

Министерство науки и высшего образования РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени С.М. Кирова»

---

*Кафедра химии*

## **ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

# **ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Методические указания  
к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Общая и  
неорганическая химия» для подготовки бакалавров по направлениям  
18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и  
ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и  
биотехнологии» всех форм обучения

Санкт-Петербург  
2022

Рассмотрено и рекомендовано к изданию  
учебно-методической комиссией Ученого Совета Санкт-Петербургского  
государственного лесотехнического университета имени С.М.Кирова

**С о с т а в и т е л ь**  
доктор химических наук, профессор,  
заслуженный работник высшей школы РФ **Е. В. Школьников**

**Р е ц е н з е н т**  
**кафедра химии СПб ГЛТУ**

**ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.Термохимия растворов электролитов:** методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Общая и неорганическая химия» для подготовки бакалавров по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» всех форм обучения  
/ сост. Е.В.Школьников, – Санкт-Петербург: СПбГЛТУ, 2022. – 32 с.

Методические указания составлены с целью оказания помощи студентам при выполнении лабораторных работ по термохимии растворов электролитов по дисциплине «Общая и неорганическая химия», а также «Общая химия», «Физическая химия», «Физическая и коллоидная химия».

Темплан 2022 г. Изд.№ 32

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ И РАСЧЕТЫ

Термохимия представляет собой один из разделов химической термодинамики, в котором объектом изучения являются энергетические (тепловые) эффекты процессов, теплоемкости веществ и другие связанные с ними величины. Основная задача термохимии заключается в прямом или косвенном определении (путем измерений или вычислений) энергетических эффектов химических реакций и фазовых превращений. Экспериментальным методом термохимии служит калориметрия или микрокалориметрия.

Термохимические данные и выявленные закономерности используются для расчетов энергетических балансов химико-технологических процессов и выбора (в сочетании с другими термодинамическими характеристиками) оптимальных условий их проведения. Термохимические исследования позволяют связать энергетические характеристики веществ с их составом, строением и реакционной способностью.

Рассмотрим кратко основные термохимические понятия, определения, формулы, а затем методы термохимических расчетов в общем виде и на конкретных примерах.

*Энергетическим эффектом* химической реакции называется изменение энергии при необратимом проведении реакции в условиях, когда

- 1) температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы;
- 2) давление или объем постоянны ( $P = \text{const}$  или  $V = \text{const}$ );
- 3) не совершается никакой другой работы, кроме работы расширения (сжатия), т.е. полезная работа (работа электрического тока)  $W' = 0$ .

Изобарный и изохорный энергетические эффекты химического процесса связаны соотношением

$$\Delta H_T = \Delta U_T + \Delta n(\text{г}) \cdot RT \quad (1)$$

При  $\Delta n(\text{г})=0$  и для процессов в конденсированных системах  $\Delta H_T \approx \Delta U_T$ .

#### 1.1. Закон Гесса как следствие первого начала термодинамики

Закон Гесса (1840 г.) является первым и основным законом термохимии:

*Энергетический (тепловой) эффект химического процесса не зависит от пути его протекания (числа промежуточных стадий), а зависит лишь от начального и конечного состояний системы при условии, что давление и температура или объем системы и температура в ходе всего процесса*

остаются постоянными, а единственной формой работы является работа против внешнего давления.

Теплота химического процесса в изохорно-изотермических или изобарно-изотермических условиях приобретает свойства функций состояния, соответственно, внутренней энергии  $U$  или энтальпии  $H$  и равна  $Q_V = \Delta U$  или  $Q_P = \Delta H$ . Поэтому только для изохорных и изобарных процессов закон Гесса выполняется строго ( $W' = 0$ ). Однако при совершении системой полезной (немеханической) работы ( $W' \neq 0$ ) теплота реакции может существенно зависеть от промежуточных стадий реакции. В отдельных случаях теплоты прямого химического превращения и процессов в электрохимическом элементе могут иметь разные знаки [1,2].

Закон Гесса является следствием первого начала термодинамики. Покажем это на примере кругового процесса (цикла).

Если система совершила круговой процесс (цикл), вернувшись в исходное состояние, то изменения ее внутренней энергии и энтальпии как функций состояния равны нулю, а значит алгебраическая сумма балансов теплоты и работы равна нулю:

$$\Delta U = \Delta H = \sum Q_i + \sum W_i = 0. \quad (2)$$

Отсюда следует закон Гесса:

$$\text{если } \Delta U = \Delta H = 0 \quad \text{и} \quad \sum W_i = 0, \quad \text{то} \quad \sum Q_i = 0. \quad (3)$$

Иными словами, если система совершила круговой химический процесс и баланс работы равен нулю, то баланс тепла равен нулю.

В термохимических расчетах удобно использовать **термохимические уравнения**, в которых для каждого вещества кратко указывается его состояние (агрегатное, фазовое, в растворе) и в конце уравнений записывается соответствующее изменение  $\Delta H$  или  $\Delta U$  (кДж). С термохимическими уравнениями, как и с алгебраическими, возможны те же арифметические действия.

Закон Гесса позволяет рассчитывать неизвестные энергетические эффекты химических реакций исходя из известных энергетических эффектов небольшого числа реакций, например, реакции образования сложных веществ из простых веществ или реакции сгорания в кислороде (фторе). При таких расчетах используются справочные данные по энтальпиям (теплотам) образования и сгорания веществ.

**Энтальпией образования сложного вещества (химического соединения)** называется энергетический эффект образования 1 моля этого соединения из простых веществ, взятых в наиболее устойчивых при данных условиях модификациях.

**В стандартных условиях** энтальпию образования принято обозначать следующей комбинацией символов –  $\Delta_f H^\circ_{298}$ , или  $\Delta H^\circ_{f, 298}$  где подстрочный символ  $f$  – сокращение от английского слова *formation* – образование, а

другие значки указывают: “ ° ” – давление  $P = 101325$  Па и абсолютная температура  $T = 298,15$  К.

Для простых веществ (состоящих из атомов одного химического элемента), взятых в наиболее устойчивых при стандартных условиях модификациях, стандартная энтальпия образования приравняется нулю:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{простого вещества}) = 0.$$

Так как определить абсолютное значение энтальпии (внутренней энергии) невозможно, стандартную энтальпию образования простого вещества принимают за условную точку отсчета энергетических эффектов.

