



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

К а ф е д р а аналитической и физической химии

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ

Методические указания
к лабораторным работам № 1, 2

Самара
Самарский государственный технический университет
2019

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 544.332

Химическая термодинамика. Термохимия. Метод. указ. к лаб. занятиям / Сост. *Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных*. Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2019. 20 с.

Рассмотрены теоретические основы термохимии и экспериментальное определение теплот гидратообразования и нейтрализации калориметрическим методом.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физическую химию в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02, 22.03.01, 22.03.02 и специалитета по направлениям 020100 и 240300.

УДК 544.332

Составители: д-р хим. наук Ю.В. Рублинецкая,
канд. хим. наук Н.А. Расщепкина,
канд. хим. наук Б.М. Стифатов,
канд. хим. наук Е.О. Ильиных.

Рецензент д-р хим. наук Гаркушин И.К.
(Самарский государственный технический университет)

© Рублинецкая Ю.В., Расщепкина Н.А.,
Стифатов Б.М., Ильиных Е.О.,
составление 2019

© Самарский государственный
технический университет, 2019

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Химическая термодинамика. Термохимия

Термодинамика – это наука, занимающаяся изучением взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы. Термодинамика опирается на два закона, которые называются её *первым* и *вторым началами*.

Предметом изучения *химической термодинамики* являются энергетические эффекты химических и физико-химических процессов.

Термохимия, раздел химической термодинамики, включающий измерение и вычисление тепловых эффектов реакций, фазовых переходов (например, парообразования) и других процессов, изучение теплоёмкостей, энтропий веществ и физико-химических систем, а также температурной зависимости тепловых эффектов. Для термохимических измерений используют *калориметры*.

Трудность, а иногда и невозможность непосредственного измерения тепловых эффектов многих процессов часто приводит к необходимости их определения косвенным путём - к вычислению с помощью основного закона термохимии - *закона Гесса*, являющегося следствием первого закона термодинамики.

1.2. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики является законом сохранения и превращения энергии в процессах, которые сопровождаются выделением, поглощением или преобразованием теплоты. Он устанавливает, что тепло q , сообщенное какой-либо системе, идет на увеличение ее внутренней энергии ΔU и совершение системой работы A :

$$q = \Delta U + A \quad (1)$$

или для бесконечно малого количества теплоты:

$$\delta q = dU + \delta A. \quad (2)$$

Если единственным видом работы, совершаемой системой, является работа расширения $\delta A = p dV$, то:

$$\delta q = dU + p dV. \quad (3)$$

Положительной считается энергия в форме теплоты или работы, получаемая системой из окружающей среды.

Внутренняя энергия термодинамической системы равна сумме кинетических и потенциальных энергий всех частиц, составляющих данную систему, без учета кинетической и потенциальной энергии системы в целом. Если, например, система представляет собой твердое тело, то внутренняя энергия этого тела включает энергию молекул, атомов, ионов и электронов, составляющих данное тело, но не содержит кинетическую энергию всего тела, связанную с движением этого тела как целого. Абсолютная величина внутренней энергии тела неизвестна, но для применения химической термодинамики к изучению химических явлений важно знать только изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Внутренняя энергия является функцией состояния, то есть ее изменение не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы. Поскольку бесконечно малая работа расширения $\delta A = pdV$, то при $V = \text{const}$ $dV = 0$ и $\delta A = 0$, то $\delta q = dU$ и

$$q_{V} = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (4)$$

т.е. *тепловой эффект изохорного процесса равен изменению внутренней энергии системы.*

При $p = \text{const}$ интегрирование уравнения (2) и простые преобразования дают:

$$q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Функция

$$H = U + pV \quad (5)$$

называется *энтальпией*. Тогда

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (6)$$

Тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии системы. Энтальпия, также, как и внутренняя энергия, является функцией состояния. Величину ΔH считают положительной ($\Delta H > 0$), если энтальпия системы возрастает.

