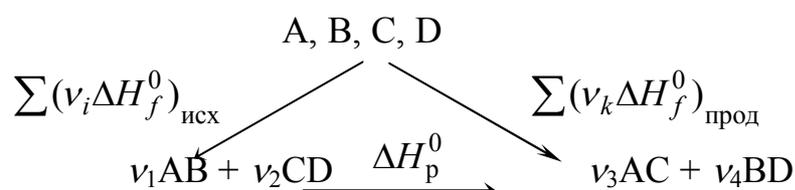
Теплотой образования ΔH_f^0 называется тепловой эффект образования одного моля сложного вещества из простых веществ (для простых веществ теплоты образования, по условию, равны нулю).

Используя закон Гесса можно рассчитать тепловые эффекты реакций по данным о теплотах образования веществ, участвующих в реакции. Рассмотрим, например, некоторую реакцию



где ΔH_p^0 – тепловой эффект реакции, v_i – стехиометрические коэффициенты.

Возьмем простые вещества А, В, С, D в соответствующих количествах и проведем реакцию образования продуктов AC и BD. Тепловой эффект этой реакции равняется сумме теплот образования продуктов реакции (I). Из простых веществ можно сначала получить исходные вещества АВ и CD, а потом из них – продукты реакции, как показано на схеме:



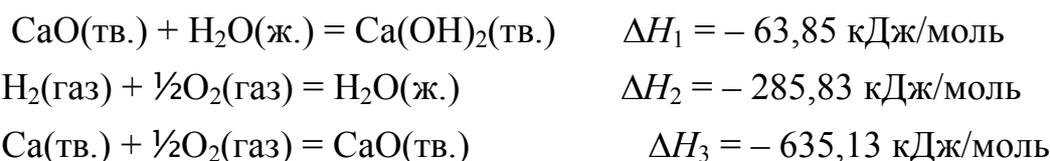
Поскольку тепловой эффект не зависит от пути процесса, то из приведенной схемы следует, что $\sum(v_i\Delta H_f^0)_{\text{исх}} + \Delta H_p^0 = \sum(v_k\Delta H_f^0)_{\text{прод}}$, а *тепловой эффект*

реакции ΔH_p^0 равняется разности между суммами теплот образования продуктов реакции и теплот образования исходных веществ:

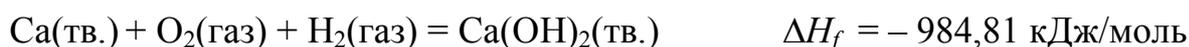
$$\Delta H_p^0 = \sum (v_k \Delta H_f^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i \Delta H_f^0)_{\text{вих}}, \quad (1.45)$$

где верхний индекс $< 0 >$ обозначает стандартное состояние. Вещества могут находиться в разных агрегатных состояниях (твердое тело, жидкость, газ) и кристаллических формах ($C_{\text{графит}}$ и $C_{\text{алмаз}}$, O_2 и O_3 , сера ромбическая и моноклинная и т.п.). За стандартное обычно принимается состояние наиболее устойчивой формы вещества при давлении, равном $1,0 \cdot 10^5$ Па (1 бар) при заданной температуре. В справочных таблицах чаще всего приводятся данные для 298,15 К, т.е. $\Delta H_f^0, 298$.

Теплоты образования определяют экспериментально, но не всегда прямые калориметрические измерения возможны. Но можно рассчитать теплоты образования на основе закона Гесса, используя данные о тепловых эффектах других реакций. Например, практически невозможно непосредственно определить теплоту образования $Ca(OH)_2$ из Ca , O_2 и H_2 . Но ее можно определить по данным о тепловых эффектах реакций:



Сложив эти три уравнения, получим теплоту образования $Ca(OH)_2(\text{тв.})$:

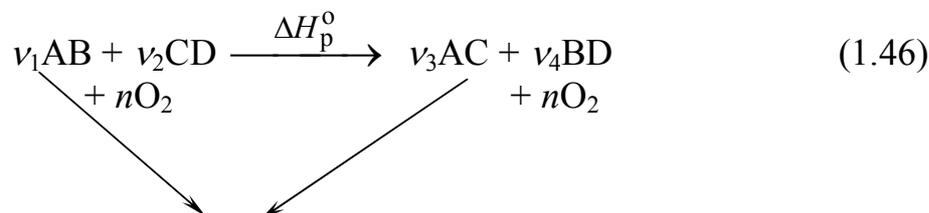


Эти данные можно использовать в дальнейшем при расчетах тепловых эффектов реакций, в которых участвует $Ca(OH)_2$.

Для расчетов тепловых эффектов можно пользоваться теплотами сгорания. Особенно это относится к реакциям с участием органических веществ, для которых прямое определение теплот образования в большинстве случаев невозможно.

Теплотой сгорания ΔH_c^0 называется тепловой эффект реакции окисления одного моля вещества в атмосфере чистого кислорода с образованием соответствующих продуктов окисления. Продуктами сгорания элементов С, Н, N, S являются CO_2 , $H_2O(\text{ж.})$, N_2 , SO_2 .

Расчет тепловых эффектов реакций по данным о теплотах сгорания рассмотрим на примере реакции (1.46). Можно представить себе, что сначала сжигают исходные вещества, а потом – продукты по схеме:



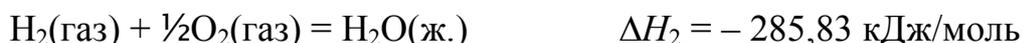
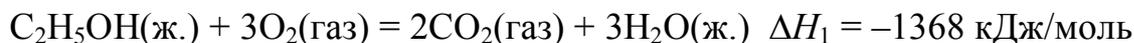
$$\sum (v_i \Delta H_c^0)_{\text{исх}} \qquad \sum (v_k \Delta H_c^0)_{\text{прод}}$$

АО, ВО, СО, ДО,

где АО, ВО, СО, ДО условно обозначают соответствующие оксиды. Отсюда следует, что $\sum (v_i \Delta H_c^0)_{\text{исх}} = \Delta H_p^0 + \sum (v_k \Delta H_c^0)_{\text{прод}}$, а тепловой эффект реакции равен разности между суммами теплот сгорания исходных веществ и теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H_p^0 = \sum (v_i \Delta H_c^0)_{\text{вих}} - \sum (v_k \Delta H_c^0)_{\text{прод}} \quad (1.47)$$

По данным о теплотах сгорания можно рассчитать теплоты образования веществ. Например, теплоту образования этилового спирта получим, исходя из теплот сгорания спирта, водорода и кислорода:



Если умножить первое уравнение на (-1), второе – на 3, а третье – на 2, то алгебраическая сумма этих уравнений дает:



а теплота образования спирта

$$\Delta H_f = 3\Delta H_2 + 2\Delta H_3 - \Delta H_1 = -277,69 \text{ кДж/моль}$$

Многие химические реакции протекают в растворах и их тепловой эффект зависит не только от энергии химического взаимодействия самих веществ, но и от теплот их растворения в растворителе.

