

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ**  
**НАЦИОНАЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ УКРАИНЫ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

**к выполнению лабораторных работ по дисциплине  
"Физическая химия", раздел "Термохимия" для  
студентов всех форм обучения**

**Утверждено**  
**на заседании Ученого Совета академии**  
**Протокол №1 от 31.01.06**

**Днепропетровск НМетАУ 2006**

УДК 541.1(07)

Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине "Физическая химия", раздел "Термохимия" для студентов направления 0904 – металлургия всех форм обучения / Сост.: Л.В. Камкина, С.Н. Масленко, В.В. Величко. - Днепропетровск: НМетАУ, 2006.- 38 с.

Изложены основные понятия и законы термохимии, приведены методы расчетов тепловых эффектов для различных условий металлургической технологии, указания к лабораторным работам, цель которых: углубление теоретических знаний, освоение навыков постановки и проведения экспериментов, обучение работе с лабораторным оборудованием, обработка результатов опытов, умение делать выводы.

Предназначены для студентов направления 0904 - металлургия всех форм обучения.

Ответственная за выпуск Л.В. Камкина, д-р техн. наук, проф.

Рецензенты: Л.В. Крюкова, канд. хим. наук, доц. (УДХТУ)

С.А. Слизкий, канд. хим. наук, доц. (ДТУЖТ)

Подписано к печати 14.06.06. Формат 60x84 1/16. Бумага типогр. Печать плоская. Уч.-изд. л. 2,17. Усл. печ. л. 2,15. Тираж 300 экз. Заказ №

Национальная металлургическая академия Украины  
49600, Днепропетровск- 5, пр. Гагарина, 4

---

Редакционно-издательский отдел НМетАУ

## ВВЕДЕНИЕ

Химические процессы сопровождаются не только изменениями состава системы, но и изменениями, происходящими в окружающей среде в результате энергообмена между ними. Эти процессы сопровождаются выделением или поглощением тепла и совершением определенной работы. Особое значение уделяется теплоте, изучением которой и занимается раздел науки, названный термохимией.

В настоящее время термохимия - одна из наиболее развитых областей химической науки. Уже при проектировании технологического производства инженер, в первую очередь, обращается к термохимии и лишь после этого приступает к планированию предстоящего производственного процесса. Большое значение имеет термохимия и в металлургическом производстве, позволяя вести процессы в наиболее экономичных условиях с минимальными энергетическими затратами.

Термохимия занимается экспериментальным изучением тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов, их систематизацией, разработкой общих положений и имеет большое практическое значение.

Знание общих закономерностей термохимии позволяет определить тепловые эффекты различных химических реакций, растворения и других процессов. Термохимические величины необходимы для составления тепловых балансов различных тепловых агрегатов, для вычисления важнейших термодинамических характеристик реакций: термодинамических потенциалов и констант равновесия.

В данной работе кратко изложены основные теоретические положения и законы термохимии, даны методы расчета тепловых эффектов реакций в различных условиях.

В практической части работы представлены приборы, используемые при выполнении термохимических измерений, лабораторные работы, целью которых является более глубокое изучение студентами теории термохимии, освоения ими навыков постановки и проведения экспериментов, обращения с приборами, а также обработки полученных опытных данных.

Лабораторные работы выполняются каждым студентом самостоя-

тельно. Перед началом лабораторных занятий студенты должны ознакомиться с методическими указаниями по выполнению данной лабораторной работы.

После выполнения практической части лабораторной работы студенты должны предоставить преподавателю полученные ими экспериментальные данные. При положительных результатах лабораторная работа оформляется и защищается каждым студентом. Отчет по лабораторной работе оформляется по следующей схеме:

- 1) название работы;
- 2) цель работы;
- 3) основные теоретические положения;
- 4) краткое описание прибора;
- 5) порядок выполнения работы;
- 6) обработка экспериментальных данных, включающая выполнение расчетов и графиков;
- 7) краткие выводы по выполненной работе.

Оформленная надлежащим образом и защищенная студентом работа считается зачтенной.

Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине "Физическая химия", раздел "Термохимия" могут быть использованы студентами всех специальностей.

## 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

В зависимости от природы системы (исходных веществ и продуктов реакции), химическое превращение в ней сопровождается изменением химических связей, что приводит к перераспределению энергии между молекулами, а в результате, поглощается или выделяется теплота.

Если теплота химического взаимодействия направлена от системы в окружающую среду ( $Q < 0$ ), процесс называют экзотермическим.

Если теплота химического процесса направлена из окружающей среды в систему ( $Q > 0$ ), то его называют эндотермическим.

Тепловым эффектом реакции называется изменение энтальпии при

постоянном давлении или внутренней энергии при постоянном объеме системы, рассчитанное на стехиометрические количества реагирующих веществ.

Поэтому изменение энтальпии называют изобарным тепловым эффектом реакции ( $\Delta H$ ), а изменение внутренней энергии - изохорным тепловым эффектом ( $\Delta U$ ). Эти величины взаимосвязаны соотношениями

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad \text{или}$$
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT,$$

где  $\Delta n = n_2 - n_1$  - изменение числа молей газообразных участников реакции;  $n_1$  и  $n_2$  - число молей исходных и конечных газообразных участников реакции;  $R$  - универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $T$  - температура, при которой проходит реакция, К.

Для систем, в которых участвуют только конденсированные (твердые и жидкие) вещества, изменение объема незначительно,  $P\Delta V \rightarrow 0$  и  $\Delta H \approx \Delta U$ . При 0 К  $\Delta nRT = 0$  и  $\Delta H_0 = \Delta U_0$ .

Среди факторов, влияющих на тепловой эффект реакции, особое значение имеют массы реагирующих веществ, их агрегатное состояние, температура и давление. Для упрощения расчетов и в целях стандартизации введено понятие стандартного теплового эффекта реакции  $\Delta H^\circ_{298}$ .

Стандартным тепловым эффектом реакции называется тепловой эффект химического процесса, протекающего в стандартных условиях (298К, 101325 Па).

Стандартные тепловые эффекты многих реакций изучены и приводятся в справочниках [5]. В системе единиц СИ в качестве единицы измерения теплового эффекта реакции взят джоуль (Дж).

Тепловой эффект и теплота реакции не всегда совпадают. В действительности для изобарно-изотермического процесса можно записать такие равенства

$$\Delta U_p = Q_p - W = Q_p - (W_{об} + W') = Q_p - W_{об} - W' = Q_p - P\Delta V - W';$$
$$\Delta U_p + P\Delta V = \Delta H; \quad \Delta H = Q_p - W'.$$

Таким образом тепловой эффект реакции отличается от теплоты на величину полезной работы. Только при условии, когда полезная работа процесса  $W'$  равняется нулю, тепловой эффект и теплота реакции совпада-

ет  $\Delta H = Q_p$ , а  $\Delta U = Q_v$ . Если же  $W' \neq 0$ , то  $\Delta H \neq Q_p$ .

В термохимии пользуются термохимическими уравнениями, представляющими собой химические реакции с обязательным приведением величин тепловых эффектов, например



Необходимо учитывать то, что тепловые эффекты реакции зависят от агрегатного состояния и кристаллической модификации реагирующих веществ, поэтому в термохимических уравнениях необходимо приводить соответствующие указания.

С термохимическими уравнениями можно осуществлять различные математические действия (сложения, вычитания и т. д.). Такие же математические операции осуществляют и с величинами тепловых эффектов реакций.

### 1.1. Закон Гесса. Определение стандартных тепловых эффектов химических реакций

В основе термохимии лежат два закона: Гесса и Кирхгофа.

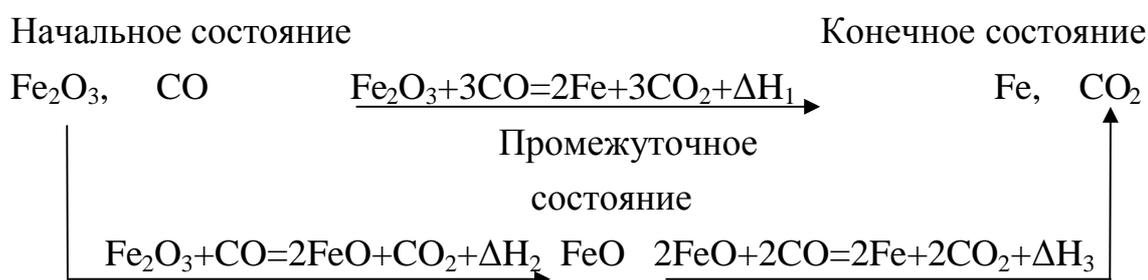
Тепловой эффект реакции, будучи теплотой процесса, протекающего при конкретных (фиксированных) условиях  $P = \text{const}$  или  $V = \text{const}$  и равенства температур исходного и конечного состояний системы, обладает свойствами функции состояний системы. Такое превращение происходит с любым параметром процесса, если его проводить в условиях постоянства какого-либо параметра состояния системы.