*Энтальпия сгорания вещества – энергетический эффект сгорания 1 моля данного вещества в избытке окислителя (кислорода или галогена) до определенных конечных продуктов окисления  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  или галогеноводорода  $\text{HHal}$  (где галоген  $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).*

В рядах сходных соединений величины  $\Delta_f H^\circ_{298}$  и  $\Delta_c H^\circ_{298}$  изменяются закономерно. Так, молярно-эквивалентные энтальпии образования хлоридов  $\text{ЭCl}_n$  периодически зависят от заряда ядра атома, или порядкового номера элемента Э в периодической системе [3].

## 1.2. Основные следствия из закона Гесса

1. Энтальпия образования химического соединения  $\Delta_f H$  не зависит от способа получения этого соединения ( $A + B \rightarrow AB$ ,  $\Delta H = \Delta_f H$ ).

2. Энтальпия разложения соединения на те же исходные вещества, из которых оно было получено, равна энтальпии образования с противоположным знаком. Энергетические (тепловые) эффекты прямой и обратной реакций одинаковы по величине и противоположны по знаку (*закон Ломоносова-Лавуазье-Лапласа*)



3. Энергетический эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Для расчета энергетического эффекта химической реакции можно воспользоваться справочными данными, например, [ ] по стандартным энтальпиям (теплотам) образования или сгорания реагентов.

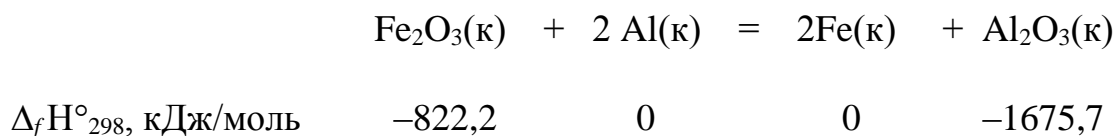
Стандартный энергетический эффект реакции  $a A + b B \rightarrow c C + d D$  равен

$$\Delta H^\circ_{298} = [c \cdot \Delta H^\circ_{f,298,C} + d \cdot \Delta H^\circ_{f,298,D}] - [a \cdot \Delta H^\circ_{f,298,A} + b \cdot \Delta H^\circ_{f,298,B}] \quad (4)$$

4. Энергетический эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов).

### 1.3. Примеры расчета энергетических эффектов

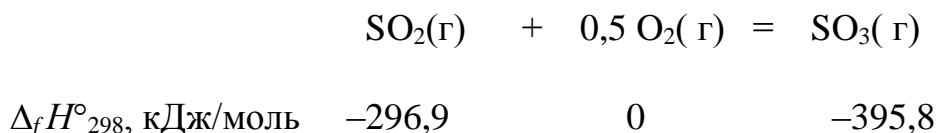
**Пример 1.** Пользуясь справочными данными стандартной энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ_{298}$ , рассчитать  $\Delta H^\circ$  реакции, если реагируют 18 г алюминия:



*Решение.* Согласно следствию из закона Гесса, изобарный энергетический эффект  $\Delta H^\circ$  реакции равен:

$-1675,7 - (-822,3) = -853,4$  кДж для 2 молей Al, а для 18 г Al, или 0,667 моля, соответственно  $-853,4 \cdot 0,667 : 2 = -284,7$  кДж.

**Пример 2.** Используя данные стандартной молярной энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ_{298}$ , вычислить стандартные энергетические эффекты реакции  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta U^\circ$ , если реагируют 5,6 л  $\text{O}_2$  (в пересчете на нормальные условия):



*Решение.* Пользуясь следствием из закона Гесса, вычисляем изобарный эффект  $\Delta H^\circ$  реакции:

$-395,8 - (-296,9) = -98,9$  кДж для 0,5 моля  $\text{O}_2(\text{г})$ .

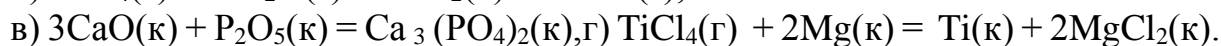
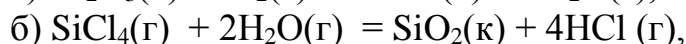
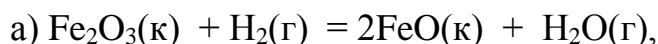
Согласно следствию из закона Авогадро, молярный объем любого газа при нормальных условиях равен 22,4 л/моль. Тогда количество вещества в 5,6 л  $\text{O}_2$  составит  $5,6 : 22,4 = 0,25$  моль  $\text{O}_2$ , а искомый изобарный эффект  $\Delta H^\circ$  реакции будет равен  $-49,4$  кДж.

Энергетический изохорный эффект  $\Delta U^\circ$  при температуре 298,15К находим из соотношения :

$\Delta U^\circ_T = \Delta H^\circ_T - \Delta n(\text{г}) \cdot RT = -98,9 - (1 - 0,5 - 1) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15 = -97,7$  кДж, если реагирует 0,5 моля  $\text{O}_2$ .

Для реакции с 5,6 л  $\text{O}_2$ , или 0,25 моля  $\text{O}_2$ , искомый изохорный энергетический эффект  $\Delta U^\circ_{298}$  равен  $-48,8$  кДж.

**Пример 3.** Не производя термодинамических расчетов, указать реакции, для которых при заданной температуре алгебраически  $\Delta H^\circ \approx \Delta U^\circ$ :



*Решение.* Согласно соотношению (1)  $\Delta H^\circ \approx \Delta U^\circ$  при  $\Delta n(\text{г})=0$  и для процессов в конденсированных системах, т.е. для реакции а), так как  $\Delta n(\text{г})=1-1=0$  и для реакции в) между кристаллическими веществами (без участия газов). Для реакции б)  $\Delta n(\text{г})=4-3=1>0$  и согласно соотношению (1)  $\Delta H^\circ > \Delta U^\circ$ ; для реакции г)  $\Delta n(\text{г})=0-1=-1<0$  и согласно (1)  $\Delta H^\circ < \Delta U^\circ$ .