В зависимости от того, растворяется ли вещество в чистом растворителе или в растворе определенной концентрации, различают интегральные и дифференциальные теплоты растворения.

Интегральной теплотой растворения называется тепловой эффект растворения одного моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы получить раствор заданной концентрации. Если при растворении образуется бесконечно разбавленный раствор, то тепловой эффект растворения называют *первой* интегральной теплотой растворения ΔH_m^0 . Практически ее определяют экстраполяцией концентрационной зависимости интегральных теплот растворения на нулевую концентрацию. В случае образования насыщенного раствора речь идет о *полной (последней)* интегральной теплоте растворения.

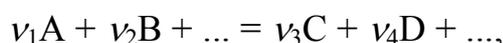
Дифференциальной теплотой растворения называется тепловой эффект растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве раствора этого вещества заданной концентрации:

$$\Delta H_i = \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}, \quad (1.48)$$

где n_i – число молей растворяемого вещества, j – все компоненты, кроме рассматриваемого. Дифференциальные теплоты рассчитываются графическим или аналитическим дифференцированием зависимости интегральных теплот растворения от числа молей рассматриваемого компонента.

1.6 Зависимость теплового эффекта от температуры

Для какой-либо произвольной реакции



протекающей при постоянном давлении, тепловой эффект равен:

$$\Delta H_p = v_3 H_C + v_4 H_D + \dots - v_1 H_A - v_2 H_B - \dots,$$

где H_i – энтальпии реагирующих веществ. Так как $(dH/dT)_p = c_p$, т.е. изобарной теплоемкости вещества, то температурные изменения теплового эффекта

$$(d\Delta H_p/dT)_p = v_3 (dH_C/dT)_p + v_4 (dH_D/dT)_p + \dots - v_1 (dH_A/dT)_p - v_2 (dH_B/dT)_p - \dots,$$

или в общем виде

$$(d\Delta H_p/dT)_p = \Sigma(v_k c_{p,k})_{\text{прод}} - \Sigma(v_i c_{p,i})_{\text{исх}} \equiv \Delta c_p, \quad (1.49)$$

где Δc_p – изменение общей теплоемкости системы в результате полного протекания реакции. Интегрируя уравнение (2.21) в пределах температуры от T_1 до T_2 , получим:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT. \quad (1.50)$$

Уравнения (1.49) и (1.50) представляют дифференциальную и интегральную форму уравнений Кирхгофа. В общем случае теплоемкость веществ зависит от температуры и для интегрирования нужно знать эту зависимость. Если температурный интервал небольшой или температурные изменения Δc_p невелики, можно считать эту величину постоянной и тогда

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta c_p (T_2 - T_1). \quad (1.51)$$

Таким образом, температурные изменения теплового эффекта зависят от

теплоемкости реагирующих веществ. Поскольку общая теплоемкость может увеличиваться ($\Delta c_p > 0$) или уменьшаться ($\Delta c_p < 0$), то и тепловой эффект может увеличиваться или уменьшаться по абсолютной величине при изменении температуры.

Для некоторых реакций возможно изменение знака Δc_p при изменении температуры. Это объясняется тем, что теплоемкость исходных веществ и продуктов изменяются по-разному в зависимости от температуры – в одном температурном интервале $\Sigma(v_k c_{p,k})_{\text{прод}} > \Sigma(v_i c_{p,i})_{\text{вих}}$, а в другом – $\Sigma(v_k c_{p,k})_{\text{прод}} < \Sigma(v_i c_{p,i})_{\text{вих}}$. В таких случаях на зависимости тепловых эффектов от температуры наблюдается экстремум при температуре, когда $\Sigma(v_k c_{p,k})_{\text{прод}} = \Sigma(v_i c_{p,i})_{\text{вих}}$ (рисунок 2.2).

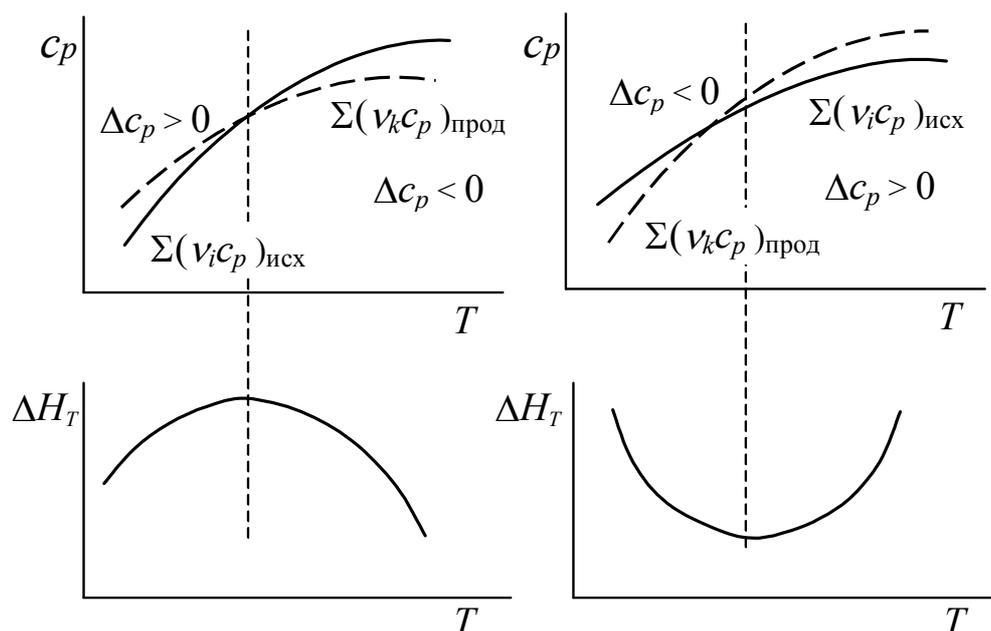


Рисунок 1.2 - Зависимость теплоемкостей и тепловых эффектов от температуры

Иногда встречаются реакции, для которых $\Delta c_p \approx 0$ в некотором температурном интервале и тепловой эффект практически не зависит от температуры.