Из уравнения (5) для реакции, протекающей при $p = \text{const}$, вытекает соотношение:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + p\Delta V.$$

По уравнению Менделеева-Клапейрона $pV = nRT$. Для реакции можно записать $p\Delta V = \Delta_r nRT$. Исходя из полученного выражения, уравнение (5) для реакции, протекающей при $p = \text{const}$, можно преобразовать к виду:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r nRT, \quad (7)$$

где $\Delta_r n$ - изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания химической реакции:

$$\Delta_r n = \sum (n_i)_{\text{кон}} - \sum (n_i)_{\text{исх.}}$$

Уравнение (7) дает взаимосвязь теплового эффекта при постоянном давлении ($\Delta_r H$) с тепловым эффектом при постоянном объеме ($\Delta_r U$). *Экзотермическая реакция* сопровождается выделением теплоты, при этом $\Delta_r H < 0$, $\Delta_r U < 0$, *эндотермическая* - сопровождается поглощением теплоты, при этом $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r U > 0$.

Зная тепловые эффекты при $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$, можно вывести соотношение для теплоемкостей.

В общем случае *теплоемкостью системы* называется отношение количества сообщенной ей теплоты к вызванному этим повышению температуры:

$$\bar{c} = \frac{q}{T_2 - T_1} = \frac{q}{\Delta T},$$

где \bar{c} - средняя теплоемкость системы в интервале температур.

Теплоемкость системы, соответствующая бесконечно малому изменению температуры, называется *истинной теплоемкостью*:

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T} = \frac{\delta q}{dT}. \quad (8)$$

Когда теплоемкость относится к единице массы (1кг, 1г), то она называется *удельной теплоемкостью* и измеряется в [кДж/(кг·К)] или [Дж/(г·К)]; когда она относится к одному моль вещества - *молярной теплоемкостью* с размерностью [Дж/(моль·К)]. Молярная и удельная теплоемкости связаны соотношением $c = c_{y \partial} M$, где M - молярная масса, кг/кмоль или г/моль.

В зависимости от условий, в которых проводят нагревание, различают *изохорную теплоемкость* c_v и *изобарную теплоемкость* c_p .

При $V = \text{const}$ вся сообщенная веществу теплота увеличивает его внутреннюю энергию, так как при нагревании без изменения объема не производится работы.

При $p = \text{const}$, наряду с расходом теплоты на увеличение внутренней энергии вещества, производится еще и работа против внешнего давления вследствие расширения вещества при повышении температуры. Эта работа требует затраты дополнительного количества теплоты, *поэтому изобарная теплоемкость всегда больше изохорной*.

Учитывая уравнения (4) и (8), для процессов при $V = \text{const}$

$$c_V = \frac{dq_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Для идеального газа, внутренняя энергия которого зависит только от температуры,

$$c_V = \frac{dU}{dT}.$$

При $p = \text{const}$, учитывая уравнения (6) и (8), $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$.

Для идеального газа

$$c_p = \frac{dH}{dT} = \frac{d(U + pV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(pV)}{dT},$$

Для одного моль идеального газа $pV = RT$. Тогда

$$c_p = \frac{dH}{dT} = \frac{d(U + pV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(RT)}{dT} = c_V + R.$$

Уравнение $c_p = c_V + R$ называется *уравнением Майера*.

1.3. Закон Гесса

Из уравнений (4) и (6) следует, что для *изохорного и изобарного процессов теплота процесса приобретает свойства функций состояния, то есть она не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы*. Это положение было сформулировано Г.И. Гессом (1840 г.) и называется *законом Гесса*.

Закон Гесса является математическим следствием первого закона термодинамики. Он составляет теоретическую основу *термохимии*, как раздела физической химии, занимающегося изучением тепловых эффектов различных химических процессов.

В термохимии при написании химического уравнения принято включать в него тепловой эффект реакции и агрегатное состояние участников реакции. Такие уравнения называют *термохимическими*.

Поскольку тепловой эффект реакции зависит от термодинамических параметров, систему приводят к *стандартному состоянию* ($p=1$ бар), а стандартную энтальпию реакции обозначают $\Delta_r H^0_T$. Если $T=298\text{K}$, то $\Delta_r H^0_{298}$.

Большое практическое значения имеют *следствия* из закона Гесса:

а) изменение энтальпии химической реакции не зависит от числа ее промежуточных стадий, т.е. суммарный тепловой эффект реакции на каком-либо одном пути равен суммарному тепловому эффекту на любом другом пути;

б) энтальпия прямой химической реакции равна, взятой с противоположным знаком, энтальпии обратной химической реакции;

в) тепловой эффект химической реакции $\Delta_r H^0$ равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции (конечных веществ) и сумм энтальпий образования исходных (начальных) веществ, взятых с соответствующими стехиометрическими коэффициентами.

$$\Delta_r H^0 = \sum(n_i \Delta_f H_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n_i \Delta_f H_{298}^0)_{\text{исх}},$$

где n_i - стехиометрический коэффициент i -того компонента.

