

1. ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций. Тепловым эффектом процесса называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате процесса, протекающего без совершения работы. В изохорных и изобарных процессах (при $T = const$) тепловой эффект выражается соответственно через изменение внутренней энергии ΔU и энтальпии ΔH системы.

Эндотермическими называются процессы, идущие с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), а *экзотермическими* – идущие с выделением теплоты ($\Delta H < 0$).

Согласно *закону Гесса*, тепловой эффект химической реакции не зависит от числа и вида промежуточных стадий (пути реакции), а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы при условии, что объем V или давление p в течение всего процесса остаются постоянными (при $T = const$).

Тепловые эффекты процессов растворения веществ часто характеризуют с использованием величины *теплоты растворения*.

Интегральная молярная теплота растворения ΔH_m (кДж/моль) – количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении 1 моль соли в некотором количестве воды с образованием раствора определенной молярной концентрации.

Теплота растворения зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, концентрации образующегося раствора и температуры. В справочниках приводятся значения интегральных молярных теплот растворения веществ в зависимости от молярной концентрации раствора, полученного при растворении вещества.

На практике также широко используются величины теплот разбавления растворов и теплот нейтрализации.

Теплота разбавления $\Delta H_{m_2}^{m_1}$ (кДж/моль) – количество теплоты, которое выделяется или поглощается при разбавлении раствора, содержащего 1 моль растворённого вещества в чистом растворителе, от большей концентрации m_2 до меньшей концентрации m_1 .

Для определения тепловых эффектов процессов используются специальные приборы – калориметры различных типов. Схема простейшего калориметра с изотермической оболочкой, применяемого для проведения лабораторных работ, представлена на рис.1.

Внутренний калориметрический стеклянный сосуд (стакан), в который помещается определенное количество калориметрической жидкости, вставляется во внешний сосуд – калориметр. Калориметр закрывается крышкой, в отверстие которой вставлены термометр, мешалка, пробка с исследуемым веществом и нагреватель.

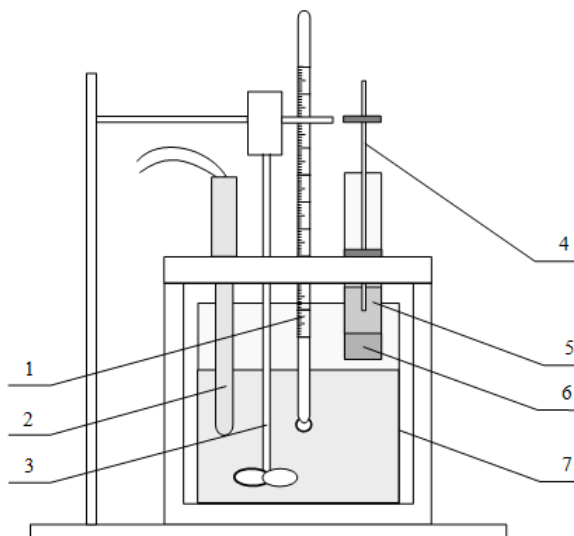


Рис. 1. Схема калориметра

1 – термометр; 2 – нагреватель; 3 – мешалка; 4 – стеклянная палочка;
5 – исследуемое вещество; 6 – пробка; 7 – стакан

Вследствие теплообмена калориметра с окружающей средой трудно добиться постоянства температуры в калориметре. Некоторое изменение температуры калориметрической жидкости происходит всё время в процессе проведения опыта, поэтому при точных измерениях величину ΔT нельзя определить непосредственно по наблюдаемой разности температур в начале и конце процесса.

В этом случае пользуются следующим приёмом: добившись равномерного изменения температуры калориметрической жидкости, делают отсчет температуры через каждые 30 с в течение 3–5 мин («начальный период» опыта). Затем, не прекращая запись температуры, включают нагреватель или вводят в калориметр исследуемое вещество. В результате протекания процесса температура в калориметре заметно изменяется. Длительность этого процесса, который носит название «главный период», зависит от характера опыта. После окончания «главного периода» измерение температуры проводят каждые 30 с еще 3–5 мин – «конечный период».