2 Методические аспекты выполнения calorиметрических измерений

2.1 Основная аппаратура. Калориметр

Калориметром называется прибор, служащий для измерения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, а также определения теплоемкостей.

Важнейшими частями калориметра являются: калориметрический сосуд, емкость с калориметрической жидкостью (часто в качестве калориметрической жидкости используется вода), в которой растворяется исследуемое вещество и защитная оболочка, уменьшающая тепловое взаимодействие калориметра с окружающей средой. Способы изолирования калориметра от теплового воздействия различны. В данном практикуме применяется калориметр с изотермической оболочкой. В крышке калориметра имеются отверстия, куда вставляется воронка для сыпучих и жидких исследуемых веществ и термодатчик (или термометр).

Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется тепло процесса, называется калориметрической системой. Поглощение или выделение тепла в ходе изучаемого процесса приводит к изменению температуры. По изменению температуры рассчитывают тепловые эффекты различных процессов и теплоемкости.

2.2 Определение действительного изменения температуры в калориметрических опытах

Общим и обязательным для всех работ в практикуме по термохимии является точное определение температуры в ходе калориметрического опыта. В ходе калориметрических измерений, проводимых в калориметре, происходит теплообмен с окружающей средой, следствием чего являются тепловые потери в окружающую среду. Поэтому разница между температурами начала и конца изучаемого процесса обычно отличается от изменения температуры процесса, определяемого в условиях исключающих тепловые потери. Определить действительное изменение температуры по данным, полученным в результате калориметрических измерений, можно двумя способами – аналитическим и графическим.

В настоящем практикуме принят графический способ действительного измерения ΔT , как более простой, по надежности не уступающий аналитическому и позволяющий с большой наглядностью судить об особенностях протекания исследуемого процесса.

2.3 Графический метод определения действительного изменения температуры

2.3.1 Получение температурных данных

При определении действительного изменения температуры фиксируют температуру калориметрической жидкости в стакане, помещенном в подготовленный для работы калориметр, до тех пор, пока изменение температуры не станет одинаковым и незначительным или изменение температуры не будет наблюдаться (не менее 5 минут). Это начальный период. Затем начинают термохимический опыт (например, растворение соли), не прерывая записи температуры. Это так называемый главный период. По окончании главного периода, когда изменение температуры снова станет равномерным и незначительным, продолжают записывать температуру еще 5 минут, после чего опыт считают

законченным. Это заключительный период. Перемешивание жидкости мешалкой облегчает быстрое достижение теплового равновесия в калориметре.

2.3.2 Обработка полученных данных

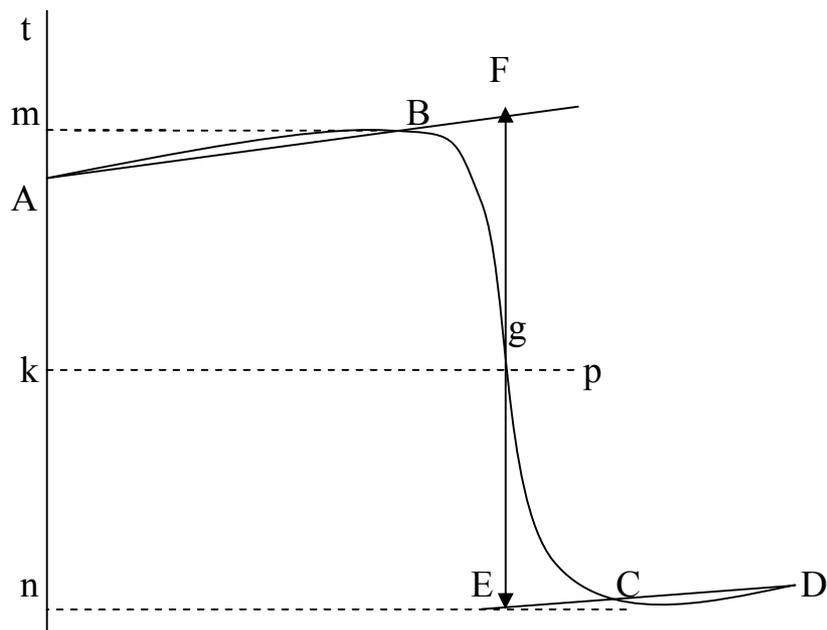


Рисунок 2.1 - График для определения действительного ΔT

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура-время. Получающийся график (для эндотермического процесса) имеет следующий вид (рисунок 2.1).

Время, относящееся к участку АВ, называется «начальным периодом», ВС – «главным периодом», CD – «заключительным периодом». Чтобы определить действительное ΔT , проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и заключительного периодов АВ и CD. За начало главного периода принимают начало растворения соли в воде, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода – точку, которая первой ложится на прямую CD. Точки В и С проецируют на ось ординат, находят середину отрезка mn и проводят линию kp. Через точку g проводят вертикаль. Экстраполируют вертикальные участки АВ и CD до пересечения с вертикалью в точках Е и F. Отрезок EF соответствует действительному изменению температуры ΔT в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

Крутизна ВС зависит от характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна АВ и CD зависит от характера и условий теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой ABCD можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов.

Важно: точность определения ΔT за счет теплового процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата (расчета теплоемкости или тепловых эффектов).