Это значит, что тепловой эффект реакции зависит от исходного и конечного состояний системы и не зависит от ее промежуточных состояний. Такой вывод, являющийся следствием первого закона термодинамики, был сделан Гессом еще до открытия первого закона термодинамики на основании анализа экспериментальных данных и получил название закон Гесса.

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути реакции, т.е. от промежуточных стадий, а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Закон Гесса имеет большое практическое и теоретическое значение.

С его помощью можно узнать тепловой эффект любой реакции, не производя для этого непосредственных измерений. В некоторых случаях им можно воспользоваться для определения тепловых эффектов реакций, которые невозможно проводить в «чистом» виде, так как им всегда сопутствуют побочные явления, мешающие проведению измерений. Например, восстановление оксидов железа до железа оксидом углерода (II), которое происходит в доменном процессе. Восстановление оксида железа (III) возможно как непосредственно до железа, так и через промежуточную стадию образования оксида железа (II):

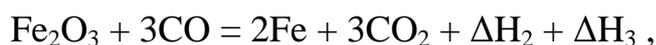


Первый путь:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2 + \Delta H_1$        $\Delta H_1 = -26,78$  кДж.

Второй путь:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{FeO} + \text{CO}_2 + \Delta H_2$        $\Delta H_2 = 9,48$  кДж;

$2\text{FeO} + 2\text{CO} = 2\text{Fe} + 2\text{CO}_2 + \Delta H_3$        $\Delta H_3 = -36,26$  кДж.

При суммировании реакций второго пути, получаем термохимическую реакцию



тождественную реакции, проходящей по первому пути.

Поэтому тепловые эффекты реакций одинаковы и можно записать

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3,$$

что подтверждается числовыми расчетами

$$-26,78 = 9,48 + (-36,26) = -26,78.$$

Безусловно, большое значение закон Гесса имеет для нахождения тепловых эффектов реакций, которые проходят неоднозначно, не до конца, для реакций, осуществляемых только в условиях высоких температур и давлений. Для этого используют как закон Гесса, так и следствия из этого закона.

Тепловые эффекты прямой и обратной химических реакций равны по величине, но противоположны по знаку

$$\overset{1}{\Delta H} = -\overset{2}{\Delta H}$$

На примере реакции коррозии железа:



При суммировании уравнений реакций, получим:

$$\overset{1}{\Delta H} + \overset{2}{\Delta H} = 0,$$

$$\overset{1}{\Delta H} = -\overset{2}{\Delta H}$$

Другие следствия из закона Гесса позволяют рассчитать стандартные тепловые эффекты реакций, пользуясь некоторыми термодинамическими характеристиками, значения которых известны и приведены в химических справочниках.

Стандартный тепловой эффект химической реакции равен алгебраической сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом алгебраической суммы теплот образования исходных веществ.

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \sum n_i \Delta H^{\circ}_{f, 298, \text{прод.}, i} - \sum n_i \Delta H^{\circ}_{f, 298, \text{исх.}, i},$$

где  $n_i$  - число молей  $i$ -ого вещества (стехиометрический коэффициент перед данным веществом в уравнении реакции);  $\Delta H^{\circ}_{f, 298}$  - стандартная теплота образования  $i$ -ого вещества, кДж/моль.

Теплотой образования вещества называется тепловой эффект реакции образования одного моля данного соединения из соответствующих простых веществ в устойчивом состоянии (но не атомов). Например, теплоты реакций



считаются теплотами образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Тепловые эффекты реакций

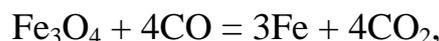


не являются теплотами образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{FeO}$ , так как  $\text{CO}$  - сложное вещество, а  $\text{O}$  - атом кислорода.

Для расчетов пользуются стандартными теплотами образования веществ ( $\Delta H^{\circ}_{f, 298}$ ), которые для большинства соединений известны и приводятся в справочниках [6]. Для простых веществ ( $\text{C}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{O}_2$  и т. д.) стандартные теплоты образования равны нулю. Единицей измерения теп-

лоты образования в системе СИ является Дж/моль (кДж/моль).

Тепловой эффект реакции



рассчитанный с помощью стандартных теплот образования реагирующих веществ, определяется по уравнению

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= 3\Delta H_{f,298,\text{Fe}}^0 + 4\Delta H_{f,298,\text{CO}_2}^0 - \Delta H_{f,298,\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 - 4\Delta H_{f,298,\text{CO}}^0 = \\ &= 3 \cdot 0 + 4(-393,51) - (-1117,13) - 4(-110,53) = -14,79 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Тепловой эффект реакции можно рассчитать, основываясь на теплотах сгорания участвующих в реакции веществ.

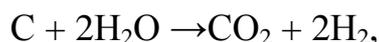
Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом алгебраической суммы теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_i \cdot \Delta H_{298,\text{сгор.},\text{исх.},i}^0 - \sum n_i \cdot \Delta H_{298,\text{сгор.},\text{прод.},i}^0,$$

где  $n_i$  – число молей  $i$ -ого вещества (стехиометрический коэффициент перед данным веществом в уравнении реакции);  $\Delta H_{298,\text{сгор.},i}^0$  – стандартная теплота сгорания  $i$ -ого вещества, кДж/моль.

Стандартной теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции окисления 1 моль вещества газообразным кислородом до образования высших оксидов при стандартных условиях (298 К, 101325 Па).

Тепловой эффект реакции



рассчитанный с помощью стандартных теплот сгорания реагирующих веществ, определяется

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{298,\text{сгор.},\text{C}}^0 + 2\Delta H_{298,\text{сгор.},\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{298,\text{сгор.},\text{CO}_2}^0 - \\ &- 2\Delta H_{298,\text{сгор.},\text{H}_2}^0 = -393,51 + 2 \cdot 0 - 0 - 2(-241,81) = 90,11 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

На рис. 1.1 дано графическое пояснение к закону Гесса и его следствиям. Направление стрелок указывают на направление рассматриваемых процессов, а их длина соответствует величине изменения энтальпии системы в ходе соответствующего процесса.



Рис.1.1.Схема, поясняющая закон Гесса и его следствия:

$H^0$  и  $H^0_{\text{сгор}}$  - энергетические уровни простых веществ и продуктов полного сгорания;

$H_{\text{исх.}}$  и  $H_{\text{прод}}$  - энергетические уровни системы в исходном состоянии (энергия исходных веществ) и в конце процесса (энергия продуктов реакции);

$\Delta H^0_{\text{обр.,исх.}}$  и  $\Delta H^0_{\text{обр.,прод.}}$  - изменение энтальпии при образовании исходных веществ и продуктов реакции из простых веществ;

$\Delta H^0_{\text{сг.исх.}}$  и  $\Delta H^0_{\text{сг.,прод.}}$  - изменение энтальпии при полном сгорании исходных веществ и продуктов реакции;  $\Delta H^0_{\text{р-ции}}$  - изменение энтальпии в результате протекания реакции

Из рис. 1.1. следует, что

$$-\Delta H^0_{\text{сгор.,исх.}} = \Delta H^0_{\text{р-ции}} - \Delta H^0_{\text{сгор.,прод.}},$$

$$\Delta H^0_{\text{обр.,исх.}} = -\Delta H^0_{\text{р-ции}} + \Delta H^0_{\text{обр.,прод.}}$$

Направление стрелки, совпадающее с направлением оси  $H$ , принято за положительное ( $\Delta H > 0$ ), а противоположное – за отрицательное ( $\Delta H < 0$ ). Решая полученные равенства относительно теплового эффекта рассматриваемой реакции, получаем

$$\Delta H^0_{\text{р-ции}} = \Delta H^0_{\text{сгор.,исх.}} - \Delta H^0_{\text{сгор.,прод.}}$$

$$\Delta H_{p-цпп}^0 = \Delta H_{обр.,прод.}^0 - \Delta H_{обр.,исх.}^0,$$

что подтверждает справедливость следствий закона Гесса.