#### 1.4. Зависимость энергетических эффектов от температуры. Закон Кирхгофа

Пользуясь законом Гесса и его следствиями, можно вычислять энергетические эффекты при тех температурах, для которых известны энтальпии образования или сгорания для всех участвующих в реакции веществ. В справочниках эти величины обычно приводятся для  $T = 298.15 \text{ К}$ . Для того, чтобы рассчитать энергетический эффект при других значениях температуры, нужно знать вид зависимости  $\Delta H = f(T)$ . Производная от энергетического эффекта по температуре равна изменению теплоемкости (точнее – энергоемкости) системы в результате химической реакции

$$\boxed{\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p}, \quad (5)$$

т.е. разности сумм молярных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции).

Уравнение (5) является математической формулировкой **закона Кирхгофа (второго закона термохимии)** для изобарных условий проведения реакции.

Строго говоря, под *теплоёмкостью* термодинамической системы следует понимать её *энергоемкость* в процессах, когда энергия к ней подводится в форме теплоты (по механизму теплообмена).

Для реакции в изохорных условиях закон Кирхгофа имеет вид:

$$\frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_v \quad (6)$$

Из закона Кирхгофа следует, что температурный коэффициент энергетического эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы в результате реакции.

Характер зависимости энергетического эффекта от температуры определяется знаком температурного коэффициента энергетического эффекта  $\Delta C$  [1,2].

Для приближенных вычислений часто пользуются величинами **средних теплоемкостей**  $\bar{C}_{P,298-T}$ , рассматриваемых как постоянные величины, не зависящие от температуры в небольшом интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$ . Интегральная форма уравнения Кирхгофа в этом случае принимает вид

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + (T - 298) \cdot \Delta \bar{C}_{P,298-T}, \quad (7)$$

где  $\Delta \bar{C}_{P,298-T}$  – изменение средней (в интервале температур от 298 до  $T$ ) изобарной теплоемкости в результате реакции.

Для идеальных газов  $PV = n \cdot RT$  и  $H = U + n \cdot RT$ , где  $n$  – количество вещества газа. Тогда можно получить выражение(1), позволяющее при  $T = \text{const}$  производить расчет изохорного энергетического эффекта при известном изобарном и наоборот.

## 2. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ВЕЛИЧИНЫ

### 2.1. Энергия кристаллической решетки

*Энергия кристаллической решетки*  $U_{298}^0$  определяется количеством энергии, необходимой для разделения 1 моля кристалла на составляющие частицы (изолированные молекулы, атомы или ионы). Наибольшие значения  $U_{298}^0$  имеют атомно-ковалентные и ионные кристаллы, наименьшие – молекулярные кристаллы (табл.1).

Прямым способом энергия ионной кристаллической решетки экспериментально не определяется, так как при возгонке (сублимации) ионных кристаллов образуются не ионы, а молекулы или нейтральные атомы. Однако энергию ионной решетки можно вычислить по экспериментально полученным величинам энергетических эффектов других процессов с помощью цикла Борна–Габер в виде энтальпийной диаграммы, а также с использованием термодимических уравнений [1–3].

Энергетическая прочность и свойства неионных (атомно-ковалентных, металлических) кристаллических и стеклообразных фаз определяются *энергией атомизации* (сублимации с образованием одноатомного пара) [1,2].



Энергия ( $U^{\circ}_{298}$ ) некоторых кристаллических решеток

	$U^{\circ}_{298}$ , кДж/моль с.е.	Состав кристалла (структурной единицы с.е.)
Атомно- ковалентная	1432	CC (алмаз, с.е. CC 4/4)
	1135	SiC (с.е. SiC 4/4)
	937	SiSi (с.е. SiSi 4/4)
Ионная	775	NaCl
	790	KOH
	684	KNO <sub>3</sub>
Атомно- металлическая	89	K
	398	Cr
Молекулярная	1,0	H <sub>2</sub>
	10	CH <sub>4</sub>
	29	HF
	50	H <sub>2</sub> O

**2.2. Интегральная и дифференциальная энтальпии растворения**

В зависимости от того, растворяется ли вещество в чистом растворителе или в растворе определенной концентрации, различают интегральные и дифференциальные энтальпии (теплоты) растворения. **Интегральной энтальпией растворения** называется энергетический эффект растворения одного моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы получить раствор заданной концентрации.

Если при растворении образуется бесконечно разбавленный раствор, то энергетический эффект растворения называют **первой интегральной энтальпией растворения**  $\Delta H_{1,m}$ . Практически ее определяют экстраполяцией концентрационной зависимости интегральных энтальпий растворения на нулевую концентрацию. *В случае образования насыщенного раствора речь идет о полной (последней) интегральной энтальпии растворения.*

**Дифференциальной энтальпией (теплотой) (растворения)** называется энергетический (тепловой) эффект растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве раствора этого вещества заданной концентрации:

$$\Delta H_i = \left( \frac{\partial \Delta H_m}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (8)$$

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

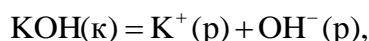
### 2.3. Энтальпия гидратации ионов

Величина энтальпии (теплоты) гидратации  $\Delta H_{\text{гидр}}$  определяется количеством теплоты, выделяющейся при переходе 1 моля ионов из вакуума в водный раствор. Экспериментально определяются только суммарные термодинамические характеристики гидратации катионов и анионов электролита. Однако величины  $\Delta H_{\text{гидр}}$  можно рассчитать, используя известные энтальпии других процессов. Так, растворение ионного соединения можно представить в виде двух стадий: разрушение кристаллической решетки с образованием свободных ионов и гидратация ионов. Тогда по закону Гесса энтальпию растворения  $\Delta H_{\text{раств}}$  можно представить в виде алгебраической суммы энтальпии разрушения кристаллической решетки ( $\Delta H_{\text{реш}} > 0$ ) и энтальпии гидратации ионов ( $\Delta H_{\text{гидр}} < 0$ ):

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{гидр}} \quad \text{или} \quad \Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{реш}}. \quad (9)$$

При расчете по уравнению (9) находят сумму энтальпий гидратации катиона и аниона. Энтальпию гидратации данного иона определяют по известной энтальпии гидратации противоиона. В ряду ионов с однотипной электронной конфигурацией энтальпия гидратации возрастает (по модулю) с уменьшением размера иона (например, при переходе  $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  от  $-280$  до  $-531$  кДж/моль) и с увеличением заряда иона (при переходе  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+}$  от  $-423$  до  $-4694$  кДж/моль [3]).