На основании экспериментальных данных строят (на миллиметровой бумаге или с использованием компьютера) график изменения температуры калориметра в ходе калориметрического опыта. Примерный вид такой кривой показан на рис.2.

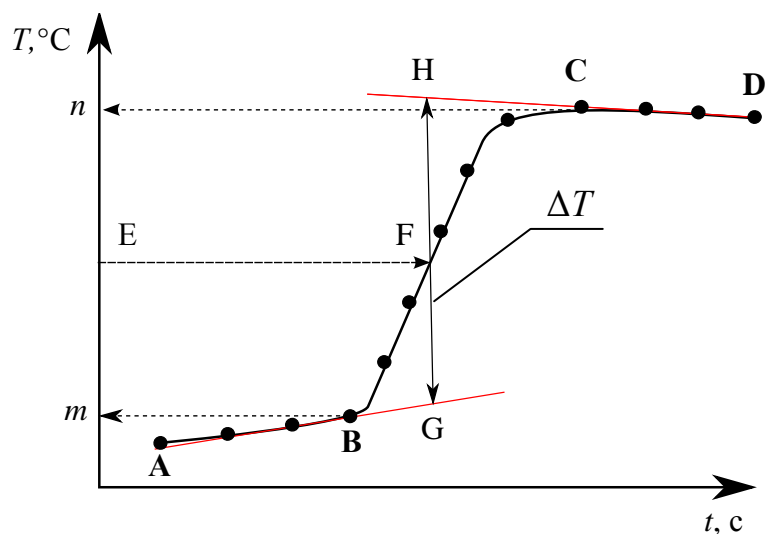


Рис. 2. Графическое изображение изменения температуры в ходе калориметрического опыта

Участок AB называется «начальным периодом», BC – «главным», CD – «конечным». Чтобы определить изменение температуры ΔT , не искаженное тепловым обменом между калориметром и окружающей средой, происходящим в течение «главного периода», продолжают линии AB и CD . Из точек B и C опускают перпендикуляры на ось температуры (m и n). Через середину отрезка mn проводят линию EF до пересечения с кривой BC и находят точку F . Через точку F проводят вертикальную линию GH , длина которой соответствует ΔT .

Характер линии BC зависит от природы и условий протекания теплового процесса (например, от интенсивности перемешивания), наклон линий AB и CD зависит от теплообмена между калориметром и окружающей средой.

Если линии AB и CD практически параллельны оси абсцисс (оси времени), то изменение температуры в результате прошедшего в калориметре процесса ΔT находят, используя значения температуры в «начальном» ($T_{\text{нач}}$) и «конечном» ($T_{\text{кон}}$) периодах: $\Delta T = T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}$.

Изменение температуры, вызванное процессом, происходящим в калориметре ($\Delta T = T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}$), связано с тепловым эффектом процесса (при $p = \text{const}$) соотношением

$$\Delta H = -\left(\sum m_i \cdot c_i\right) \cdot \Delta T \quad (1)$$

где m_i и c_i – массы и удельные теплоёмкости исследуемого вещества, калориметрической жидкости и вспомогательных устройств (мешалки, пробирки, термометра, нагревателя), участвующих в теплообмене; ΔT – изменение температуры, вызванное процессом, протекающим в калориметре.

Вводя обозначение

$$K = \sum m_i \cdot c_i \quad (2)$$

где K – константа калориметра, получаем

$$\Delta H = - K \cdot \Delta T \quad (3)$$

Таким образом, константа калориметра K (Дж/К) – это количество теплоты, которое необходимо подвести к калориметру, чтобы повысить его температуру на 1 К.

Лабораторная работа № 1

Определение теплового эффекта процесса растворения соли

Цель работы: определение интегральной молярной теплоты растворения соли калориметрическим методом.

Оборудование и реактивы: калориметр; исследуемая соль (KCl, KBr, NaCl, KNO₃, NH₄NO₃ и др.); технические весы; мерный цилиндр; пробирка с притёртой крышкой; стеклянная палочка.