Большое значение имеет следствие из закона Гесса, с помощью которого можно определить стандартный тепловой эффект реакции путем алгебраического суммирования уравнений вспомогательных реакций, стандартные тепловые эффекты которых известны.

Правило: если  $X = \pm m I \pm n II \pm \dots \pm i J$ ,

$$\text{то } \Delta H_{298,x}^0 = \pm m \Delta H_{298,I}^0 \pm n \Delta H_{298,II}^0 \pm \dots \pm i \Delta H_{298,i}^0,$$

где  $x$  – основная реакция, для которой необходимо определить стандартный тепловой эффект -  $\Delta H_{298,x}^0$ ; I, II, ... J – вспомогательные реакции, стандартные тепловые эффекты которых известны -  $\Delta H_{298,I}^0$  и т. д.;  $m, n, \dots i$  – коэффициенты, которые подбираются к каждой вспомогательной реакции.

При расчетах по этому правилу необходимо выполнить следующие условия:

- подобрать вспомогательные реакции. Их выбирают таким образом и столько, чтобы вещества основной реакции встречались во вспомогательных реакциях минимум один раз, а вещества, которые не входят в базовое уравнение, должны встречаться во вспомогательных реакциях минимум дважды. Обычно стараются брать минимальное количество вспомогательных реакций (оптимально две);

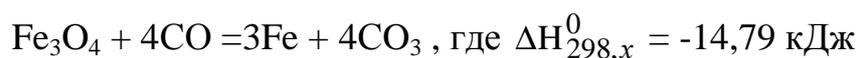
- подобрать для каждой реакции индикатор – вещество, которое содержится в данной вспомогательной и базовой реакции, но отсутствует в других дополнительных реакциях;

- подобрать для каждой вспомогательной реакции знаки по правилу: если индикатор во вспомогательной и базовой реакциях находится по одну сторону от знака равенства, то берется знак плюс, если по разным – минус;

- подобрать коэффициент для каждой вспомогательной реакции по правилу: коэффициент определяется делением стехиометрического коэффициента перед индикатором базового уравнения реакции на стехиометрический коэффициент перед индикатором вспомогательной реакции;

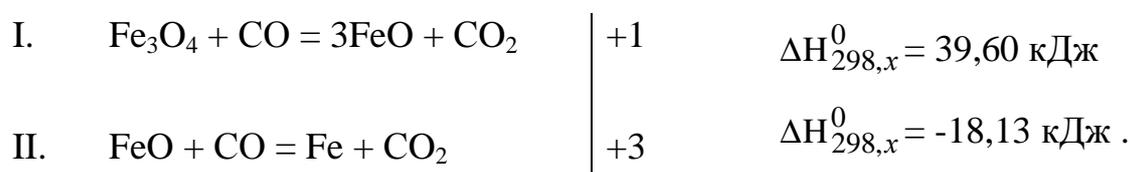
- провести проверку правильности выбора вспомогательных реакций с учетом знака и величины коэффициентов. Если проверка положительна (то есть в результате алгебраического суммирования вспомогательных реакций, перемноженных на подобранные коэффициенты с учетом знаков, получаем базовую реакцию), то рассчитывают  $\Delta H_{298,x}^0$ .

Разберем это на примере уже рассмотренной ранее реакции восстановления магнетита до железа



полученная величина теплового эффекта по способу алгебраического суммирования стандартных тепловых эффектов образования продуктов и исходных веществ, которая полностью согласуется с табличными данными [6], подтверждающими правильность предыдущего расчета и является ориентиром правильности для рассматриваемого способа расчета.

Вспомогательные реакции подбираем, используя табличные данные [6] и приведенные выше правила:



В качестве индикатора первой вспомогательной реакции выбираем магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , стоящий в базовой и вспомогательной реакциях по одну сторону от знака равенства, поэтому берем знак плюс, а т.к. коэффициенты перед этим соединением в обеих реакциях одинаковы, то и коэффициент для первой вспомогательной реакции равен единице.

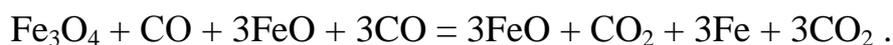
Для второй реакции индикатор Fe, знак плюс, т. к. в обеих реакциях Fe находится справа от знака равенства. Коэффициент равен 3, так как в базовой реакции стехиометрический коэффициент перед железом 3, а во вспомогательной – 1, то  $3/1 = 3$ .

Проводим проверку по уравнению:

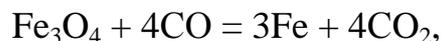
$$X = \pm m \text{ I} \pm n \text{ II},$$

где  $\pm$  - выбранные знаки (в данном случае для обеих реакций плюс); m и n – подобранные коэффициенты (для первой вспомогательной реакции

+1, для второй - +3).



После сокращения (в данном случае FeO) и суммирования подобных веществ (в данной реакции CO и CO<sub>2</sub>) получаем уравнение:



которое полностью соответствует базовому уравнению. Проверка положительная. Тепловой эффект определяем по уравнению:

$$\Delta H_{298,x}^0 = \Delta H_{298,I}^0 + 3\Delta H_{298,II}^0 = 39,6 + 3(-18,13) = -14,79 \text{ кДж} .$$

Полученная величина теплового эффекта соответствует табличной величине [6], следовательно, расчет верен.

По закону Гесса можно рассчитать только стандартные тепловые эффекты реакции. Для определения по закону Гесса тепловых эффектов при любой температуре данных недостаточно. Решение таких задач возможно при использовании закона Кирхгофа.

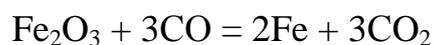
## 1.2. Зависимость тепловых эффектов реакций от температуры.

### Закон Кирхгофа

Пирометаллургические процессы проводятся при температурах значительно выше 298 К, так как при низких температурах многие реакции протекают очень медленно или вообще не проходят.

Поэтому определение тепловых эффектов при высоких температурах очень актуально и решается с помощью закона Кирхгофа.

При прохождении химической реакции изменяется химическая природа системы, в которой проходит эта реакция, а это приводит к изменению теплоемкости системы, что сопровождается освобождением или связыванием некоторого количества энергии за счет изменения тепловой составляющей внутренней энергии системы. Так, при восстановлении железа окисью углерода



тепловой эффект реакции – это изменение энтальпии системы в процессе реакции. Поэтому

$$\Delta H = 2H_{\text{Fe}} + 3H_{\text{CO}_2} - H_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 3H_{\text{CO}}.$$

После дифференцирования полученного уравнения по температуре при постоянном давлении, получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P &= 2\left(\frac{\partial H_{\text{Fe}}}{\partial T}\right)_P - 3\left(\frac{\partial H_{\text{CO}_2}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\partial T}\right)_P - 3\left(\frac{\partial H_{\text{CO}}}{\partial T}\right)_P = \\ &= 2C_{P,\text{Fe}} + 3C_{P,\text{CO}_2} - C_{P,\text{Fe}_2\text{O}_3} - 3C_{P,\text{CO}} = \Delta C_{P,i}, \end{aligned}$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_{P,i},$$

где  $\Delta C_{P,i}$  - изменение изобарной теплоемкости при прохождении реакции, которое можно вычислить по уравнению

$$\Delta C_{P,i} = \sum n_i \cdot C_{P,\text{прод.}} - \sum n_i \cdot C_{P,\text{исх.}}$$

Полученное уравнение представляет собой закон Кирхгофа в дифференциальной форме: истинный температурный коэффициент изобарного теплового эффекта реакции  $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P$  равен изменению изобарной теплоемкости в ходе реакции.

Анализ этого уравнения теплового эффекта реакции при изменении температуры (рис. 1.2.).