В зависимости от соотношения величин  $\Delta H_{\text{реш}}$  и  $\Delta H_{\text{гидр}}$  энергетический эффект растворения может быть отрицательным или положительным. Так, при стандартных условиях растворение кристаллов KOH происходит с выделением теплоты:



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{раств}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{реш}}^{\circ} \text{KOH}(к) + \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} \text{K}^+ + \\ &+ \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} \text{OH}^- = 790 - 339 - 510 = -59 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Напротив, растворение кристаллов  $\text{KNO}_3$  – процесс эндотермический:  
 $\text{KNO}_3(к) = \text{K}^+(р) + \text{NO}_3^-(р),$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{раств}} &= \Delta H_{\text{реш}}^{\circ} \text{KNO}_3(к) + \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} \text{K}^+ + \\ &+ \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} \text{NO}_3^- = 684 - 339 - 310 = 35 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

### 2.4. Энтальпия гидратации соли и её определение

Физико-химический процесс взаимодействия частиц растворенного вещества с молекулами воды (растворителя) называется гидратацией. В процессе гидратации растворимой ионной соли образуются гидраты ионов с выделением теплоты гидратации.

*Энергетический эффект процесса образования 1 моля гидратированной соли из безводной соли называется **энтальпией гидратации соли**.*

При растворении в воде безводной соли, способной образовывать гидраты, последовательно протекают два процесса: гидратация и растворение образовавшегося кристаллогидрата.

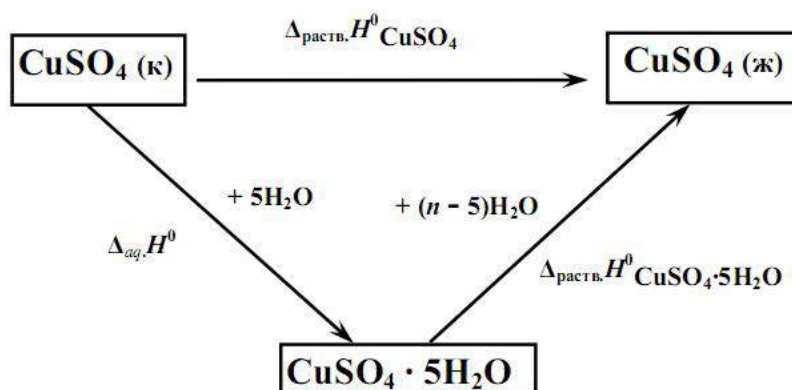
Растворение электролитов сопровождается процессом электролитической диссоциации. Энтальпия гидратации ионной соли равна сумме энтальпий гидратации образовавшихся при этом ионов с учетом энтальпии диссоциации. Приблизительно **энтальпия гидратации соли может быть определена как разность между энтальпиями растворения безводной соли и ее кристаллогидрата**:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_1 - \Delta H_2, \quad (10)$$

где  $\Delta H_{\text{гидр}}$  – энтальпия гидратации соли;  $\Delta H_1$  – энтальпия растворения безводной соли;  $\Delta H_2$  – энтальпия растворения кристаллогидрата.

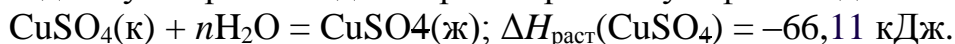
В качестве примера рассмотрим процесс растворения в воде безводного сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ) и гидратированного сульфата меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

Безводный сульфат меди растворяется с выделением теплоты (реакция экзотермическая,  $\Delta H_{\text{раств}}(\text{CuSO}_4) < 0$ ). Реакция растворения гидратированного сульфата меди является эндотермической ( $\Delta H_{\text{раств}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) > 0$ ). Процесс растворения безводного сульфата меди может протекать по двум маршрутам согласно схеме, представленной на рис. 1[5].



**Р и с. 1.** Процесс растворения безводного сульфата меди.

I маршрут— одна суммарная стадия— растворение сульфата меди:

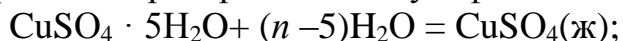


II маршрут— две последовательно протекающие стадии:

– гидратация сульфата меди:



– растворение гидратированного сульфата меди:



$$\Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 11,5 \text{ кДж}.$$

Энтальпию (теплоту) гидратации безводной соли ( $\Delta H_{\text{гидр}}$ ) можно определить из данных по энтальпиям растворения безводной соли  $\Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4)$  и ее кристаллогидрата  $\Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  пользуясь следствием из закона Гесса. Так как начальное и конечное состояния в обоих случаях одинаковы, можно записать:

$$\Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4) = \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

Отсюда энтальпия гидратации сульфата меди равна:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4) - \Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O});$$

$$\Delta H_{\text{гидр}} = -66,11 - 11,51 = -77,69 \text{ (кДж/моль)}.$$

## 2.5. Энтальпия реакции нейтрализации

Энтальпия нейтрализации – это энергетический эффект реакции нейтрализации 1 моля эквивалентов сильной кислоты 1 молем эквивалентов сильного основания с образованием 1 моля жидкой воды.



или для уравнения в ионном виде  $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+) + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + Q \text{ кДж}$ .

При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, независимо от природы аниона кислоты и катиона основания, протекает один и тот же процесс - образование молекулы воды из катионов водорода (точнее гидроксония) и гидроксид-анионов. Этому процессу соответствует экзотермический эффект, называемый энтальпией (теплотой) нейтрализации (выделяется  $\approx 57 \text{ кДж/моль}$ ).

Кислотно-основное обменное взаимодействие слабых кислот с сильными основаниями или сильных кислот со слабыми основаниями сопровождается одновременной неполной диссоциацией на ионы слабого электролита. При этом выделяется или поглощается теплота кислотно-основного взаимодействия, которая зависит от теплоты, поглощаемой при распаде молекул на ионы, и выделяемой теплоты сольватации (гидратации) ионов молекулами полярного растворителя (воды).