2.4 Выполнение калориметрических опытов с использованием УЛК «Химия» и модуля «Термостат»

Выполнение работ по термохимии можно осуществлять при помощи калориметра, термометра, магнитной мешалки и секундомера, а можно автоматизировать процесс, используя учебно-лабораторный контроллер (УЛК) «Химия» и модуля «Термостат». Использование этого оборудования позволяет автоматически одновременно проводить перемешивание калориметрической жидкости, измерение температуры с заданным интервалом времени и запись результатов в памяти модуля. Замеры температуры с помощью термодатчика УЛК «Химия» проводятся с точностью до $0,0005^{\circ}$ – это повышает точность калориметрических измерений, что очень важно. Также исключаются субъективные ошибки, допускаемые без автоматизации процесса. Работа контроллера может осуществляться в автономном режиме или с помощью компьютера. Если задействован компьютер, то построение таблиц данных и графиков проводится с помощью компьютера и выводится на принтер.

2.4.1 Работа с УЛК в автономном режиме

1. Включите контроллер. Нажатием любой клавиши перейдите в главное меню. Произведете выбор лабораторной установки с помощью клавиши «ввод». Автоматически ассоциируется установка, которая подключена к контроллеру, в данном случае – «Термостат + электрохимия». Нажатием клавиши «ввод» подтвердите выбор и перейдите в меню.
2. Клавишами «↑» и «↓» выберите в меню пункт «Каналы измерения», подтвердите выбор клавишей «ввод» и ассоциируйте канал измерения с термодатчиком, используя клавиши «←» или «→». Перейдите в меню.
3. Клавишами «↑» и «↓» выберите в меню пункт «Исполнительные устройства», подтвердите выбор клавишей «ввод». Выберите устройство «Магнитная мешалка» и с помощью клавиш «←»«→» и «↑» «↓» установите скорость перемешивания (оптимально 3-4). Перейдите в меню.
4. Выберите в меню пункт «Мониторинг текущей работы», дважды нажмите «ввод». Выберите режимы записи экспериментальных данных: банк записи от 0 до 7 (в банке могут храниться результаты 8 опытов); номера ячеек от 0 до 100 (соответствует числу предполагаемых замеров); интервал измерений. Сброс данных банка осуществляется через пункт меню «Выбор установки» - «Сброс настроек».
5. Запустите режим измерения нажатием кнопки «Пуск».
6. В течение опыта можно осуществлять просмотр текущих данных. Войдите в пункт меню «Просмотр данных». Значение измеряемой величины отображается в верхнем правом ряду экрана. Опыт заканчивается нажатием кнопки «Стоп».
7. По окончании опытов войдите в пункт меню «Просмотр данных» и, управляя кнопками «←»«→» просмотрите все значения измеренных и записанных температур.

2.4.2 Работа с УЛК с помощью компьютера

1. Универсальный контроллер подсоедините к персональному компьютеру через СОМ-порт с помощью специального соединительного шнура.
2. При включенном контроллере запустите программу управления УЛК «Химия» - elsms2.exe.

3. В появившемся окне инициализации можно выбрать вариант работы с УЛК. Если опыт проводится впервые, то выберите «Работа с контроллером», если же контроллер содержит данные предыдущих опытов, нуждающиеся в обработке, то выберите «Загрузить работу».
4. Открывается окно управления программой. Включите термодатчик (1й или 2й измерительный канал) и активируйте контроллер.
5. В соответствующем окне установите интервал измерений и количество измерений (число точек).
6. Установите интенсивность работы мешалки и включите ее кнопкой «Мешалка».
7. Включением кнопки «Измерение» начните опыт. При этом появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Одновременно программа перейдет к построению первичных графиков, где будут отображаться графически результаты измерения. Таким образом, в ходе опыта результаты измерений передаются в таблицу и на график.
8. Измерения закончите нажатием кнопки «Стоп». При этом экспериментальные данные автоматически запоминаются, и установка переходит в режим управления. Для проведения следующих опытов нажмите кнопку «Новый эксперимент» и выполните действия согласно пп. 5-8.
9. Перейдите в окно «График» и постройте график. Выберите для оси абсцисс «Время» и для оси ординат – требуемый канал (в данном случае «1 Термодатчик»). Появится график с точками.
10. Со следующими графиками работают также. В дальнейшем, переключение между графиками можно осуществлять с помощью кнопок «←»«→» в правой части управляющей панели. Там же отображается номер эксперимента.
11. Вам необходимо достроить график для определения действительного значения ΔT (рисунок 2.1). Для этого нажмите кнопку «прямая линия», подведите курсор к соответствующей точке графика, нажмите левую клавишу «мыши», установив таким образом начальную точку линии. Зафиксировать линию можно повторным нажатием кнопки, отменить – нажатием правой кнопки «мыши». Таким образом проведите линии, соответствующие АВ и CD на рисунке 2.1. Для измерения ΔT сначала отключите окно «Измерения на суммарный график», а затем проведите вертикальную линию (соответствующую EF на рисунке 2.1). Для этого нажмите кнопку «линейка», проведите линию, соответствующую EF. В секторе «Результат» dY появится значение действительного ΔT .
12. Можно изменить масштаб графика с помощью кнопок, расположенных в левом верхнем углу.
13. Полученные графики можно распечатать на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов управления. Для этого перейдите в окно «Отчет» и выберите графики для печати, предварительно отключив окно «Суммарный график».

3 Практическая часть: проведение термохимических опытов

3.1 Лабораторная работа №1. Определение теплоты растворения хорошо растворимой соли

Цель работы

Калориметрическим методом определить действительное значение изменения температуры растворения соли в воде; рассчитать постоянную калориметра и теплоту растворения соли в воде.

Используемые реактивы и оборудование

- комплекс учебно-лабораторный «Химия»:
 - модуль «Универсальный контроллер»;
 - модуль «Термостат»;
- электронные весы Pioneer (погрешность $\pm 0,005$ г.);
- безводные соли нитрат калия и нитрат аммония (с известной теплотой растворения и с неизвестной, массой 1г каждая);
- фарфоровая ступка;
- дистиллированная вода.