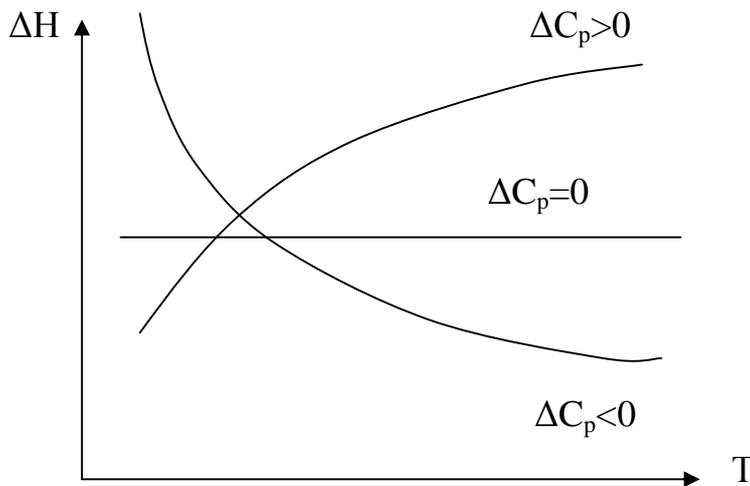


Рис. 1.2. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры при различных значениях  $\Delta C_{P,i}$

При  $\Delta C_{P,i} > 0$  и величина  $\frac{d\Delta H}{dT} > 0$ , то есть с ростом температуры тепловой эффект реакции увеличивается. Если  $\Delta C_{P,i} < 0$  и  $\frac{d\Delta H}{dT} < 0$ , следовательно с ростом температуры тепловой эффект реакции уменьшается. В случае  $\Delta C_{P,i} = 0$ , температура не влияет на величину теплового эффекта реакции, так как  $\frac{d\Delta H}{dT} = 0$ .

Если знак  $\Delta C_{P,i}$  в ходе реакции меняется, то на зависимости  $\Delta H = f(T)$  могут быть максимумы и минимумы.

Рассматривая закон Кирхгофа в дифференциальной форме, можно оценить влияние температуры на тепловой эффект только качественно. Для количественного расчета теплового эффекта при различных температурах дифференциальное уравнение интегрируется в интервале необходимых температур.

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{P,i} dT, \text{ откуда } \Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{P,i} dT .$$

Это уравнение является законом Кирхгофа в интегральной форме: тепловой эффект реакции при заданной температуре ( $T_2$ ) равен тепловому эффекту реакции при известной температуре ( $T_1$  - обычно 298 К) плюс интеграл Кирхгофа.

Решается интеграл Кирхгофа двумя методами.

В основе первого метода лежит температурный ряд теплоемкости  $C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$ .

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta \left( a + bT + cT^2 + c'T^{-2} \right) dT = \\ &= \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298^3) + \frac{\Delta c' (T - 298)}{T \cdot 298}, \end{aligned}$$

где  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  и  $\Delta c'$  - изменение коэффициентов эмпирического степенного ряда теплоемкости в ходе реакции, которое рассчитывают по уравнениям

$$\Delta a = \sum n_i \cdot a_{\text{прод.},i} - \sum n_i \cdot a_{\text{исх.},i},$$

$$\Delta v = \sum n_i \cdot v_{\text{прод.},i} - \sum n_i \cdot v_{\text{исх.},i},$$

аналогично для  $\Delta c$  и  $\Delta c'$ .

Если в расчетном интервале температур от 298 до  $T$  К проходят фазовые превращения, то при использовании расчета по температурному ряду теплоемкости необходимо учитывать теплоты фазовых превращений, а также изменение теплоемкости веществ, которые в результате этих превращений образуются.

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\text{нл}}} \Delta C_{p,T} dT + Q_{\text{нл}} + \int_{T_{\text{нл}}}^{T_{\text{куп}}} \Delta C_{p,\text{ж}} dT + Q_{\text{испар.}} + \int_{T_{\text{куп}}}^T \Delta C_{p,\text{г}} dT.$$

Например, для реакции



при определении теплового эффекта реакции восстановления магнетита алюминием при 1000 К необходимо учесть, что при 932 К алюминий плавится, теплота этого перехода ( $Q_{\text{ф.пер.}}$ ) равна 10,8 кДж/моль.

Расчет теплового эффекта этой реакции проводят по формуле

$$\Delta H_{1000}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{932} \Delta C_{p(\text{Al}_{\text{ТВ}})} \cdot dT + Q_{\text{нл.}} + \int_{932}^{1000} \Delta C_{p(\text{Al}_{\text{ж}})_i} \cdot dT$$

$$\Delta a = 9a_{\text{Fe}} + 4a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 8a_{\text{Al}_{\text{ТВ}}} - 3a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 9 \cdot 17,50 + 4 \cdot 114,55 - 3 \cdot 86,27 - 8 \cdot 20,67 = 191,53 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta v = 9v_{\text{Fe}} + 4v_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 8v_{\text{Al}_{\text{ТВ}}} - 3v_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = (9 \cdot 24,78 + 4 \cdot 12,89 - 3 \cdot 208,92 - 8 \cdot 12,38) \cdot 10^{-3} = -451,22 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}^2,$$

$$\Delta c' = 9c'_{\text{Fe}} + 4c'_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 8c'_{\text{Al}_{\text{ТВ}}} - 3c'_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = [9 \cdot 0 + 4 \cdot (-34,31) - 8 \cdot 0 - 3 \cdot 0] \cdot 10^5 = -137,24 \cdot 10^5 \text{ Дж/К}.$$

Аналогично рассчитываются температурные коэффициенты для решения второго интеграла, с учетом  $\text{Al}_{\text{ж}}$ .

$$\begin{aligned} \Delta a_{11} &= 9a_{\text{Fe}} + 4a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 8a_{\text{Al}_{\text{ж}}} - 3a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \\ &= 9 \cdot 17,50 + 4 \cdot 114,55 - 8 \cdot 29,31 - 3 \cdot 86,27 = 122,41 \text{ Дж/К}, \end{aligned}$$

$$\Delta e_{11} = 9e_{\text{Fe}} + 4e_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 8e_{\text{Al}_j} - 3e_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = -352,18 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}^2,$$

$$\Delta c'_{11} = 9c'_{\text{Fe}} + 4c'_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 8c'_{\text{Al}_j} - 3c'_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = -137,24 \cdot 10^5 \text{ Дж/К}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^0 &= -3351370 + 191,53(932 - 298) - \frac{451,22}{2} \cdot 10^{-3} \cdot (932^2 - 298^2) - \\ &- \frac{137,24 \cdot 10^5 \cdot (932 - 298)}{932 \cdot 298} + 10,8 \cdot 10^3 + 122,41 \cdot (1000 - 932) - \\ &- \frac{352,18}{2} \cdot 10^{-3} \cdot (1000^2 - 932^2) - \frac{137,24 \cdot 10^5 (1000 - 932)}{1000 \cdot 932} = -3451270 \text{ Дж} = \\ &= -3451,27 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

При решении интеграла Кирхгофа вторым методом пользуются функциями теплосодержания реагирующих веществ

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta(H_T^0 - H_0^0) - \Delta(H_{298}^0 - H_0^0),$$

где  $\Delta(H_T^0 - H_0^0)$  и  $\Delta(H_{298}^0 - H_0^0)$  - изменение функции теплосодержаний в ходе реакции, которое рассчитывается по уравнениям

$$\Delta(H_T^0 - H_0^0) = \sum n_i (H_T^0 - H_0^0)_{\text{прод.},i} - \sum n_i (H_T^0 - H_0^0)_{\text{исх.},i},$$

$$\Delta(H_{298}^0 - H_0^0) = \sum n_i (H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{прод.},i} - \sum n_i (H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{исх.},i}.$$

Например, для рассмотренной реакции восстановления магнетита алюминием при 1000К

$$\begin{aligned} \Delta(H_{1000}^0 - H_0^0) &= 9(H_{1000}^0 - H_0^0)_{\text{Fe}} + 4(H_{1000}^0 - H_0^0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \\ &- 3(H_{1000}^0 - H_0^0)_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 8(H_{1000}^0 - H_0^0)_{\text{Al}} = 9 \cdot 29,32 + 4 \cdot 87,63 - \\ &- 3 \cdot 171,75 - 8 \cdot 35,28 = -183,09 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta(H_{298}^0 - H_0^0) &= 9(H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{Fe}} + 4(H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \\ &- 3(H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 8(H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{Al}} = \\ &= 9 \cdot 4,52 + 4 \cdot 10,04 - 8 \cdot 4,60 - 3 \cdot 23,94 = -27,78 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^0 &= \Delta H_{298}^0 + 4(H_{1000}^0 - H_0^0) - \Delta(H_{298}^0 - H_0^0) = \\ &= -3351,38 + (-183,09) - (-27,78) = -3506,69 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Если в расчетном интервале от 298 до ТК проходят фазовые превращения, то вычисления проще проводить по функциям теплосодержаний,

так как в этом случае все фазовые переходы учтены и расчеты значительно упрощаются.

## 2. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Непосредственное измерение тепловых эффектов основывается на определении скачка температуры, вызванного реакцией, протекающей в хорошо теплоизолированном сосуде (калориметре) с известной теплоемкостью.