Сущность работы. Растворение соли в воде сопровождается тепловым эффектом, что приводит к изменению температуры системы – при растворении температура будет повышаться (в случае экзотермического процесса) или понижаться (при эндотермическом процессе). Проводя процесс растворения в калориметре, когда теплообмен с окружающей средой сведён к минимуму, можно определить интегральную молярную теплоту растворения соли по величине изменения температуры ΔT калориметрической жидкости.

Выполнение работы. В специальную пробирку с притёртой пробкой поместить навеску исследуемой соли массой не более 5 г. В пробирку с солью опустить стеклянную палочку с кольцом-ограничителем. В стеклянный стакан налить 300 мл дистиллированной воды, поместить стакан и пробирку с солью в калориметр. Собрать калориметр (рис. 4) и включить механическую мешалку.

1. Определение константы калориметра электрическим методом.

Добившись плавного изменения температуры калориметрической жидкости, записывать через каждые 30 с показания термометра (5–6 показаний, «начальный период» опыта). Затем при помощи переключателя подать ток в электрический нагреватель, находящийся в калориметрической жидкости, и продолжить производить запись температуры через каждые 30 с. Записать силу тока и напряжение в цепи нагревателя. Через 3 мин ток выключить, а запись температуры продолжать до тех пор, пока температура практически не будет изменяться («конечный период» калориметрического опыта, приблизительно 3 мин). В «конечном периоде» должно быть сделано не менее 5 – 6 измерений. Результаты свести в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные данные

Начальный период		Главный период		Конечный период	
$t, \text{с}$	$T, \text{°C}$	$t, \text{с}$	$T, \text{°C}$	$t, \text{с}$	$T, \text{°C}$

По полученным данным зависимости изменения температуры от времени графически определить ΔT – изменение температуры калориметрической жидкости за счёт электрического нагрева (рис. 2).

На основании показаний амперметра и вольтметра рассчитать по закону Джоуля – Ленца количество сообщенного системе тепла, Дж:

$$Q = I \cdot U \cdot t \quad (4)$$

где I – сила тока, проходящего через нагреватель, А; U – падение напряжения на нагревателе, В; t – продолжительность подачи тока в нагреватель, с (180 с).

После этого определить константу калориметра, Дж/К:

$$K = \frac{Q}{\Delta T} \quad (5)$$

2. Определение теплового эффекта процесса растворения соли

Определение теплоты растворения исследуемой соли можно начинать непосредственно после определения константы калориметра.

Добившись плавного изменения температуры калориметрической жидкости, записывать показания термометра в течение 3 мин через каждые 30 с («начальный период» опыта). Затем вытолкнуть палочкой пробку, закрывающую пробирку с солью. Происходит растворение соли («главный период»), при этом температуру следует записывать через 15 с (6–8 измерений). Затем продолжить измерение температуры через каждые 30 с в течение 3 мин («конечный период»).

Результаты свести в таблицу, аналогичную табл. 1. По полученным данным графически найти величину ΔT – изменение температуры за счёт растворения навески исследуемой соли.

Рассчитать величину теплового эффекта процесса растворения соли ΔH (Дж) по формуле (3) и интегральную молярную теплоту растворения соли:

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n}, \quad (6)$$

где n – химическое количество соли, моль.

На основании справочного значения $\Delta H_m^{\text{длит}}^{\text{д}}$ исследуемой соли оценить абсолютную (Δ) и относительную (ε) погрешности экспериментального определения интегральной молярной теплоты растворения соли:

$$\Delta = \left| \Delta H_m^{\text{теор}} - \Delta H_m^{\text{эксп}} \right|, \quad (7)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{\Delta H_m^{\text{теор}}} \cdot 100\%. \quad (8)$$

Интегральные молярные теплоты растворения солей в воде ΔH_m в зависимости от молярной концентрации раствора m

m , моль/кг	ΔH_m , кДж/моль					
	KBr	NaCl	KCl	NH ₄ NO ₃	KNO ₃	NH ₄ Cl
0,05	20,29	4,18	17,51	25,82	34,94	15,02
0,1	20,33	4,25	17,55	25,75	34,77	15,10
0,2	20,29	4,27	17,57	25,56	–	15,19
0,3	20,25	4,25	17,55	25,38	–	15,23