Общие сведения

Важно: здесь и в последующих опытах, а также в учебно-методической и справочной литературе существует неоднозначное толкование термина «теплота». Термин «теплота» часто используется как синоним «энтальпии», как известно она противоположна по знаку тепловому эффекту реакции. Если Вы наблюдаете понижение температуры в процессе, процесс эндотермический, то энтальпия (теплота) процесса выше нуля. Вместе с этим, в справочных изданиях понятие «теплота» ассоциировано с понятием «тепловой эффект». Если процесс эндотермический, то теплота (тепловой эффект) указывается со знаком «-». Поэтому следует критически относиться к прочтению расчетных формул и справочных таблиц.

При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению. Поэтому взаимодействие растворителя с растворяемым веществом при $p = \text{const}$ сопровождается изменением энтальпии

$$\Delta H = H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0) \quad (3.1)$$

где H – полная энтальпия образования раствора;

H_1^0 и H_2^0 – энтальпии одного моля растворителя и растворяемого вещества в чистом состоянии;

n_1 и n_2 – числа молей растворителя и растворенного вещества в растворе.

Полное изменение энтальпии при растворении n_2 молей вещества в n_1 молях растворителя, отнесенное к одному молю растворенного вещества, называется интегральной теплотой растворения и обозначается ΔH_m , где индекс m – это численное значение концентрации раствора по моляльной шкале

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n_2} = \frac{H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0)}{n_2} \quad (3.2)$$

Интегральная теплота растворения зависит от температуры и концентрации. Например, при растворении 1 моль $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 8 молях воды поглощается 3,35 кДж теплоты, при растворении такого же количества кристаллогидрата в 12 молях воды теплота растворения равна нулю, а при растворении в очень большом количестве воды выделяется 17,67 кДж теплоты. Поэтому при указании значения интегральной теплоты растворения должны также указываться температура и концентрация образующегося при растворении раствора.

Для твердых тел интегральная теплота растворения складывается из тепловых эффектов разрушения кристаллической решетки, сольватации и смешения. Разрушение кристаллической решетки – эндотермический процесс и сольватация ионов – экзотермический процесс. В зависимости от соотношения этих тепловых эффектов (которое определяется природой растворенного вещества и растворителя) теплота растворения соли может быть как положительной ($\Delta H > 0$), так и отрицательной ($\Delta H < 0$) величиной. Величина теплоты смешения значительно меньше теплоты разрушения решетки и теплоты сольватации.

Большой интерес представляет первая теплота растворения – теплота выделяющаяся или поглощающаяся при растворении одного моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя.

Первая теплота растворения находится расчетным методом. Интегральные теплоты растворения находятся экспериментально.

Исследование зависимости теплот растворения от концентрации позволяет получить много информации о строении растворов.

При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению, поэтому расчет теплоты растворения проводят на основе уравнения теплового баланса

$$-\Delta H = \Delta T \sum (m_i c_i) \quad (3.3)$$

где m_i и c_i – масса и теплоемкость составных частей калориметра, или

$$\Delta H = -[(m_1 + m_2)c + \sum_{i \geq 3}^n m_i c_i] \Delta T \quad (3.4)$$

где m_1 и m_2 – масса воды и соли, соответственно, г;

c – теплоемкость образующегося раствора, Дж $\text{г}^{-1}\text{K}^{-1}$,

$\sum_{i \geq 3}^n m_i c_i$ - теплоемкости составных частей калориметра.

Теплоемости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы. Так, например теплоемкости водных растворов ($C_m = 0,278$ моль/кг H_2O) для H_2SO_4 , KCl , KOH , NH_4Cl , NaCl соответственно равны 4,09; 4,06; 4,04; 4,08; 4,11; 4,09 Дж $\text{г}^{-1}\text{K}^{-1}$. Поэтому теплоемкость раствора с достаточной точностью можно принять равной теплоемкости воды.

Точно определить теплоемкость составных частей калориметра не представляется возможным. Поэтому $\sum_{i \geq 3}^n m_i c_i$ обозначают символом K , называемым постоянной калориметра и определяют его значение по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной теплотой растворения. Постоянная калориметра – это количество тепла, которое необходимо подвести к калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы поднять его температуру на 1°C .

Уравнение теплового баланса тогда запишется так:

$$\Delta H = -[(m_1 + m_2)c + K] \Delta T \quad (3.5)$$

Отсюда

$$K = -\frac{\Delta H}{\Delta T} - (m_1 + m_2)c \quad (3.6)$$

где

$$\Delta H = (n_2 \Delta H_m), \quad (3.7)$$

где n_2 – количество вещества соли, моль; ΔH_m – интегральная теплота растворения соли, Дж моль⁻¹.

В качестве соли с известной теплотой растворения можно использовать KCl или NH₄Cl. Интегральные теплоты растворения даны в справочнике [5].

Так как при растворении неорганических солей, в случае образования разбавленного раствора, теплоемкость практически не изменяется, то теплота растворения будет мало зависеть от температуры.

Теплота растворения соли зависит от концентрации образующегося раствора. Поэтому необходимо рассчитать концентрацию раствора, образующегося при растворении соли с известной теплотой растворения и, в соответствии с этим, интерполяцией определить теплоту растворения этой соли для данной концентрации, а затем рассчитать постоянную калориметра.

Зная постоянную калориметра легко рассчитать теплоту растворения неизвестной соли. Для этого определяют изменение температуры при растворении неизвестной соли и рассчитывают ΔH по формуле (3.5), а также рассчитывают удельную теплоту растворения соли q по формуле

$$q = -\Delta H/m_2 \quad (3.8)$$

где m_2 – масса соли, г.

Значение удельной теплоты растворения соли можно использовать (наряду с другими данными) для определения соли. Для этого сравнивают полученное значение со справочными значениями удельных теплот растворения различных солей.

Порядок выполнения работы

1. В соответствии с пунктами 2.3.1 и 2.4.1 (или 2.4.2) проведите калориметрическое определение действительного значения изменения

температуры растворения соли с известной теплотой растворения. Для этого навеску соли (KNO_3) 1-2 г растворяют в 100 мл воды.