Точное измерение приращения температуры ( $\Delta T$ ) в ходе калориметрического опыта обычно оказывается невозможным, так как одновременно с процессами, протекающими в калориметре, происходит теплообмен между калориметром и окружающей средой. Таким образом, изменение температуры в системе определяется не только протекающей реакцией, но и теплообменом с окружающей средой.

Теплообмен приходится учитывать даже при работе с хорошо теплоизолированными калориметрами, поскольку температуры калориметра и окружающей среды принципиально не могут быть равными в ходе всего опыта. Теплообмен учитывают, специально изучая изменение температуры калориметра тогда, когда процесс еще не начинался. Поэтому калориметрический опыт делится на три периода (рис. 2.1):

1. Начальный (АВ), когда температура меняется только за счет теплообмена с окружающей средой.

2. Главный (ВС), когда в калориметре происходит выделение (поглощение) теплоты в результате протекания процесса и одновременно идет теплообмен.

3. Конечный (СД), когда изменение температуры снова происходит только за счет теплообмена.

Если главный период непродолжителен, то можно достаточно точно определять  $\Delta T$  графическим методом. При этом допускается, что в начале главного периода теплообмен происходит так, как до начала реакции, а в конце так, как после реакции.

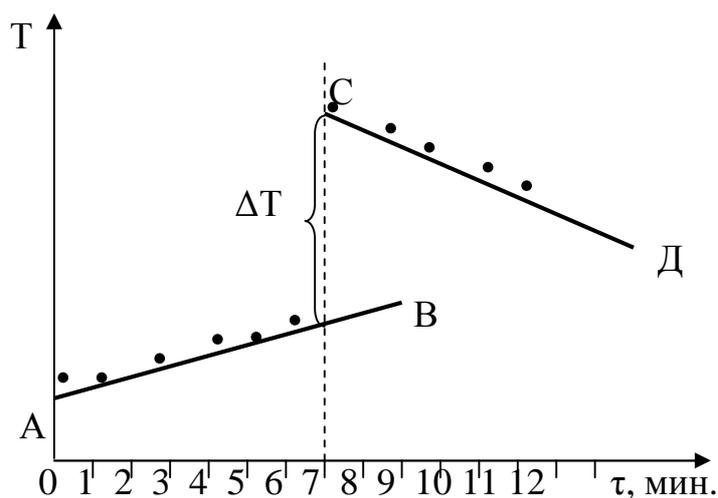


Рис.2.1. Графическое определение истинного изменения температуры раствора при процессах

При условии малой интенсивности теплообмена, обусловленная им зависимость температуры от времени практически линейна. Экстраполируя температурные данные начального и конечного периодов к моменту времени  $\tau$ , можно найти температуры, соответствующие началу и концу процесса, если бы он протекал мгновенно в момент времени  $\tau$ .

### 3. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ

#### 3.1. Калориметр

Термохимические измерения, не требующие особой точности, проводят в калориметрических установках. Основной частью калориметрической установки является калориметр. В простейшем случае калориметр представляет собой сосуд с калориметрической жидкостью и известной теплоемкостью ( $W$ ), окруженный теплоизолирующей оболочкой. В наших опытах он состоит из тонкостенного химического стакана, помещенного на деревянной подставке внутри другого, более широкого, толстостенного стеклянного стакана. Воздушная прослойка между стаканами играет роль изолирующей оболочки между калориметрическим сосудом и окружающей средой. Основной измеряемой величиной является изменение температуры калориметрического сосуда  $\Delta T$ . Измерение температуры в ходе опыта осуществляется с помощью термометра Бекмана.

### 3.2. Термометр Бекмана

Ртутные термометры Бекмана позволяют достаточно точно определять большие (3-4°) изменения температуры в диапазоне от -30 до 150°С. Благодаря большому (до 5 см<sup>3</sup>) ртутному резервуару и тонкому капилляру термометр Бекмана очень чувствителен, а его шкала, вмещающая всего 5°, разделена на сотые доли градуса, что позволяет брать отсчеты с точностью до тысячных долей градуса.

В верхней части капилляр термометра имеет запасной резервуар, в который можно переводить ртуть из нижнего резервуара или же наоборот. Ртуть в запасном резервуаре не принимает участия в термическом расширении. Поэтому отметка "0" термометра не соответствует какой-либо определенной температуре и его можно настроить на тот или иной температурный интервал.

### 3.3. Водяной эквивалент калориметра

Для определения тепловых эффектов различных процессов необходимо знать водяной эквивалент калориметра -  $W$ . Водяным эквивалентом калориметра называют количество теплоты, необходимое для нагревания всего калориметра на 1 К. Водяной эквивалент калориметра рассчитывают по формуле

$$W = m_{ст.} \cdot C_{ст.} + V_m \cdot C_m + m_{р-ра} \cdot C_{р-ра} ,$$

где  $m_{ст.}$  - масса внутреннего стакана калориметра, г;

$C_{ст.}$  - удельная теплоемкость стекла, равная 0,79 Дж/г·К;

$V_m$  - объем ртутного резервуара термометра Бекмана, погружаемого в жидкость, 5см<sup>3</sup>;

$C_m$  - объемная теплоемкость стекла и ртути, равная 1,93 Дж/см<sup>3</sup>·К.

$C_{р-ра}$  - теплоемкость раствора, равная 4,2 Дж/г·К

$m_{р-ра}$  - масса раствора; определяют как сумму объемов воды (щелочи) и кислоты, приняв плотность раствора равной 1г/см<sup>3</sup>.

Для определения объема погружаемой части термометра Бекмана необходимо погрузить термометр до верхнего края ртутного резервуара в мерный цилиндр с водой и отметить повышение уровня воды с точностью до 0,1 см<sup>3</sup>.

### 3.4. Получение температурных данных опыта

В калориметре, подготовленном для проведения опыта, 5-6 минут периодически перемешивают жидкость, не делая замеров температуры. В это время происходит выравнивание температуры внутри системы и устанавливается теплообмен между калориметром и средой.

После этого запускают секундомер и, не останавливая его до конца опыта, каждую минуту в течение шести минут производят замеры и запись температуры с точностью до  $0,005^\circ$ . На 6-й минуте после замера температуры производят смешивание веществ и осторожно перемешивают раствор. Начиная с 7-й минуты возобновляют замеры и продолжают их до 13-й минуты.

Скачок температуры ( $\Delta T$ ), вызванный протеканием физико-химического процесса, определяется графически (рис. 2.1.).

### 3.5. Обработка результатов

Опыт имеет три периода. Первый - начальный период (0-6 мин), в течение которого происходит теплообмен между калориметром и окружающей средой. Второй - главный период (6-8 мин), в течение которого происходит термохимический процесс и теплообмен с окружающей средой. Третий - конечный период (8-13 мин), в нем идет теплообмен с окружающей средой.

По экспериментальным данным строят график в координатах температура - время. На оси абсцисс откладывают время в масштабе 1 мин в 1 см или 0,5 см, а на оси ординат - температуру, выбор масштаба которой зависит от величины  $\Delta T$ . Продолжив прямые начального и конечного периодов в зону главного периода и восстановив перпендикуляр на 6,5 минуте, определяют  $\Delta T$  как разность ординат точек пересечения перпендикуляра с экстраполированными прямыми.

## 4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕРМОХИМИИ

### Лабораторная работа № 1

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛОТЫ ЩЕЛОЧЬЮ

##### 1. Цель и задачи проведения лабораторного занятия

Определение теплового эффекта реакции нейтрализации. Обучение студентов практическим навыкам проведения термохимических измерений.

В результате проведения лабораторного занятия студенты должны:

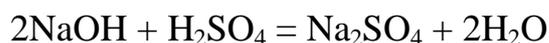
-знать основные теоретические закономерности термохимии, положенные в основу определения теплового эффекта реакций нейтрализации, методику определения теплового эффекта реакций нейтрализации кислоты щелочью;

- уметь самостоятельно выполнить калориметрические измерения, связанные с определением изменения температуры раствора в ходе опыта, обработать экспериментальные данные и рассчитать тепловой эффект реакции нейтрализации.

##### 2. Основные теоретические положения

При нейтрализации водных растворов сильных кислот сильными основаниями выделяется всегда одинаковое количество тепла, при 25°C равное 55,9 кДж на 1 моль-эквивалент кислоты или основания, так как реакция нейтрализации сводится к образованию воды из ее ионов.