## 2.6. Удельная и молярная теплоемкость. Калориметрия

**Теплоемкость** — физическая величина, определяемая отношением бесконечно малого количества теплоты  $dQ$ , полученного телом при постоянном давлении или объеме, к соответствующему приращению его температуры  $dT$ :  $c_p = dQ_p/dT$  или  $c_v = dQ_v/dT$ .

**Удельная теплоемкость** — количество теплоты, которое необходимо подвести к единице массы вещества, чтобы нагреть его на  $1^\circ\text{C}$ .

При физико-химических и термодинамических расчетах, как правило, пользуются молярными теплоемкостями. Различают истинную и среднюю теплоемкости.

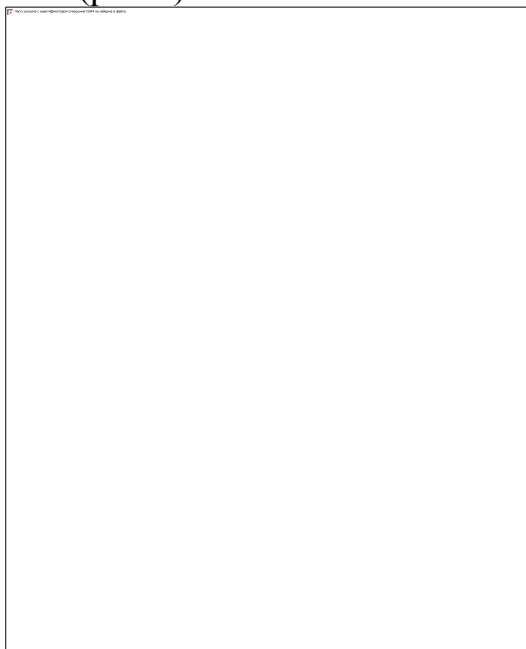
*Истинной молярной теплоемкостью* называется отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества при постоянном давлении или объеме, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:

$c = dQ/dT$ , где  $c$  — молярная теплоемкость, Дж/моль·К.

*Средней теплоемкостью* в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$  называется отношение конечного количества теплоты, подведенной к одному молю вещества, к разности температур ( $T_2 - T_1$ ):

**Калориметр** — прибор для измерения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, а также для определения теплоемкостей. Важнейшими частями калориметра являются: калориметрический сосуд, емкость с калориметрической жидкостью, в которой растворяется исследуемое вещество, и защитная оболочка, уменьшающая тепловое взаимодействие калориметра с окружающей средой.

Термохимические опыты можно проводить с использованием учебно-лабораторного модуля «Термодинамика» или учебно-лабораторного комплекса «Химия»[4–6]. В данном практикуме предложено выполнение термохимических опытов с применением калориметров ЛТА с изотермической оболочкой (рис.2).



**Р и с.2.** Калориметрическая установка: 1 – электромеханическая мешалка, 2 – воронка для ввода вещества, 3 – крышка, 4 – внутренний сосуд, 5 – муфта, 6 – электромотор, 7 – термометр Бекмана, 8 – внешний сосуд.

Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется тепло процесса, называется *калориметрической системой*. Температура

калориметрической жидкости обычно изменяется со временем вследствие теплообмена с окружающим воздухом. В ходе опыта необходимо измерить только изменение температуры за счет проводимого процесса. Перемешивание жидкости электромеханической или магнитной мешалкой способствует быстрому достижению теплового равновесия в калориметре.

Перед началом работы термометр настраивают на определенную температуру, изменяя количество ртути в нижнем резервуаре *1*, так чтобы ее уровень был приблизительно на середине основной шкалы(см. в приложении настройку термометра Бекмана)

*Опыт по теплообмену со средой делят на три периода:*

1) **предварительный** ( 5 – 10 мин): измерение температуры производят каждую минуту секундомером до момента, пока изменение температуры не станет одинаковым или незначительным в течение 5 мин;

2) **главный** ( 1–5 мин), или время протекания процесса: продолжая отсчет времени секундомером, в калориметр вводят растворяемое вещество или реагент и отмечают температуру до конца изучаемого процесса;

3) **заключительный** —после главного периода снова измеряют температуру каждую минуту в течение 5–10 мин.

По полученным данным на ноутбуке(компьютере) с использованием электронных таблиц Excell или на миллиметровой бумаге в масштабе строят **график**: по оси абсцисс откладывают время, по оси ординат— температуру(см. рис.3). По изменению температуры  $\Delta T$  рассчитывают тепловые эффекты различных процессов и теплоемкости.

Определение действительного изменения температуры по данным, полученным в результате измерений в изотермическом калориметре, можно выполнить *двумя способами*— *аналитическим и графическим*.

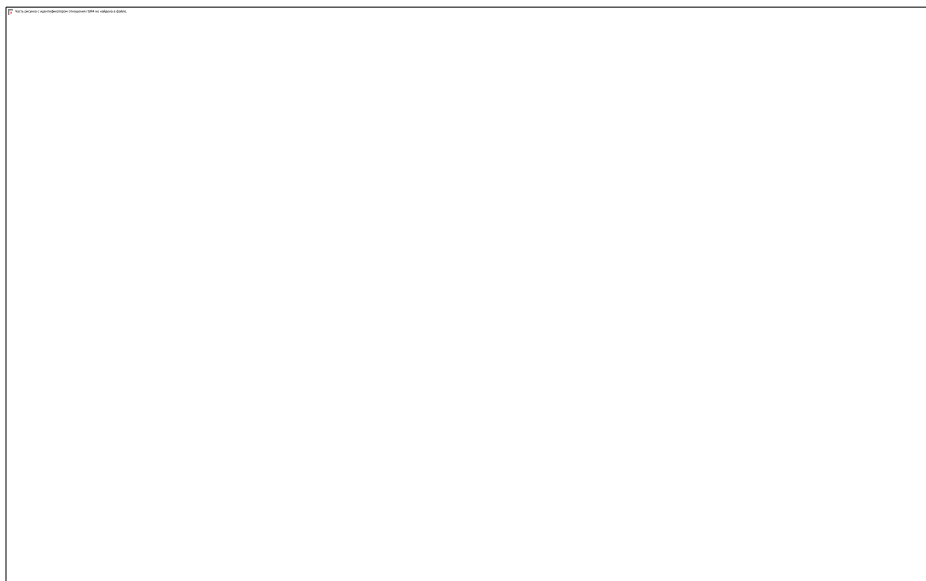
Графический способ определения  $\Delta T$  наглядный, более простой и по надежности не уступает аналитическому способу.