2. В соответствии с пунктом 2.3.2 определите действительное значение ΔT .
3. Определите моляльность полученного раствора и в соответствии с этим, в справочнике [5] найдите значение интегральной теплоты растворения KNO_3 данной моляльности. Если такое значение отсутствует, рассчитайте его интерполяцией.
4. Рассчитайте постоянную калориметра по формуле 3.6.
5. Повторите опыт с неизвестной солью.
6. В соответствии с пунктом 2.3.2 определите действительные значения ΔT .
7. По формуле 3.5 рассчитайте значение теплоты растворения неизвестной соли.
8. По формуле 3.8 рассчитайте значение удельной теплоты растворения неизвестной соли. Пользуясь справочными данными, определите название соли.
9. Оформите отчет по лабораторной работе. Оформление работы обязательно включает название, цель, используемое оборудование и реактивы. В отчете обязательно должны быть таблицы с результатами изменения температур в двух опытах, графики по этим таблицам, расчеты, выполненные в строгом порядке, в соответствии с формулами, с указанием единиц измерения физических величин. Выполнение расчетов должно отражать ход работы. В выводе необходимо отразить ответы на 2 вопроса:
 - что искали?
 - каким способом нашли?

Вопросы для самоконтроля

- ✓ Как рассчитать полную энтальпию образовавшегося раствора?
- ✓ Что такое интегральная теплота растворения соли? От каких факторов она зависит?
- ✓ Покажите, как в справочнике найти необходимую величину интегральной теплоты растворения для растворов с разными концентрациями.
- ✓ Какими тепловыми эффектами сопровождается процесс растворения соли в воде? Может ли быть этот процесс экзотермическим? Ответ поясните.
- ✓ Для чего вводят понятие «постоянная калориметра». В чем физический смысл этого понятия?
- ✓ Объясните сущность калориметрического метода определения теплоты растворения соли в воде.
- ✓ Можно ли рассчитать действительное значение изменения температуры растворения соли в воде как разность между начальной и конечной температурой процесса? Ответ поясните.

3.2 Лабораторная работа №2. Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах $\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Цель работы

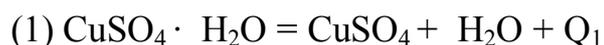
Расчетным методом на основе эмпирических данных определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах $\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Используемые реактивы и оборудование

- комплекс учебно-лабораторный «Химия»:
 - модуль «Универсальный контроллер»;
 - модуль «Термостат»;
- электронные весы Pioneer (погрешность $\pm 0,005$ г);
- безводная соль нитрат калия (с известной теплотой растворения, массой 1-2 г);
- соль кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (навеска массой 1-2 г);
- фарфоровая ступка;
- дистиллированная вода.

Общие сведения

CuSO_4 при соприкосновении с водой образует три формы кристаллогидратов: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Все эти формы связаны друг с другом и с парами воды следующими уравнениями химического равновесия:



Если в соприкосновении с влажным воздухом хранится безводный сульфат меди, то в системе, в зависимости от давления водяных паров, устанавливается равновесие 1, 2 или 3. Количество воды в твердом $\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ или соотношение количеств гидратов разных форм можно установить при помощи калориметрических измерений. Для этого необходимо знать справочные данные (таблица 3.1) – теплоты растворения безводной соли и всех форм гидратов и экспериментально определить теплоту растворения определенного количества кристаллогидрата в воде.

Таблица 3.1 – Теплоты растворения безводного сульфата меди и его кристаллогидратов

Вещество	CuSO_4	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Теплота (Q) растворения 1г соли в 50 см ³ воды, Дж г ⁻¹	389,67	217,88	71,23	-46,09

Порядок выполнения работы

1. В соответствии с пунктами 2.3.1 и 2.4.1 (или 2.4.2) проведите калориметрическое определение действительного значения изменения

температуры растворения соли с известной теплотой растворения. Для этого навеску соли (KNO_3) 1-2 г растворяют в 100 мл воды.

2. В соответствии с пунктом 2.3.2 определите действительное значение ΔT .
3. Определите моляльность полученного раствора и в соответствии с этим, в справочнике [5] найдите значение интегральной теплоты растворения KNO_3 данной моляльности. Если такое значение отсутствует, рассчитайте его интерполяцией.
4. Рассчитайте постоянную калориметра по формуле 3.6.
5. Повторите опыт с неизвестной солью.
6. В соответствии с пунктом 2.3.2 определите действительные значения ΔT .
7. По формуле 3.5 рассчитайте значение теплоты растворения неизвестной соли. По формуле 3.8 рассчитайте значение удельной теплоты растворения кристаллогидрата.
8. На основании сравнения экспериментальных данных со значениями таблицы 3.1 определите, какие типы кристаллогидратов содержатся в экспериментальном образце. Так, если опытное значение q лежит в пределах 217.88-71.32 – то в системе имеет место равновесие (2) и содержатся кристаллогидраты $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.
9. Математически определите состав кристаллогидрата. Для этого следует решить систему уравнений:

$$\begin{cases} 1 = m_1 + m_2 & (3.9) \\ q = m_1 Q_1 + m_2 Q_2 & (3.10) \end{cases}$$

где q – удельная теплота растворения смеси кристаллогидратов Дж г^{-1} ,
 $m_1 + m_2 = 1$ – соответственно масса навески 1 г, состоящей из двух форм кристаллогидратов или безводной соли;

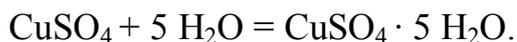
Q_1 и Q_2 – соответственно теплоты растворения кристаллогидратов или безводной соли (таблица 1.3).

10. Рассчитайте молекулярные массы кристаллогидратов и безводной соли. На основании полученных данных составьте пропорции и рассчитайте содержание воды в исследуемом Вами образце.
11. Оформите отчет по лабораторной работе. Оформление работы обязательно включает название, цель, используемое оборудование и реактивы. В отчете должны быть таблицы с результатами изменения температур в двух опытах, графики по этим таблицам, расчеты, выполненные в строгом порядке, в соответствии с формулами, с указанием единиц измерения физических величин. Выполнение расчетов должно отражать ход работы. В выводе необходимо отразить ответы на вопросы: достигнута ли цель работы, если да, то какими методами?