Реакцию нейтрализации серной кислоты едким натром



можно представить в виде реакции между ионами водорода и гидроксидом



При смешивании растворов кислоты и основания протекают еще и процессы разбавления обоих компонентов. Поэтому наблюдаемый в калориметре тепловой эффект будет складываться из теплового эффекта реакции нейтрализации и тепловых эффектов разбавления щелочи и кислоты

$$\Delta H_{\text{наб.}} = \Delta H_{\text{нейтр.}} + \Delta H_{\text{разб.щелочи}} + \Delta H_{\text{разб.к-ты}} \cdot$$

При определении теплового эффекта реакции нейтрализации щелочь берут в небольшом избытке для полной нейтрализации кислоты. Если концентрация кислоты, взятой для нейтрализации, во много раз больше концентрации щелочи, то теплота разбавления щелочи близка к нулю и тогда можно в соответствии с законом Гесса принять, что

$$\Delta H_{\text{наб.}} = \Delta H_{\text{нейтр.}} + \Delta H_{\text{разб.к-ты}} \cdot$$

Откуда

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = \Delta H_{\text{наб.}} - \Delta H_{\text{разб.к-ты}} \cdot$$

При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием или, наоборот, сильной кислоты слабым основанием, тепловой эффект нейтрализации может быть меньше или больше 55,9 кДж. Степень диссоциации слабых кислот и слабых оснований небольшая. Тепловой эффект процесса диссоциации разных электролитов различен как по величине, так и по знаку.

Определив опытным путем тепловой эффект реакции нейтрализации слабой кислоты сильным основанием, можно на основании закона Гесса рассчитать теплоту диссоциации слабой кислоты

$$\Delta H_{\text{наб.}} = \Delta H_{\text{нейтр.}} + \Delta H_{\text{дисс.}} + \Delta H_{\text{разб.к-ты}} \cdot$$

приняв  $\Delta H_{\text{нейтр.}} = 55,9$  кДж и определив предварительно тепловой эффект разбавления кислоты, рассчитывают

$$\Delta H_{\text{дисс.}} = \Delta H_{\text{наб.}} - \Delta H_{\text{разб.к-ты}} + 55,9 \text{ кДж.}$$

### 3. Лабораторное оборудование и реактивы

Калориметр, термометр Бекмана, мерные цилиндры на 250 см<sup>3</sup> и 25 см<sup>3</sup>, секундомер, серная кислота 2,5 н. раствор, едкий натр 0,25 н. раствор.

### 4. Порядок выполнения работы

Для определения теплового эффекта разбавления кислоты во внутренний стакан калориметра налить 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, а в мерный цилиндр - 25 см<sup>3</sup> раствора кислоты и поместить ее в стакан с водой. Предварительно настроенный термометр Бекмана подвесить к кольцу штатива и погрузить его в воду. Затем получить температурные данные

термохимического опыта (рис.2.1), связанные с теплообменом калориметра с окружающей средой.

На 6-ой минуте опыта сразу после замера температуры вылить из мерного цилиндра раствор кислоты во внутренний стакан с водой и перемешать раствор стеклянной палочкой. Продолжить замеры температуры на протяжении еще 6 минут. После окончания опыта вылить раствор из стакана и вымыть его дистиллированной водой.

Для определения наблюдаемого теплового эффекта реакции нейтрализации кислоты щелочью и процесса разбавления кислоты во внутренний стакан калориметра налить  $250 \text{ см}^3$  раствора щелочи, а в маленький мерный цилиндр -  $25 \text{ см}^3$  раствора кислоты и поместить его в стакан с раствором щелочи. Далее опыт проводить так же, как при определении теплового эффекта разбавления кислоты. Результаты опытов занести в таблицу 4.1.

Таблица 4.1.

Изменение температуры раствора при процессах разбавления кислоты и ее нейтрализации щелочью

| №<br>п/п | Время,<br>мин | Показания термометра Бекмана   |  |
|----------|---------------|--------------------------------|--|
|          |               | Процесс разбавления<br>кислоты | Процесс нейтрализации<br>кислоты щелочью |
| 1        |               |                                |  |
| 2        |               |                                |  |
| 3...     |               |                                |  |
| 12       |               |                                |  |

## 5. Обработка экспериментальных данных

5.1. По полученным данным построить график для определения действительного изменения температуры при процессах разбавления кислоты и ее нейтрализации щелочью.

5.2. По графику определить истинное изменение температуры раствора в процессе опытов  $\Delta T_{\text{разб.}}$  и  $\Delta T_{\text{нейтр.}}$  экстраполяцией прямых на перпендикуляр на 6,5 минуте.

5.3. Рассчитать водяной эквивалент калориметра (см. с.17).

5.4. Рассчитать тепловой эффект разбавления кислоты

$$\Delta H_{\text{разб.к-ты}} = \Delta T_{\text{разб.}} \cdot W.$$

Если при протекании процесса происходит выделение тепла в окружающую среду, то тепловой эффект имеет отрицательный знак, если тепло поглощается, то тепловой эффект считается положительным. В дальнейших расчетах необходимо учитывать знак теплового эффекта.

5.5. Рассчитать наблюдаемый тепловой эффект реакции нейтрализации и разбавления кислоты по уравнению

$$\Delta H_{\text{набл.}} = \Delta T_{\text{набл.}} \cdot W.$$

5.6. Рассчитать тепловой эффект реакции нейтрализации по уравнению

$$\Delta H_{\text{нейтр.опыт.}} = \Delta H_{\text{наб.}} - \Delta H_{\text{разб.к-ты}}.$$

5.7. Рассчитать тепловой эффект реакции нейтрализации на 1 моль-экв. кислоты (щелочи)

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = \Delta H_{\text{нейтр.опыт.}} / n,$$

где  $n$  - число прореагировавших моль-эквивалентов кислоты (щелочи), определяется по формуле

$$n = \frac{C_n \cdot V}{1000},$$

где  $C_n$  - молярная концентрация эквивалента кислоты (щелочи), моль-экв/дм<sup>3</sup>;  $V$  - объем кислоты (щелочи), см<sup>3</sup>.

5.8. Рассчитать удельную теплоту нейтрализации кислоты

$$\Delta h = \Delta H_{\text{нейтр.опыт.}} / V_{\text{к-ты}},$$

5.9. Рассчитать относительную ошибку опыта по уравнению

$$d, \% = \frac{\Delta H_{\text{оп.}} - \Delta H_{\text{теор.}}}{\Delta H_{\text{теор.}}} \cdot 100.$$

## Лабораторная работа № 2

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ В ВОДЕ

#### 1. Цель и задачи проведения лабораторного занятия

Определение теплоты растворения безводной соли, кристаллогидрата и теплоты гидратации соли. Обучение студентов практическим навыкам

проведения термохимических измерений.

В результате проведения занятия студенты должны:

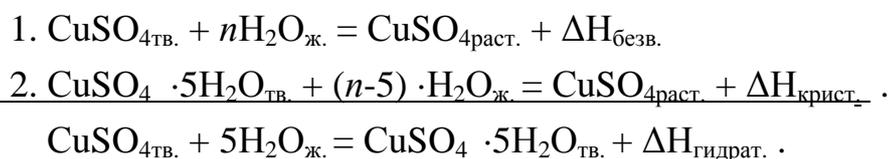
- знать методику определения теплоты растворения соли в воде, приборы, которые используются при термохимических измерениях, сущность понятия "теплота растворения" и основные законы термохимии;

- уметь самостоятельно определить истинное изменение температуры при растворении соли в воде, рассчитать теплоту растворения соли, кристаллогидрата и теплоту гидратации соли.

## 2. Основные теоретические положения

При помощи закона Гесса можно рассчитать тепловой эффект различных процессов, если невозможно произвести точное прямое измерение. Например, прямым измерением трудно определить точную величину теплоты образования кристаллогидрата (теплого эффекта образования одного моля твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего количества воды), так как реакция образования кристаллогидрата из безводного твердого вещества и воды идет быстро только в начале, пока не прореагируют с водой поверхностные слои кристаллов вещества, а затем реакция сильно замедляется и долго не заканчивается. Кроме того, процесс осложняется растворением вещества в воде.