Энтальпией образования называется тепловой эффект образования одного моль данного соединения из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии. При стандартном давлении и температуре 298 К энтальпия образования обозначается $\Delta_f H_{298}^0$ (нижний индекс « f » означает *formation* – образование). Стандартные энтальпии образования соединений приведены в справочниках физико-химических величин [1].

Например, при $p = 1$ бар и $T = 298$ К протекает реакция:



Для реакции (9) $\Delta_r H^0$ можно вычислить по формуле:

$$\Delta_r H^0 = m \Delta_f H_{298}^0 (M) + z \Delta_f H_{298}^0 (Z) - b \Delta_f H_{298}^0 (B) - d \Delta_f H_{298}^0 (D).$$

д) тепловой эффект реакции равен разности сумм энтальпий сгорания исходных веществ и сумм энтальпий сгорания продуктов реакции, взятых с соответствующими стехиометрическими коэффициентами.

Энтальпией сгорания называется тепловой эффект реакции окисления 1 моль данного соединения кислородом с образованием высших оксидов соответствующих элементов. При стандартном давлении и температуре 298 К обозначается $\Delta_c H_{298}^0$ (нижний индекс c означает *combustion* – сгорание).

Для реакции (9) имеем:

$$\Delta_r H^0 = \sum(n_i \Delta_c H_{298}^0)_{\text{исх}} - \sum(n_i \Delta_c H_{298}^0)_{\text{кон}},$$

где $\Delta_c H_{298}^0$ - стандартная энтальпия сгорания; n_i - стехиометрический коэффициент i -того компонента.

Таким образом, закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты реакций, экспериментальное определение которых сопряжено с большими сложностями.

Из множества тепловых эффектов реакций, изучаемых термохимией, наибольший интерес представляют:

- 1) *энтальпия растворения вещества и энтальпия разбавления раствора;*
- 2) *энтальпия нейтрализации;*
- 3) *энтальпия гидратообразования;*
- 4) *энтальпия полиморфных и агрегатных превращений.*

Энтальпия растворения. При смешивании жидкостей, растворении газов и твердых тел происходит поглощение или выделение теплоты. Теплота, выделяющаяся или поглощающаяся при смешивании чистых веществ до образования раствора определенной концентрации, называется *интегральной энтальпией растворения* $\Delta_m H$.

Энтальпия растворения одного моль вещества в очень большом количестве раствора постоянной концентрации называется *дифференциальной (или парциальной) энтальпией растворения*.

Тепловой эффект растворения кристаллической соли $\Delta_m H$ складывается из изменения энтальпии при разрушении кристаллической решетки соли и удалении ионов на расстояния, отвечающие объему раствора $\Delta_{\text{реш}} H$, и изменения энтальпии раствора при взаимодействии ионов с растворителем, то есть *химической энтальпии гидратации* (сольватации) ионов и анионов $\Delta_h H^\pm$. Разрушение кристаллической решетки происходит с поглощением теплоты, гидратация ионов - с выделением теплоты:

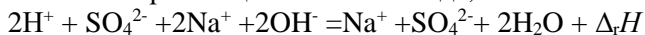
$$\Delta_m H = \Delta_{\text{реш}} H + \Delta_h H^\pm.$$

Энтальпией гидратообразования называется тепловой эффект реакции присоединения к 1 моль безводной соли соответствующего количества воды и образования кристаллогидрата.

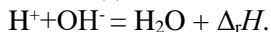
Энтальпия нейтрализации – это тепловой эффект реакции, наблюдающийся при нейтрализации 1 моль эквивалента сильной кислоты 1 моль эквивалента сильного основания. Например,



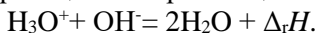
для уравнения нейтрализации в ионном виде,



или в сокращенном ионном виде



Таким образом, в случае нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, независимо от природы аниона кислоты и катиона основания, протекает один и тот же процесс - образование молекулы воды из ионов водорода и гидроксид-ионов. Этому процессу соответствует тепловой эффект, называемый *энтальпией нейтрализации*. Более правильной записью реакции нейтрализации будет уравнение



Нейтрализация слабых кислот сильными основаниями или сильных кислот слабыми основаниями сопровождается одновременной диссоциацией слабого электролита. При этом выделяется или поглощается *теплота диссоциации*, которая зависит от теплоты, поглощаемой при распаде молекул на ионы, теплоты гидратации ионов молекулами растворителя. Теплота диссоциации может быть как положительной, так и отрицательной.