Вопросы для самоконтроля

- ✓ Сформулируйте закон Гесса и следствия из него.

- ✓ Теплота растворения безводного сульфата меди равна $389,67 \text{ Дж г}^{-1}$, теплота растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ равна $-46,09 \text{ Дж г}^{-1}$. Переведите удельные теплоты растворения в молярные и определите тепловой эффект реакции



- ✓ Объясните, почему процесс растворения считают физико-химическим процессом? Какие взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества происходят?
- ✓ Объясните, почему с повышением содержания воды в кристаллогидратах сульфата меди (таблица 3.1) понижается теплота растворения соли в воде?

3.3 Лабораторная работа №3. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Цель работы

Калориметрическим методом определить теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Используемые реактивы и оборудование

- комплекс учебно-лабораторный «Химия»:
 - модуль «Универсальный контроллер»;
 - модуль «Термостат»;
- безводная соль нитрат калия (с известной теплотой растворения, массой 1-2 г);
- раствор NaOH ($C = 0,15 \text{ моль/дм}^3$);
- раствор HCl ($C = 5 \text{ моль/дм}^3$);
- дистиллированная вода.

Общие сведения

При взаимодействии моль-эквивалента сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных растворах выделяется почти одинаковое количество теплоты (55.9 кДж/моль при 298 К). Постоянство теплот нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, из ионов H^+ (точнее - H_3O^+) кислоты и ионов OH^- основания образуются молекулы воды:



При определении тепловых эффектов реакций нейтрализации необходимо учитывать, что при сливании растворов кислоты и основания происходит изменение объемов, то есть нужно еще учитывать две промежуточные теплоты разведения.

Таким образом

$$q = q_1 - q_2, \quad (3.11)$$

где q - теплота нейтрализации; q_1 - теплота нейтрализации и разведения; q_2 - теплота разведения. Теплотой разведения щелочи можно пренебречь, так как в данной работе к большому объему щелочи добавляют небольшой объем кислоты, и объем щелочи мало изменяется в процессе опыта.

Теплоту нейтрализации можно определить по формуле:

$$q = -(m_1c_1 + m_2c_2 + K)\Delta T_1 - (m_2c_2 + m_3c_3 + K)\Delta T_2, \quad (3.12)$$

где m_1, c_1 – масса и теплоемкость щелочи; m_2, c_2 – масса и теплоемкость кислоты; m_3, c_3 – масса и теплоемкость воды; $\Delta T_1, \Delta T_2$ - разность температур при нейтрализации и разведении соответственно.

Принимая, что теплоемкости растворов щелочи и кислоты примерно равны теплоемкости воды ($c_1 = c_2 = c_3 = c$), рассчитываем теплоту нейтрализации по формуле:

$$q = (m_1c + m_2c + K)(\Delta T_1 - \Delta T_2) \quad (3.13)$$

Порядок выполнения работы

1. В соответствии с пунктами 2.3.1 и 2.4.1 (или 2.4.2) проведите калориметрическое определение действительного значения изменения температуры растворения соли с известной теплотой растворения. Для этого навеску соли (KNO_3) 1-2 г растворяют в 100 мл воды.
2. В соответствии с пунктом 2.3.2 определите действительное значение ΔT .
3. Определите моляльность полученного раствора и в соответствии с этим, в справочнике [5] найдите значение интегральной теплоты растворения KNO_3 данной моляльности. Если такое значение отсутствует, рассчитайте его интерполяцией.
4. Рассчитайте постоянную калориметра по формуле 3.6.
5. Проведите калориметрическое определение теплоты процесса нейтрализации и разведения q_1 . Для этого в калориметрический стакан внесите 100 мл раствора щелочи, измеряйте температуру в течение 5 минут, затем через отверстие в крышке калориметра, с помощью мерной пипетки прилейте 3мл кислоты. Продолжайте замеры температуры до тех пор, пока в течение 5 минут не будете наблюдать плавное равномерное её изменение (то есть до окончания заключительного периода опыта).
6. В соответствии с пунктом 2.3.2 определите действительные значения ΔT_1 .
7. Проведите калориметрическое определение теплоты разведения кислоты. Для этого повторите предыдущий опыт, но вместо раствора щелочи используйте дистиллированную воду.
8. В соответствии с пунктом 2.3.2 определите действительные значения ΔT_2 .
9. Теплоту нейтрализации q рассчитайте по формуле 3.13.
10. Полученное значение теплоты нейтрализации пересчитайте на 1 моль кислоты по формуле:

$$\Delta H = \frac{q1000}{VN} , \quad (3.14)$$

где V – объем кислоты, см³; C – концентрация кислоты, моль/дм³.

Если опыт проводить при других концентрациях или объемах щелочи или кислоты, то тепловой эффект пересчитывают на вещество, взятое в меньшем количестве.

11. Сравните полученный результат с табличным (55,9 кДж/моль), найдите погрешность выполнения опыта.
12. Оформите отчет по лабораторной работе. Оформление работы обязательно включает название, цель, используемое оборудование и реактивы. В отчете должны быть таблицы с результатами изменения температур в трех опытах, графики по этим таблицам, расчеты, выполненные в строгом порядке, в соответствии с формулами, с указанием единиц измерения физических величин. Выполнение расчетов должно отражать ход работы. В выводе необходимо отразить ответы на вопросы: достигнута ли цель работы, если да, то какими методами?

Вопросы для самоконтроля

- ✓ Объясните, в чем заключается сущность процесса диссоциации?
- ✓ В чем основное отличие слабых электролитов от сильных? Приведите примеры сильных электролитов.
- ✓ Что называют степенью диссоциации электролита? Зависит ли степень диссоциации сильного электролита от концентрации раствора? Ответ поясните.
- ✓ Подумайте, как изменится теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, если вместо соотношения объемов щелочи и кислоты 100:3 (как в опыте) взять 50:50?
- ✓ Если в данной работе, не меняя объемы и концентрации веществ, заменить соляную кислоту на серную, изменится ли теплота нейтрализации? Почему?