Теплоту образования кристаллогидрата ( $\Delta H_{\text{гидрат.}}$ ) можно вычислить, если измерить теплоту растворения безводной соли ( $\Delta H_{\text{безв.}}$ ) и теплоту растворения кристаллогидрата ( $\Delta H_{\text{крист.}}$ ), и из первой величины вычесть вторую. Это видно из следующих уравнений



$$\text{Отсюда } \Delta H_{\text{гидрат.}} = \Delta H_{\text{безв.}} - \Delta H_{\text{крист.}} \cdot$$

Процесс растворения в общем случае нельзя рассматривать как простое распределение молекул или ионов одного вещества среди молекул другого. большей частью процесс растворения связан с различными взаи-

модействиями химического и физического характера между компонентами раствора. Растворение - процесс самопроизвольный.  $\Delta G < 0$  - термодинамическое условие образования растворов.

При растворении вещества наблюдается протекание двух процессов:

- 1) дробление растворенного вещества, сопровождающееся поглощением тепла,  $\Delta H_{\text{дроб.}} > 0$ ;
- 2) взаимодействие растворенных частиц с молекулами растворителя (процесс сольватации), сопровождающееся выделением тепла,  $\Delta H_{\text{взаим.}} < 0$ .

Таким образом, тепловой эффект растворения складывается

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{дроб.}} + \Delta H_{\text{взаим.}}$$

Процесс растворения соли в воде сопровождается поглощением или выделением тепла. Вещества с прочной кристаллической решеткой и слабо гидратирующиеся в растворе будут растворяться с поглощением тепла. Вещества с непрочной кристаллической решеткой, образующие в растворе сильно гидратированные ионы, например, ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , будут растворяться с выделением тепла.

Теплота растворения вещества увеличивается с увеличением количества растворителя, приходящегося на один моль растворяемого вещества. Если же на один моль растворяемого вещества приходится более 100-300 молей растворителя, то дальнейшее разбавление раствора очень слабо изменяет величину теплоты растворения.

Теплотой растворения принято называть тепловой эффект растворения одного моля вещества в таком количестве растворителя, когда дальнейшее добавление растворителя не сопровождается измеримым тепловым эффектом.

Теплота растворения зависит от температуры и концентрации образующегося раствора, природы растворяемого вещества и растворителя. Существует несколько видов теплот растворения.

Интегральная теплота растворения - это тепловой эффект растворения одного моля вещества в данном количестве растворителя.

Дифференциальная теплота растворения - это тепловой эффект растворения одного моля вещества в бесконечно большом количестве раствора данной концентрации.

### 3. Лабораторное оборудование и реактивы

Калориметр, термометр Бекмана, секундомер, две пробирки, мерный цилиндр на 250 см<sup>3</sup>, соли CuSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O.

### 4. Порядок выполнения работы

Для определения теплового эффекта растворения безводной соли во внутренний стакан калориметра налить 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Навеску безводной соли массой 5 г взвесить в пробирке на аналитических весах с точностью до 0,01 г, а затем пробирку с солью поместить во внутренний стакан калориметра. Предварительно настроенный термометр Бекмана подвесить к кольцу штатива и погрузить его в воду. Получить температурные данные термохимического опыта (см. Рис. 1.1), связанные с теплообменом калориметра и окружающей среды. На 6-й минуте после замера температуры быстро вынуть пробирку и высыпать соль в воду. Раствор осторожно перемешать мешалкой до полного растворения соли. Продолжить замеры температуры еще на протяжении 6 минут. После окончания опыта вылить раствор из внутреннего стакана и вымыть его дистиллированной водой. Пробирку, в которой находилась соль, насухо вытереть, взвесить на аналитических весах с точностью до 0,01 г и по разности определить массу безводной растворенной соли

$$m = m_1 - m_2,$$

где  $m_1$  - масса пробирки с солью, г;  $m_2$  - масса пробирки, г.

Для определения теплового эффекта растворения кристаллогидрата во внутренний стакан калориметра налить 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. На аналитических весах взвесить в пробирке навеску кристаллогидрата массой 8 г с точностью до 0,01 г. Далее термохимический опыт с кристаллогидратом выполнять также, как и с безводной солью.

Полученные экспериментальные данные занести в таблицу 4.2.

Таблица 4.2.

Изменение температуры раствора при процессах растворения безводной соли и кристаллогидрата

| № п/п | Время, мин | Показания термометра Бекмана   |                                  |
|-------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
|       |            | при растворении безводной соли | при растворении кристаллогидрата |
| 1     |            |                                |                                  |
| 2     |            |                                |                                  |
| 3...  |            |                                |                                  |
| 12    |            |                                |                                  |

### 5. Обработка экспериментальных данных

5.1. По опытным данным построить график для определения истинного изменения температуры при растворении безводной соли и кристаллогидрата в воде.

5.2. По графику определить истинное изменение температуры при растворении безводной соли и кристаллогидрата в воде.

5.3. Рассчитать водяной эквивалент калориметра (см. с.17).

5.4. Рассчитать теплоты растворения данных количеств безводной соли и кристаллогидрата

$$\Delta H = \Delta T \cdot W,$$

где  $\Delta T$  - изменение температуры раствора при растворении соли, К;

$W$  - водяной эквивалент калориметра, Дж/К.

Если при растворении соли тепло выделяется в окружающую среду, то тепловой эффект имеет отрицательный знак и наоборот. В дальнейших расчетах необходимо учитывать знак теплового эффекта.

5.5. Рассчитать теплоту гидратации безводной соли

$$\Delta H_{\text{гидр.}} = \Delta H_{\text{безв.}} - \Delta H_{\text{крист.}}$$

5.6. Рассчитать мольную теплоту гидратации

$$\Delta H_{\text{м.гидр.}} = \Delta H_{\text{гидр.}} / n,$$

где  $n$  - число молей растворенной соли, определенное по формуле

$$n = m/M,$$

где  $m$  - масса соли, г;  $M$  - молярная масса соли, г/моль.

## 5.7. Рассчитать удельную теплоту гидратации

$$\Delta H_{\text{гидр.уд.}} = \Delta H_{\text{гидр.}} / n .$$

### Лабораторная работа № 3

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНОЙ МОЛЯРНОЙ ЭНТАЛЬПИИ

##### 1. Цель и задачи проведения лабораторного занятия

Определение парциальной молярной энтальпии соли. Обучение студентов практическим навыкам выполнения термохимических измерений.

В результате проведения лабораторного занятия студенты должны:

- знать основные методы определения парциальных молярных величин, математическое выражение и физический смысл парциальной молярной величины;

- уметь самостоятельно определить опытным путем парциальную молярную энтальпию компонента раствора, рассчитать теплоту растворения соли и парциальную молярную энтальпию соли.

##### 2. Основные теоретические положения

В связи с тем, что в растворах существуют силы взаимодействия между частицами, молярные свойства компонентов раствора не равны молярным свойствам чистых компонентов, из которых получен данный раствор. Чтобы охарактеризовать долю, которую данный компонент вносит в свойство раствора, ввели понятие парциальной молярной величины (ПМВ).

В термодинамике растворов парциальные молярные величины применяются так же широко, как молярные величины (МВ) в термодинамике чистых веществ.

Математическое выражение парциальной молярной величины - это частная производная общего экстенсивного свойства системы (свойства, пропорционального массе) по числу молей данного компонента в растворе при постоянстве давления, температуры и числа молей остальных компонентов

$$\bar{q}_i = \left( \frac{\partial q_{\text{общ.}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j},$$

где  $q_{\text{общ.}}$  - экстенсивное свойство раствора (H, S, G, концентрация);

$n_i$  - число молей  $i$ -того компонента;

$n_j$  - число молей всех остальных компонентов раствора.

Парциальные молярные величины показывают, как и на сколько изменяется данное экстенсивное свойство системы в целом при прибавлении к ней одного моля данного вещества при  $P, T, n_j = \text{const}$ .

Молярные величины всегда положительны, а парциальные молярные величины могут быть положительными, отрицательными и равными нулю. Молярные величины характеризуют свойства системы, а парциальные молярные величины - изменение свойств системы. Парциальные молярные величины зависят от концентрации раствора и часто могут иметь разный знак в растворах разной концентрации.

Зная парциальные молярные величины компонентов при условии постоянства состава раствора, можно рассчитать общее экстенсивное свойство раствора по уравнению Гиббса- Дюгема

$$q_{\text{общ.}} = \bar{q}_1 n_1 + \bar{q}_2 n_2 + \dots + \bar{q}_k n_k,$$

где  $\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{q}_k$  - парциальные молярные величины компонентов раствора;  $n_1, n_2, \dots, n_k$  - число молей компонентов в растворе.

Для парциальных молярных величин справедливы все термодинамические соотношения, полученные для чистых веществ.