Таким образом, энтальпия нейтрализации слабых кислот и оснований складывается из двух величин: энтальпии образования воды из ионов и энтальпии диссоциации слабого электролита.

Для получения в ходе эксперимента достаточно точного значения теплового эффекта процесса, необходимо, чтобы он протекал быстро и до конца.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	Определение энтальпии гидратообразования
---------------------	--

Цель работы: определение теплового эффекта реакции гидратообразования.

Сущность работы

Прямое калориметрическое определение энтальпии гидратообразования при взаимодействии безводной соли и воды невозможно вследствие малой скорости протекания процесса. В связи с этим для достижения поставленной цели нужно решить задачи: во-первых, разработать схему вычисления на основе закона Гесса энтальпии гидратообразования, исходя из энтальпий растворения безводной соли и кристаллогидрата; во-вторых, определить теплоты растворения безводной соли q_2 и кристаллогидрата q_1 .

Схема получения разбавленного раствора соли из безводной соли X и кристаллогидрата $X \cdot nH_2O$ представлена на рис. 1. Растворение безводной соли и кристаллогидрата нужно проводить в таких количествах воды, чтобы полученный раствор в обоих случаях имел одинаковую концентрацию.

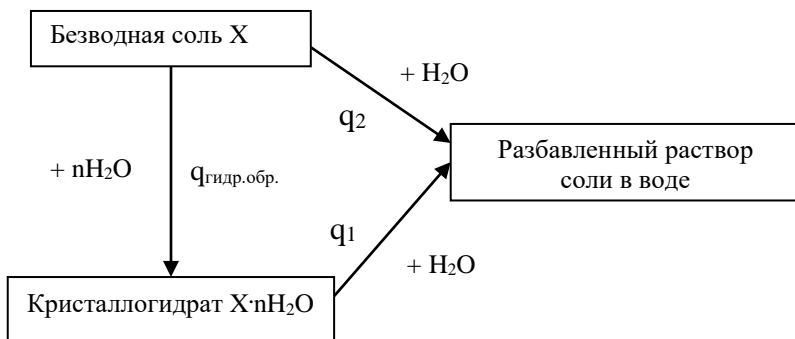


Рис. 1. Схема получения разбавленного раствора соли из безводной соли X и кристаллогидрата $X \cdot nH_2O$

В соответствии с законом Гесса и схемой получения разбавленного раствора соли из безводной соли X и кристаллогидрата $X \cdot nH_2O$ (рис. 1) можно определить теплоту растворения безводной соли из соотношения $q_2 = q_{\text{гидр.обр.}} + q_1$, где $q_{\text{гидр.обр.}}$ - теплота гидратообразования, откуда $q_{\text{гидр.обр.}} = q_2 - q_1$.

Приборы и реактивы

1. Весы технические.
2. Калориметр.
3. Магнитная мешалка.
4. Термометр Бекмана или ЛТ 300.
5. Плитка электрическая.
6. Фарфоровая чашка.
7. Воронка стеклянная.
8. Пробирки с пробками (2 шт).
9. Штатив химический.
10. Бюретка.
11. Фарфоровая ступка.

Ход выполнения работы

Определение теплоты растворения производят в простейшем калориметре (рис. 2), который представляет два вставленных друг

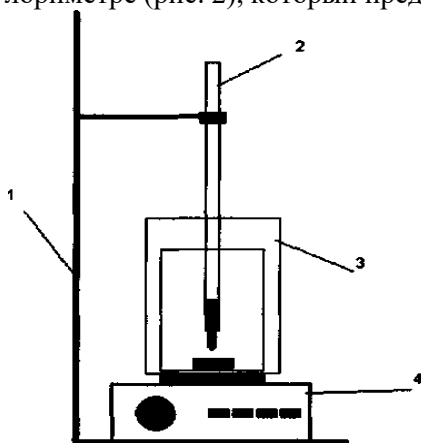


Рис. 2. Схема установки для измерения теплоты растворения соли: 1 – штатив; 2 – термометр; 3 – калориметр; 4 – магнитная мешалка.