## **2.7. Графический метод действительного изменения температуры**

По полученным экспериментальным данным калориметрии строится график в координатах «температура – время» (рис. 3). Время, относящееся к участку АВ, называется предварительным периодом, ВС — главным, CD — заключительным.

Для определения действительного изменения температуры  $\Delta T$  проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов АВ и CD. За начало главного периода принимают момент начала термохимического процесса (растворения соли), после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода — точку, которая первой ложится на прямую CD. Точки В и С проектируют на ось ординат, находят середину отрезка *mn* и проводят

линию  $kr$ . Через точку  $g$  проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки  $AB$  и  $CD$  до пересечения с вертикалью в точках  $E$  и  $F$ .



**Р и с. 3.** График для определения действительного изменения температуры в эндотермическом процессе.

*Отрезок  $EF$  соответствует действительному изменению температуры  $\Delta T$  в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.* Действительное изменение температуры сопровождало бы исследуемый термохимический процесс в условиях, исключающих потери тепла в окружающую среду.

Крутизна линии  $BC$  зависит от характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий  $AB$  и  $CD$  зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой  $ABCD$  можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов. Точность определения  $\Delta T$  за счет теплового процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Лабораторная работа №1*

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ КАЛОРИМЕТРА**

**Цель работы.** Калориметрическим методом определить изменение температуры при растворении ионной соли в воде с известной энтальпией(теплотой) растворения и рассчитать постоянную калориметрической системы  $K^*$  с раствором, погруженными в раствор

термометром и мешалкой, и постоянную пустого калориметра  $K$  (без раствора).

**Используемое оборудование и реактивы:** калориметр с электро-механической мешалкой и термометром Бекмана(рис.2), электронные микровесы, секундомер, фарфоровая ступка, стеклянная воронка, измельченный химически чистый хлорид калия(нитрат калия, хлорид аммония) с известной теплотой растворения, дистиллированная вода.

*Введение.* Точный расчет теплоемкостей составных частей калориметра не всегда возможен. Поэтому **постоянную калориметра  $K$  без калориметрической жидкости определяют по изменению температуры при растворении определенного количества хорошо растворимой соли с известной теплотой растворения.**

Уравнение теплового баланса в данном случае можно записать так:

$$\Delta_{\text{sol}}H^0_T = -\Delta T[(m_1 + m_2)c + K], \quad (11)$$

откуда постоянная калориметра

$$K = (-\Delta_{\text{sol}}H^0_T / \Delta T) - (m_1 + m_2)c = -\Delta_{\text{sol}}H^0_m \cdot m_2 / (\Delta T \cdot M_2) - (m_1 + m_2)c, \quad (12)$$

где  $\Delta_{\text{sol}}H^0_T$  – тепловой эффект процесса растворения (Дж);

$\Delta_{\text{sol}}H^0_m$  – интегральная молярная теплота растворения соли (Дж/моль);

$m_1$  – масса воды (г);  $m_2$  – масса соли в растворе (г);  $M_2$  – молярная масса соли (г/моль);  $c$  – теплоемкость раствора, для определения которой рекомендуется использовать справочные данные, например [7].

Так как при растворении неорганических солей с образованием разбавленного раствора теплоемкость практически не изменяется, то теплота растворения будет мало зависеть от температуры. Однако теплота растворения соли зависит от молярной концентрации образующегося раствора, которую необходимо вычислить и на основании справочных данных определить теплоту растворения этой соли для заданной концентрации, а затем рассчитать постоянную калориметра.

### Выполнение работы

1. Во внутренний сосуд калориметра(рис.2) через отверстие в крышке, используя воронку, наливают 200 мл дистиллированной воды, вставляют настроенный термометр Бекмана (см. приложение), включают мешалку и секундомер.

2. Отверстие в крышке калориметра закрывают пробкой, включают мешалку и в течение 5 – 10 мин записывают через 60 сек показания



термометра Бекмана (предварительный период калориметрического опыта). Затем во внутренний сосуд калориметра, используя сухую воронку, быстро всыпают заранее взвешенные на аналитических весах, например 3,733 г соли KCl (для получения раствора с молярной концентрацией 0,25 моль/кг воды), *быстро* вынимают воронку и закрывают отверстие пробкой, и затем, не выключая мешалку и секундомер, продолжают записывать через 10–15 сек в главном периоде (1–2 мин) показания термометра Бекмана и ещё 5–10 мин через 60 сек в заключительном периоде опыта до установления относительно равномерного изменения температуры. Результаты заносят в табл. 2. *Интегральная молярная теплота растворения KCl с образованием 0,25 молярного раствора при 25°C равна  $\Delta_{sol}H_m^0 = 17560$  Дж/моль [7].*

Т а б л и ц а 2

**Изменение температуры во время опыта**

Время, мин	Значения температуры		
	предварительный период	главный период	заключительный период

Постоянную калориметрической системы  $K^*$ , включая калориметрическую жидкость, определяем по формуле

$$K^* = 17560 \cdot 3,733 : (74,65 \cdot \Delta T) \text{ Дж/К}, \quad (13)$$

где 74,65 - молярная масса KCl, г/моль,  $\Delta T$  – действительное изменение температуры (в кельвинах), определенное по графику (см. рис. 3).

Полученные значения постоянных  $K$  (Дж/К) и  $K^*$  вместе с измеренными действительными значениями изменения температуры  $\Delta T$  используются в термохимии для определения неизвестных энергетических эффектов.

Следует отметить, что *величина  $K$  постоянна только для данного калориметра и данного количества определенной жидкости, например, для 200 г воды.*

## *Лабораторная работа №2*

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ИОННОЙ СОЛИ В ВОДЕ**

*Цель работы.* Калориметрическим методом определить действительное значение изменения температуры  $\Delta T$  растворения ионных солей в воде;

определить постоянную калориметрической системы  $K^*$  с раствором, погруженными в раствор термометром и мешалкой, постоянную калориметра  $K$  без раствора, а также интегральную теплоту(энтальпию) растворения выданной неизвестной соли в воде.