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \quad \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_p = -\bar{S}; \quad \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p; \quad \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p = \bar{C}_p;$$

$$G = H - TS; \quad \bar{G} = \bar{H} - T\bar{S}.$$

На практике широко используются такие парциальные молярные величины, как парциальная мольная энтальпия ( $\bar{H}_i$ ), парциальный мольный объем ( $\bar{V}_i$ ), химический потенциал ( $\mu$ ).

Парциальная молярная энтальпия ( $\bar{H}_i$ ) - это частная производная общей энтальпии системы по числу молей данного компонента при посто-

янности давления, температуры и числа молей остальных компонентов.

Она показывает, как и на сколько изменяется энтальпия системы в целом при прибавлении к ней одного моля данного вещества при  $P, T, n_j = \text{const}$ .

### 3. Лабораторное оборудование и реактивы

Калориметр, термометр Бекмана, секундомер, пробирки для соли, соли  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### 4. Порядок выполнения работы

Для определения теплоты растворения соли во внутренний стакан калориметра отмерить цилиндром  $250 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Навеску соли массой  $2 \text{ г}$  взвесить в пробирке на аналитических весах с точностью до  $0,01 \text{ г}$ , а затем пробирку с солью поместить во внутренний стакан калориметра. Предварительно настроенный термометр Бекмана подвесить к кольцу штатива и погрузить его в воду. Получить температурные данные термохимического опыта (см. ), связанные с теплообменом калориметра и окружающей среды.

На 6-й минуте опыта после замера температуры быстро вынуть пробирку и высыпать соль в воду. Пробирку положить на стол, а раствор осторожно перемешать мешалкой до полного растворения соли. Начиная с 7-й минуты, возобновить замеры температуры. По окончании опыта пробирку вытереть насухо, взвесить на аналитических весах и по разности весов определить массу растворенной соли

$$m = m_1 - m_2 ,$$

где  $m_1$  - масса пробирки с солью, г;  $m_2$  - масса пробирки, г.

Вылить из стакана раствор в приготовленную для этой цели емкость, а стакан несколько раз промыть дистиллированной водой и протереть насухо.

Определить теплоту растворения соли еще два раза. Объем воды брать такой же, как и в первом опыте, а навеску соли в пробирке соответственно увеличить до  $3,5$  и  $5 \text{ г}$ .

Экспериментальные данные занести в таблицу 4.3.

Таблица 4.3.

Изменение температуры раствора при растворении различных  
навесок соли

| №<br>п/п | Время,<br>мин | Показания термометра Бекмана при растворении соли |        |        |
|----------|---------------|---|--------|--------|
|          |               | Опыт 1  | Опыт 2 | Опыт 3 |
| 1        |               |   |        |        |
| 2        |               |   |        |        |
| 3...     |               |   |        |        |
| 12       |               |   |        |        |

### 5. Обработка экспериментальных данных

5.1. По опытным данным построить график для определения истинного изменения температуры при растворении различных навесок соли.

5.2. По графику определить истинное изменение температуры при растворении различных навесок соли.

5.3. Рассчитать водяной эквивалент калориметра (см. ).

5.4. Рассчитать теплоты растворения данных количеств соли по уравнению

$$\Delta H = \Delta T \cdot W,$$

где  $W$  - водяной эквивалент калориметра, Дж/К.

Если при растворении соли тепло выделяется в окружающую среду, то тепловой эффект имеет отрицательный знак и наоборот. В дальнейших расчетах учитывается знак теплового эффекта процесса.

5.5. Построить график зависимости теплоты растворения от числа молей растворенной соли.

5.6. Определить парциальную молярную энтальпию как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс

$$\bar{H}_i = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{n_2 - n_1},$$

где  $n_1$  и  $n_2$  - число молей растворенной соли, определяют по формуле

$$n = - m/M,$$

где  $m$  - масса соли, г;  $M$  - молярная масса соли, г/моль.

## 5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Изучить теоретический материал по термохимии: законы Гесса, Кирхгофа, способы определения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, химических реакций, а также методы их расчета.

## 6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Общие вопросы:

1. Какие процессы изучает термохимия?
2. Сформулируйте основные законы термохимии.
3. Какой закон термохимии лежит в основе проведенных лабораторных работ?
4. Что такое водяной эквивалент калориметра и как он определяется?
5. Можно ли сразу измерить температуру процесса?
6. Как учитывается влияние теплообмена с окружающей средой на величину измеряемого значения  $\Delta T$ ?
7. Каков физический смысл величины водяного эквивалента калориметра?
8. Какие знаки тепловых эффектов приняты в термохимии и термодинамике?
9. Дайте определение теплоемкости.
10. Что такое мольная и удельная теплоемкость?
11. Какие приборы используются при выполнении термохимических опытов?
12. Что представляет собой калориметр и термометр Бекмана?

К работе № 1

1. Дайте определение теплового эффекта процесса.
2. Что такое тепловой эффект реакции нейтрализации?
3. Какие процессы протекают при нейтрализации кислоты щелочью и как определяются теплоты этих процессов (уравнение теплового баланса)?
4. Как объяснить постоянство теплового эффекта при нейтрализации

сильных кислот сильными основаниями?

5. Что такое теплота диссоциации и как она рассчитывается?
6. Что такое теплота разбавления и как она рассчитывается?
7. Как рассчитывается число прореагировавших моль-эквивалентов кислоты или щелочи?
8. Что такое удельная теплота нейтрализации кислоты?
9. От чего зависит тепловой эффект процесса?

К работе № 2

1. Что такое теплота образования кристаллогидрата и почему ее нельзя определить прямым измерением?

2. Какие процессы протекают при растворении соли в воде и как учитываются теплоты этих процессов при расчете теплоты растворения соли?

3. Как влияет количество растворителя на теплоту растворения соли?

4. Дайте определение интегральной и дифференциальной теплоты растворения.

5. Что такое мольная и удельная теплота гидратации?

К работе № 3

1. Дайте определение понятия энтальпии.

2. Что такое мольные и парциальные молярные величины?

3. Какие парциальные молярные величины чаще всего употребляются в термодинамике?

4. Математическое выражение и физический смысл парциальной молярной энтальпии.

5. Как опытным путем определяют парциальную молярную энтальпию?

6. Какими методами можно определять парциальные молярные величины?

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. Физическая химия. - М.: Металлургия, 1987. - 688 с.
2. Г.А. Голиков. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. - 383 с.
3. Физическая химия /Под ред. Б.П. Никольского. -Л.: Химия, 1987.- 880 с.
4. Л.В. Камкіна, В.С. Баркалов, С.М. Масленко, І.С. Щеглова. Хімічна термодинаміка: Навч. посібник. - Дніпропетровськ: НМетАУ, 2003. - 75 с.
5. Е.В. Киселева, Г.С. Каретников , И.В. Кудряшов. Сборник примеров и задач по физической химии. - М.: Высш. шк., 1983. - 456 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - Л.: Химия, 1983. - 232 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....  | 3  |
| 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ.....   | 4  |
| 1.1. Закон Гесса. Определение стандартных тепловых<br>эффектов химических реакций.....               | 6  |
| 1.2. Зависимость тепловых эффектов реакций от температуры.<br>Закон Кирхгофа.....                    | 13 |
| 2. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ.....  | 18 |
| 3. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ...  | 19 |
| 3.1. Калориметр.....   | 19 |
| 3.2. Термометр Бекмана.....  | 20 |
| 3.3. Водяной эквивалент калориметра.....   | 20 |
| 3.4. Получение температурных данных опыта.....   | 21 |
| 3.5. Обработка результатов.....  | 21 |
| 4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕРМОХИМИИ.....  | 22 |
| Лабораторная работа № 1. Определение теплового эффекта реакции<br>нейтрализации кислоты щелочью..... | 22 |
| Лабораторная работа № 2. Определение теплоты растворения<br>соли в воде.....                         | 25 |
| Лабораторная работа № 3. Определение парциальной молярной<br>энтальпии.....                          | 30 |
| 5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.....   | 34 |
| 6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....  | 34 |
| ЛИТЕРАТУРА.....  | 36 |

Подписано к печати 17.05.06. Формат 60x84  $\frac{1}{16}$ . Бумага типогр. Печать плоская. Уч.-изд.л. 2,11. Усл. печ. л. 2,09. Тираж 300 экз. Заказ №

Национальная металлургическая академия Украины  
49600, Днепропетровск - 5, пр. Гагарина, 4

---

Редакционно-издательский отдел НМетАУ