друга стеклянных стакана с термометром и мешалкой. Внутренний стакан ставится на теплоизоляционную подставку, находящуюся на дне внешнего стакана. Перемешивание раствора проводят магнитной мешалкой. Для определения теплоты гидратообразования проводят два опыта, для каждого из которых взвешивают две пустых стеклянных пробирки. Затем взвешивают две порции кристаллогидрата (масса указана в задании). Взвешивание проводят на технических весах с точностью взвешивания 0,01 г.

Одну порцию помещают в сухую взвешенную пробирку № 1. Вторую порцию прокаливают в фарфоровой чашечке на плитке для удаления из нее кристаллизационной воды. Прокаливание ведут при перемешивании до изменения цвета порошка. Обезвоженную соль, не охлаждая, высыпают в пробирку № 2 и закрывают корковой пробкой. Затем во внутренний цилиндр калориметра при помощи бюретки наливают заданный объем дистиллированной воды, помещают в него стержень магнитной мешалки, закрывают калориметр крышкой. Через отверстия в крышке калориметра опускают в воду настроенный термометр Бекмана (инструкция по настройке приведена в приложении 1) или ЛТ 300 и пробирку № 1 с навеской кристаллогидрата. Через 10-15 мин, т. е. после того, как пробирка с солью примет температуру растворителя, включают мешалку и начинают наблюдение за температурой. В течение следующих 9 минут *ежесекундно* записывают показания термометра. На 10-й минуте содержимое пробирки высыпают в калориметр, перемешивают до полного растворения взятой навески соли и продолжают *ежесекундно* измерение температуры еще 10 мин. Все результаты измерения температур сводят в таблицу и на ос-

новании данных строят график (рис. 3) в координатах «время – температура». Скачок температуры Δt находят экстраполяцией прямых ab и cd до 10-той минуты.

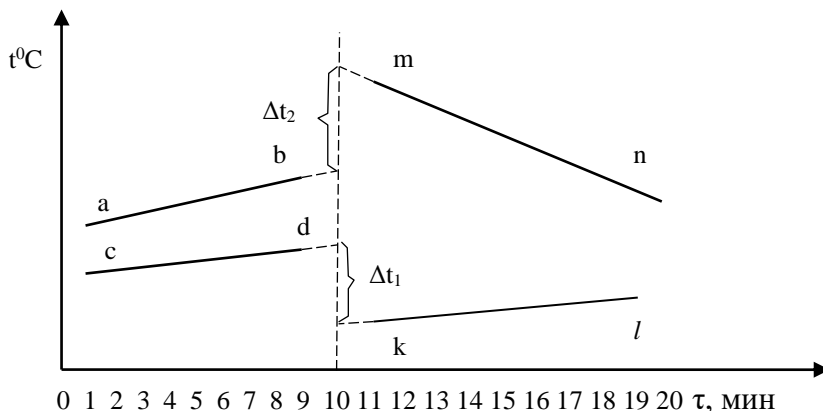


Рис. 3. График зависимости изменения температуры от времени при определении теплоты гидратообразования.

Теплоту растворения гидратированной соли q_1 рассчитывают по формуле

$$q_1 = (D + m_1 C_1) t_1,$$

где m_1 – масса раствора в калориметре, равная сумме масс навески и воды, г; C_1 – теплоемкость раствора, Дж/(г·К); D – постоянная калориметра, равная

$$D = (m_1 + m_2) C_2 + V C_3,$$

где m_1 – масса внутреннего стакана калориметра с мешалкой, г; C_2 – теплоемкость стекла, Дж/(г·К); m_2 – масса пробирки, г; V – объем погруженной в жидкость части термометра в мл; C_3 – теплоемкость стекла и ртути ртутного термометра или нержавеющей стали для термометра ЛТ 300, Дж/(г·К). Значения теплоемкостей C_1 , C_2 и C_3 приведены в таблице 1 приложения 1 практикума. Объем погруженной части термометра определяется приблизительно с помощью цилиндра с водой по объему воды, вытесненной погруженной частью термометра. Теплоту растворения безводной соли определяют по формуле

$$q_2 = (D + m_1 C_1) \Delta t_2,$$

где Δt_2 определяют по графику.