**Используемые оборудование и реактивы:** калориметр с электро-механической мешалкой и термометром Бекмана(рис.2), электронные микровесы весы, секундомер, фарфоровая ступка, стеклянная воронка, безводные химически чистые соли хлорид калия с известной теплотой растворения и нитрат калия( хлорид аммония , нитрат аммония) для определения энтальпии растворения; дистиллированная вода.

*Общие сведения.* Если наблюдается понижение температуры в опыте, процесс эндотермический и по термодинамической шкале теплота процесса  $Q_p = \Delta H$  и больше нуля, а по термохимической шкале – меньше нуля. При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению. Поэтому взаимодействие растворителя с растворяемым веществом при  $p = \text{const}$  сопровождается изменением энтальпии

$$\Delta H = H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0), \quad (14)$$

где  $H$  – полная энтальпия образования раствора;  $H_1^0$  и  $H_2^0$  – энтальпии одного моля растворителя и растворяемого вещества в чистом состоянии;  $n_1$  и  $n_2$  – числа молей растворителя и растворенного вещества в растворе. Полное изменение энтальпии при растворении  $n_2$  молей вещества в  $n_1$  молях растворителя, отнесенное к одному молю растворенного вещества, – интегральная молярная энтальпия растворения  $\Delta H_m$ , где индекс  $m$  – это численное значение концентрации раствора по молярной шкале .

Интегральная энтальпия растворения зависит от температуры и концентрации. Поэтому при указании значения интегральной энтальпии растворения должны также указываться температура и концентрация образующегося раствора.

Для твердых ионных тел интегральная энтальпия растворения складывается из тепловых эффектов разрушения кристаллической решетки, сольватации(гидратации) и смешения(разбавления). Разрушение кристаллической решетки – эндотермический процесс, сольватация(гидратация) ионов – экзотермический процесс. В зависимости от соотношения этих тепловых эффектов, определяемого природой растворенного вещества и растворителя, энтальпия растворения соли может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Абсолютная величина энтальпии смешения значительно меньше энергии разрушения кристаллической решетки и энтальпии сольватации. Первую энтальпию растворения одного моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя находят расчетным методом.

*Интегральные энтальпии растворения определяют экспериментально.* При проведении опыта давление в калориметрической системе остается

постоянным и равным атмосферному давлению, поэтому расчет абсолютной величины теплоты растворения проводят на основе уравнения теплового баланса

$$Q = \Delta T \cdot [\sum m_i c_i + mc], \quad (15)$$

где  $\Delta T$  – абсолютная величина изменения температуры при растворении;  $m_i$  и  $c_i$  – массы и теплоемкости составных частей калориметра,  $m$  – масса образующегося водного раствора соли, г;  $c$  – теплоемкость образующегося раствора, Дж / (г · К) .

Удельные теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде при 25<sup>0</sup>С практически одинаковы (4,04 – 4,11 Дж/(г·К). Поэтому удельную теплоемкость раствора с достаточной точностью можно принять равной теплоемкости воды (4,18 Дж/(г·К). Точное определение теплоемкости составных частей калориметра обычно невозможно.

Поэтому  $\sum (m_i \cdot c_i) = K$ , или постоянную калориметра определяют по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной энтальпией растворения.

**Постоянная калориметра  $K$**  – это количество тепла, которое необходимо подвести к калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы поднять температуру на 1<sup>0</sup>С.

Интегральные теплоты растворения даны в справочнике [7]. Теплота растворения соли зависит от концентрации образующегося раствора. Поэтому необходимо рассчитать концентрацию раствора, образующегося при растворении соли с известной теплотой растворения и способом интерполяции определить теплоту растворения этой соли для заданной концентрации, а затем рассчитать постоянную калориметрической системы  $K^*$ , постоянную калориметра  $K$  без раствора или использовать результаты определения в работе 1 для данного калориметра .

Зная постоянную калориметрической системы с раствором известной соли  $K^* = Q/\Delta T$  в уравнении (15), можно рассчитать абсолютную величину теплоты растворения  $Q_x$  неизвестной соли в воде с тем же объемом. Для этого определяют абсолютную величину изменения температуры  $\Delta T_x$  при растворении неизвестной соли и находят

$$Q_x = K^* \cdot \Delta T_x, \quad (16)$$

а также рассчитывают удельную теплоту растворения соли  $q_x$  по формуле

$$q_x = Q_x / m_2, \quad (17)$$

где  $m_2$  – масса соли, г. Значение удельной теплоты растворения соли можно использовать (наряду с другими данными) для определения соли. Для этого *сравнивают полученное значение  $q$  со справочными значениями удельных теплот растворения различных солей (233 Дж/г для КСl, 347 Дж/г для КNO<sub>3</sub>, 322 Дж/г для NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 278 Дж/г для NH<sub>4</sub>Cl [7].*

## Выполнение работы

1. В соответствии с работой № 1 проведите калориметрическое определение изменения температуры растворения соли с известной теплотой растворения, например 3,733г KCl ( 2,02 г KNO<sub>3</sub> или 2,675 NH<sub>4</sub>Cl) в 200,0 мл воды. Соли для определения константы калориметра хранят в эксикаторе.
2. По графику, построенному аналогично рис.3, определите действительное значение  $\Delta T$ .
3. Определите моляльную концентрацию  $c_m$  (моль соли/кг воды) полученного раствора и в соответствии с ней в справочнике, например [7], найдите значение интегральной теплоты растворения KCl (KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl) при данной моляльной концентрации. Если такое значение отсутствует, рассчитайте его интерполяцией.
4. Определите постоянную калориметрической системы  $K^*$  по формуле типа(13).
5. Повторите опыт с неизвестной солью.
6. В соответствии с пунктом 2 определите действительное значение  $\Delta T_x$ .
7. По формуле (16) рассчитайте значение теплоты растворения  $Q_x$  неизвестной соли.
8. По формуле (17) рассчитайте значение удельной теплоты растворения неизвестной соли. Пользуясь справочными данными, определите химический состав и название соли.
9. Интегральную молярную энтальпию растворения соли  $\Delta H_m$  вычислите делением найденной в опыте величины  $Q_x$  на число молей растворенной безводной соли.
10. Оформите отчет по лабораторной работе. Оформление работы обязательно включает название, цель, используемые оборудование и реактивы. В отчете должны быть таблицы с результатами изменения температуры в опытах, графики по этим таблицам; расчеты, выполненные в соответствии с формулами, с указанием единиц измерения физических величин, а также вывод.