3.4 Лабораторная работа №4. Определение теплоты диссоциации слабых кислот и щелочей

Цель работы

Калориметрическим методом определить теплоту диссоциации слабой кислоты (CH₃COOH) сильным основанием (NaOH).

Используемые реактивы и оборудование

- комплекс учебно-лабораторный «Химия»:
 - модуль «Универсальный контроллер»;
 - модуль «Термостат»;
- безводная соль нитрат калия (с известной теплотой растворения, массой 1-2 г);

- раствор NaOH ($C = 0,15$ моль/дм³);
- раствор CH₃COOH ($C = 5$ моль/дм³);
- дистиллированная вода.

Общие сведения

Слабые электролиты, в частности слабые кислоты и основания, в растворе не полностью диссоциируют на ионы. Поэтому, при смешивании слабой кислоты с сильным основанием или слабого основания с сильной кислотой наряду с образованием воды из гидроксид-ионов OH⁻ и ионов гидроксония H₃O⁺ идет процесс диссоциации слабой кислоты или слабого основания. Причем диссоциация слабого электролита в данном случае проходит полностью.

При смешении кислоты и щелочи необходимо учитывать разведение кислот и оснований, поэтому тепловой эффект смешения Q_1 будет складываться из следующих тепловых эффектов:

- Q_2 – теплоты образования воды из ионов;
- Q_3 – теплоты разведения кислоты основанием;
- Q_4 – теплоты разведения основания кислотой;
- $Q_{\text{дисс}}$ – теплоты диссоциации слабого электролита.

В данной работе большой объем щелочи нейтрализуют малым объемом кислоты, поэтому значением Q_4 можно пренебречь, тогда

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_{\text{дисс}} \quad (3.15)$$

$$Q_{\text{дисс}} = Q_1 - Q_2 - Q_3 \quad (3.16)$$

Порядок выполнения работы

1. В соответствии с пунктами 2.3.1 и 2.4.1 (или 2.4.2) проведите калориметрическое определение действительного значения изменения температуры растворения соли с известной теплотой растворения. Для этого навеску соли (KNO₃) 1-2 г растворяют в 100 мл воды.
2. В соответствии с пунктом 2.3.2 определите действительное значение ΔT .
3. Определите молярность полученного раствора и в соответствии с этим, в справочнике [5] найдите значение интегральной теплоты растворения KNO₃ данной молярности. Если такое значение отсутствует, рассчитайте его интерполяцией.
4. Рассчитайте постоянную калориметра по формуле 3.6.
5. Определите теплоту смешения раствора CH₃COOH раствором NaOH - Q_1 . Для этого в калориметрический стакан внесите 100 мл раствора щелочи, измерьте температуру в течение 5 минут, затем через отверстие в крышке калориметра, с помощью мерной пипетки прилейте 3мл кислоты. Продолжайте замеры температуры до тех пор, пока в течение 5 минут не будете наблюдать плавное равномерное её изменение (то есть до окончания заключительного периода опыта).
6. В соответствии с пунктом 2.3.2 определите действительные значения ΔT_1 .
7. По формуле 3.5 рассчитайте теплоту процесса смешения Q_1 .

8. Определите теплоту образования воды (нейтрализации сильной кислоты сильным основанием) – Q_2 . Для этого можно использовать результаты, полученные в работе № 3 или справочные данные.
9. Проведите калориметрическое определение теплоты разведения кислоты – Q_3 . Для этого повторите предыдущий опыт, но вместо раствора щелочи используйте дистиллированную воду.
10. В соответствии с пунктом 2.3.2 определите действительные значения ΔT_3 .
11. По формуле 3.5 рассчитывают теплоту процесса разведения кислоты Q_3 .
12. Теплоту диссоциации уксусной кислоты рассчитайте по формуле 3.16.
13. Оформите отчет по лабораторной работе. Оформление работы обязательно включает название, цель, используемое оборудование и реактивы. В отчете должны быть таблицы с результатами изменения температур в двух опытах, графики по этим таблицам, расчеты, выполненные в строгом порядке, в соответствии с формулами, с указанием единиц измерения физических величин. Выполнение расчетов должно отражать ход работы. В выводе необходимо отразить ответы на вопросы: достигнута ли цель работы, если да, то какими методами?

Вопросы для самоконтроля

- ✓ Объясните, какие процессы происходят в системе при смешении слабого электролита с сильным?
- ✓ Почему заметна существенная разница в тепловых эффектах реакции нейтрализации между двумя сильными электролитами, с одной стороны, и сильным и слабым электролитом, с другой?
- ✓ Объясните, почему при интерпретации данных калориметрических опытов используют графический метод?
- ✓ В чем разница понятий «теплота смешения» и «теплота разведения»?
- ✓ В каком случае нельзя пренебрегать значением теплоты разведения щелочи?
- ✓ Как опытным путем можно определить теплоту разведения электролита?
- ✓ Можно ли прямым способом опытным путем определить теплоту диссоциации слабого электролита? Ответ поясните.

Библиографический список

- 1 Бокштейн Б.С., Менделеев М.И. Краткий курс физической химии. – М.: МИСИС, 2002.

- 2 Грызунов В.И., Серженко Л.Ф., Шамова В.А. Сборник задач по физической химии. –М.: Учеба, 2003.
- 3 Грызунов В.И., Серженко Л.Ф. Физическая химия: Лабораторный практикум. – Новотроицк, 2000.
- 4 Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учебник для вузов. – 5-е изд., перераб и доп. – М.: Металлургия, 2001.
- 5 Краткий справочник физико-химических величин / под. Ред. А.А.Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983.
- 6 Пономарева К.С., Гугля В.Г., Никольский Г.С.Сборник задач по физической химии. – М.: МИСИС, 2007.
- 7 Эткинс П. Физическая химия: Учебник для вузов, перевод с английского. – М.: Мир, - 1980.

НЕФЁДОВА Евгения Викторовна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Часть 1. Химическая термодинамика
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Подписано в печать 02.03.2012
Плоская печать. Усл.печ.л.2,0

Формат 60x84/16.
Тираж 100экз.

Бумага тип.№1.
Заказ

НФ НИТУ «МИСиС»
462359, Оренбургская обл., г.Новотроицк, ул.Фрунзе, дом 8