Теплоту гидратообразования $q_{\text{гидр.обр.}}$ одного моль соли (Дж/моль) рассчитывают по формуле

$$q_{\text{гидр.обр.}} = \frac{(q_2 - q_1)M_{\text{кр}}}{m_{\text{нав}}},$$

где q_2 – теплота растворения безводной соли; q_1 – теплота растворения кристаллогидрата; $M_{\text{кр}}$ – молярная масса кристаллогидрата, г/моль; $m_{\text{нав}}$ – навеска вещества.

Затем оформляют отчет о проведенной работе. Отчет должен содержать: задание, краткое изложение теории, хода работы, список используемых приборов, реактивов, график зависимости изменения температуры от времени при определении теплоты гидратообразования, таблицу экспериментальных данных, формулы, расчеты, выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	Определение энтальпии нейтрализации
------------------------	--

Цель работы: определение теплового эффекта реакции нейтрализации.

Сущность работы

В случае нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, независимо от природы аниона кислоты и катиона основания, протекает один и то же процесс – образование молекулы воды из водородных и гидроксильных ионов. В связи с этим для достижения поставленной цели нужно решить задачи: во-первых, определить энтальпию нейтрализации сильной кислоты сильным основанием; во-вторых, вычислить на основе закона Гесса энтальпию образования воды из ионов и сравнить расчетное и экспериментальное значения.

Приборы и реактивы

1. Калориметр.
2. Магнитная мешалка.
3. Термометр ртутный на 100⁰С (2 шт).
4. Коническая колба на 250 мл.
5. Цилиндры мерные.
6. Воронка стеклянная.
7. Штатив химический (2 шт).

Ход выполнения работы

Теплоту нейтрализации можно определить на установке, схема которой приведена на рис. 4.

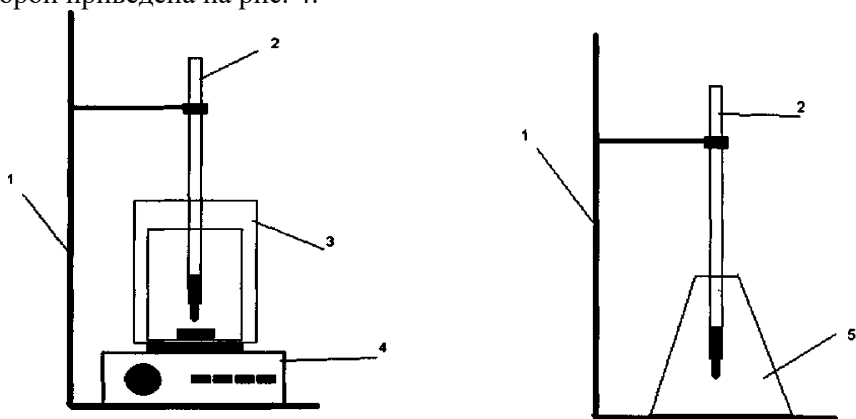


Рис. 4. Схема установки для определения теплоты нейтрализации:
1 - штатив; 2 – термометр; 3 – калориметр; 4 – магнитная мешалка; 5 - колба.

Измерения ведут с помощью калориметра, который представляет собой два вставленных друг в друга стеклянных стакана. Во внутренний стакан калориметра наливают раствор (кислоты или основания) объем, которого в соответствии с заданием больше, и погружают через отверстие в крышке калориметра термометр, закрепленный в штативе, так чтобы он не касался стенок и дна стакана. Включают перемешивание стержнем магнитной мешалки.

В коническую колбу наливают раствор объем, которого в соответствии с заданием меньше, и погружают второй термометр. В течение 9 мин *ежесекундно* регистрируют температуры в обоих сосудах, записывая данные измерений. В 10-ю минуту вливают раствор из колбы в калориметр через воронку, вставленную в его крышку, и с 11-й до 20-й минуты измеряют температуру смеси.

По полученным данным строят график зависимости температуры от времени для кислоты, основания и их смеси (рис. 5).

Температуру обоих растворов и температуру смеси в 10-ю минуту определяют графическим интерполированием полученных данных на 10 минуту.

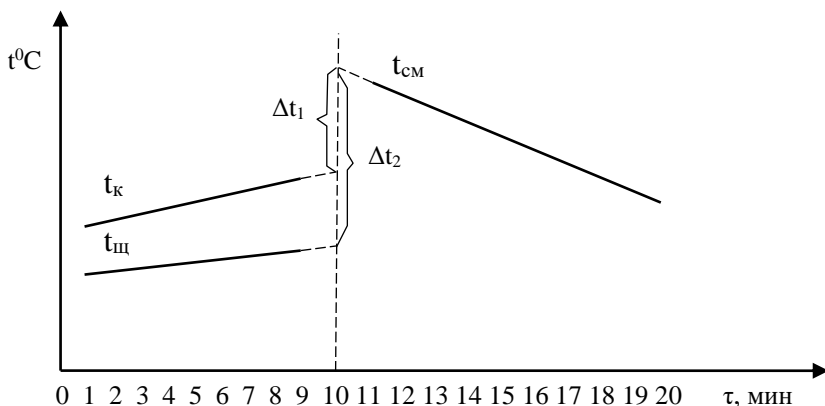


Рис. 5. График зависимости изменения температуры от времени при определении теплоты нейтрализации

Расчет теплоты реакции нейтрализации производят по формуле

$$q = m_k C_k (t_{см} - t_k) + m_{щ} C_{щ} (t_{см} - t_{щ}) + D(t_{см} - t),$$

где t_k , $t_{щ}$, t – температура кислоты, щелочи и раствора, находившегося в калориметре до нейтрализации, $t_{см}$ – температура раствора смеси после нейтрализации (10-я минута); $m_k C_k$ – произведение массы на теплоемкость для раствора кислоты; $m_{щ} C_{щ}$ – произведение массы на теплоемкость для раствора щелочи; D – постоянная калориметра, которую находят по формуле

$$D = m_{кал} \cdot C_{кал} + V_T C_T,$$

где $m_{кал}$ – масса внутреннего стакана калориметра с мешалкой, г; $C_{кал}$ – удельная теплоемкость стекла, Дж/(г·К); V_T – объем погруженной в жидкость части термометра, мл; C_T – теплоемкость стекла и ртути термометра, Дж/(г·К). Значения теплоемкостей приведены в таблице 1 приложения 1 к данному практикуму.

Объем погруженной части термометра определяется приблизительно с помощью цилиндра с водой по объему воды, вытесненной погруженной частью термометра. Теплота реакции нейтрализации ($q_{нейтр.}$) рассчитывается на один моль вещества (Дж/моль) по формуле

$$q_{нейтр.} = \frac{q \cdot 1000}{V \cdot c},$$

где q - теплота реакции нейтрализации, Дж; c – молярная концентрация эквивалента вещества, взятого в недостатке (кислоты или основания), моль/л; V – объем раствора, взятый для нейтрализации, мл.

Рассчитайте стандартную энтальпию нейтрализации, используя следствие из закона Гесса. Сравните экспериментальное и расчетное значения.

Отчет о проведенной работе должен содержать: задание, краткое изложение теории хода работы, список используемых приборов, реактивов, график зависимости изменения температуры от времени при определении теплоты нейтрализации, таблицу экспериментальных данных, формулы, расчеты, выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Термодинамика, химическая термодинамика, термохимия.
2. Первое начало термодинамики.
3. Внутренняя энергия как функция состояния системы.
4. Тепловой эффект реакции.
5. Тепловые эффекты реакций образования, сгорания, нейтрализации, гидратообразования, растворения.
6. Закон Гесса и следствия из него. Расчет тепловых эффектов химических реакций. Использование закона Гесса для определения теплоты гидратообразования.
7. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.
8. Калориметрия, постоянная калориметра.
9. В каких случаях для реакций можно пренебречь различием ΔH и ΔU ?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии: учебное пособие: Ч. 1. -М.: БИНОМ, 2013. – 320 с.
2. Практические работы по физической химии: учеб. пособие для вузов / А.А. Равдель, А.М. Пономарева; под ред. К.П. Мищенко. - М.: Высш. шк., 2002 - 384 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - М.: Химия, 2002. - 327 с.
4. Физическая химия: практикум / Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных, В.В. Слепушкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2018. – 200 с. ISBN 978-5-7964-2178-9.

Работа с ртутным термометром Бекмана (метастатическим)

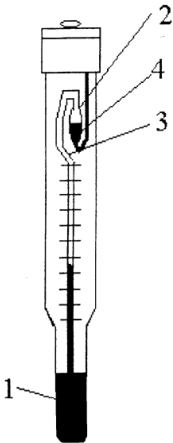


Рис. П.1. Термометр Бекмана: 1 – нижний резервуар с ртутью для основной шкалы; 2 – место соединения стеклянным капилляром нижнего и верхнего резервуаров; 3 – капилляр; 4 – верхний резервуар с ртутью для дополнительной шкалы.

Ртутный термометр Бекмана (метастатический) используется для измерения с высокой точностью ($0,002^{\circ}\text{C}$) небольших изменений температур ($3 - 5^{\circ}\text{C}$) относительно температуры, на которую он настроен. Изобретён немецким химиком Э. Бекманом (1888 г.). Имеет основную и дополнительную шкалы с соответствующими резервуарами с ртутью. Интервал температур, измеряемых термометром, обусловлен количеством ртути в резервуаре 1 и капилляре 3 термометра. Ртуть из резервуара 1 может быть частично удалена в дополнительный резервуар 4, снабженный вспомогательной шкалой на всю область применения термометра с ценой деления $1-2^{\circ}\text{C}$ (на рис. не показана). Отсюда название термометра от греч. *metástasis*, что означает перемещение, удаление.

Необходимо, чтобы уровень был приблизительно на середине основной шкалы, что позволяет измерять как положительное, так и отрицательное изменение температуры в интервале $2,5^{\circ}\text{C}$.

Для настройки термометра погружают его нижнюю часть в стакан с водой, с температурой равной температуре воды в калориметре. Температуру контролируют с помощью обыкновенного лабораторного ртутного термометра на 100°C . Если уровень ртути в основной шкале *выше необходимого* то, термометр извлекают из воды и рукой нагревают нижний резервуар с ртутью так, чтобы при расширении избыток ртути повис в виде небольшой капли над верхним резервуаром. Затем, держа термометр за середину левой рукой, **ОСТОРОЖНО** ударяют по ней правой рукой, чтобы избыточная капля ртути оторвалась и упа-

ла в верхний резервуар. После этого снова проверяют уровень ртути на основной шкале, погрузив термометр в воду с температурой настройки. Операцию повторяют до установления необходимого уровня ртути на основной шкале.

Если уровень ртути в основной шкале *ниже необходимого* то, ртуть добавляют в основной резервуар из вспомогательного. Для этого нагревают ртуть в нижнем резервуаре до образования капли над верхним резервуаром. Затем осторожно переворачивают термометр, чтобы столбик ртути верхнего резервуара соединился с ртутью нижнего резервуара. После этого очень осторожно переворачивают термометр так, что не произошел разрыв ртути в месте соединения, и погружают термометр в жидкость с контрольной температурой. Наблюдают за уровнем ртути в верхнем резервуаре по его дополнительной шкале и, как только, уровень достигнет значения, приблизительно равного значению на контрольном термометре, **ОСТОРОЖНО** разрывают соединение ртути в верхнем и нижнем резервуарах ударом правой руки по левой, как указано выше. Операцию повторяют до установления необходимого уровня ртути на основной шкале.

Настроенный термометр Бекмана немедленно закрепляют вертикально в штативе, погрузив нижнюю часть в воду в калориметре так, чтобы термометр не касался стенок и дна стакана калориметра.

Настроенный термометр **НЕЛЬЗЯ** класть горизонтально на лабораторный стол, т.к. это грозит повреждением термометра и ведет к потере его настройки.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица П2.

Теплоемкости материалов, используемых при калориметрических измерениях

Материал	Теплоемкость
1. Латунь	0,389 Дж/(гК)
2. Алюминий	0,903 Дж/(гК)
3. Стекло	0,791 Дж/(гК)
4. Медь	0,381 Дж/(гК)
5. Нержавеющая сталь	0,504 Дж/(г К)
6. Разбавленные растворы электролитов	4,184 Дж/(гК)
7. Ртуть, стекло	1,925 Дж моль ⁻¹ ·К ⁻¹

Химическая термодинамика. Термохимия.

Составители: *РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна*
РАСЦЕПКИНА Наталья Афанасьевна
СТИФАТОВ Борис Михайлович
ИЛЬИНЫХ Елена Олеговна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 08.04.19
Формат 60x84 1/16. Бум. типор. №2
Усл. п. л. 1,25. Уч.-изд. л. 1,16
Тираж 50 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.