**Пример 4 .** Рассчитать удельную и молярную энтальпию растворения 3,65 г KCl в 200 мл дистиллированной воды, если действительное изменение температуры  $\Delta T$ , определенное графическим методом , составило – 0,68 °С. Постоянная пустого калориметра равна 405,0Дж/К.

*Решение.* Рассчитаем энтальпию растворения 3,65 г KCl:

$$\Delta H = - [(m_c + m_b)c + K]\Delta T = -[(200,0 + 3,65) \cdot 4,18 + 405,0] \cdot (-0,68) = 854,3 \text{ Дж.}$$

Удельная энтальпия растворения KCl:  $q = 854,3 : 3,65 = 234,0 \text{ Дж/г.}$

Молярная интегральная энтальпия растворения KCl:  $\Delta_{\text{sol}} H_m^0 = q \cdot M(\text{KCl}) = 0,2340 \cdot 74,65 = 17,47 \text{ кДж/моль ( 17,56 кДж/ моль по справочнику[7]).}$

### Вопросы для самоконтроля

Что такое интегральная энтальпия(теплота) растворения соли?

Как в справочнике найти необходимую величину интегральной теплоты растворения для растворов с разными концентрациями?

Какими тепловыми эффектами сопровождается процесс растворения ионной соли в воде? Может ли быть этот процесс экзотермическим?

Для чего вводят понятие «постоянная калориметра»?

Как находят действительное значение изменения температуры при растворения соли в воде ?

### Лабораторная работа №3

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

**Цель работы.** Калориметрическим методом определить теплоту (энтальпию)нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

**Используемые реактивы и оборудование:** раствор NaOH( $C = 0,1$  моль/л ); раствор  $HNO_3$  ( $C = 9,6$  моль/л ) или HCl( $C = 5$  моль/л); дистиллированная вода; калориметр с термометром Бекмана и электромеханической мешалкой(рис.2) или простой калориметр с магнитной мешалкой и лабораторным термометром с ценой деления  $0,1$  °C(рис. 4), мерная пипетка на 5 мл и мерный цилиндр на 200 мл.



**Р и с. 4.** Схема установки для определения теплоты нейтрализации:  
1 - штатив; 2 – термометр; 3 –калориметр; 4 – магнитная мешалка.

**Общие сведения** .При взаимодействии сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных растворах с образованием 1 моля воды выделяется почти одинаковое количество теплоты /моль( $57,0 \pm 0,7$ кДж при 298К). Постоянство теплот нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью

диссоциированных в водных растворах, из ионов  $\text{H}^+$  ( точнее  $\text{H}_3\text{O}^+$  ) кислоты и ионов  $\text{OH}^-$  основания образуются молекулы воды:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  .

При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием или, наоборот, сильной кислоты слабым основанием тепловой эффект отличается от 57,0 кДж/моль в ту или иную сторону в зависимости от величины и знака теплового эффекта диссоциации слабого электролита, принимающего участие в реакции нейтрализации.

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

$$q = q_1 - q_2, \quad (18)$$

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

Принимая, что теплоемкости растворов щелочи и кислоты примерно равны теплоемкости воды  $c$ , рассчитываем термодимическую величину теплоты нейтрализации по формуле

$$q = (m_1 c + m_2 c + K) \cdot (\Delta T_1 - \Delta T_2) , \quad (19)$$

где  $m_1$  – масса раствора щелочи;  $m_2$  – масса раствора кислоты;  $\Delta T_1$  – повышение температуры при нейтрализации и разведении,  $\Delta T_2$  – повышение температуры при разбавлении кислоты водой.

### Выполнение работы

1. Если постоянная  $K$  используемого калориметра неизвестна, то в соответствии с методикой лабораторной работы №1 проведите калориметрическое определение изменения температуры  $\Delta T$  растворения соли с известной теплотой растворения и рассчитайте  $K$  по уравнению 12) .
2. Определите теплоту процесса нейтрализации и разведения  $q_1$ . Для этого в калориметрический внутренний сосуд (см.рис.2 или 4) через отверстие в крышке калориметра с помощью воронки налейте 200 мл 0,1 М раствора NaOH и, закрыв отверстие пробкой, включите мешалку и измеряйте температуру через 1 мин в течение 5–10 минут (*предварительный период*). Затем, не выключая мешалку, через отверстие в крышке калориметра, с помощью мерной пробирки быстро внесите 2,1 мл 9,6 М раствора азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  или 3,4 мл 6М раствора HCl и сразу закройте отверстие пробкой . Продолжайте измерять температуру каждые 5–10 сек в быстром процессе повышения температуры вследствие реакции нейтрализации и разбавления (главный период менее 1 мин) и затем через минуту в течение 5–10 минут до наблюдения равномерного изменения температуры ( заключительный период опыта).

6. В соответствии с разделом 2.7 графически (см. рис.3) определите действительное значение  $\Delta T_1$ .

7. Проведите калориметрическое определение теплоты разведения кислоты  $q_2$ . Для этого повторите предыдущий опыт с тем же объемом сильной кислоты и 200мл дистиллированной воды .

8. В соответствии с разделом 2.7 графически (см. рис.3) определите действительные значения  $\Delta T_2$ .

9. Теплоту нейтрализации  $q$  рассчитайте по формуле (19).

10.Полученное значение теплоты нейтрализации пересчитайте на 1 моль кислоты по формуле

$\Delta H_{нейтр} = (q_1 - q_2) \cdot 1000 : (V \cdot C_M)$  где  $V$  – объем кислоты, мл;  $C$  –молярная концентрация кислоты, моль/л .

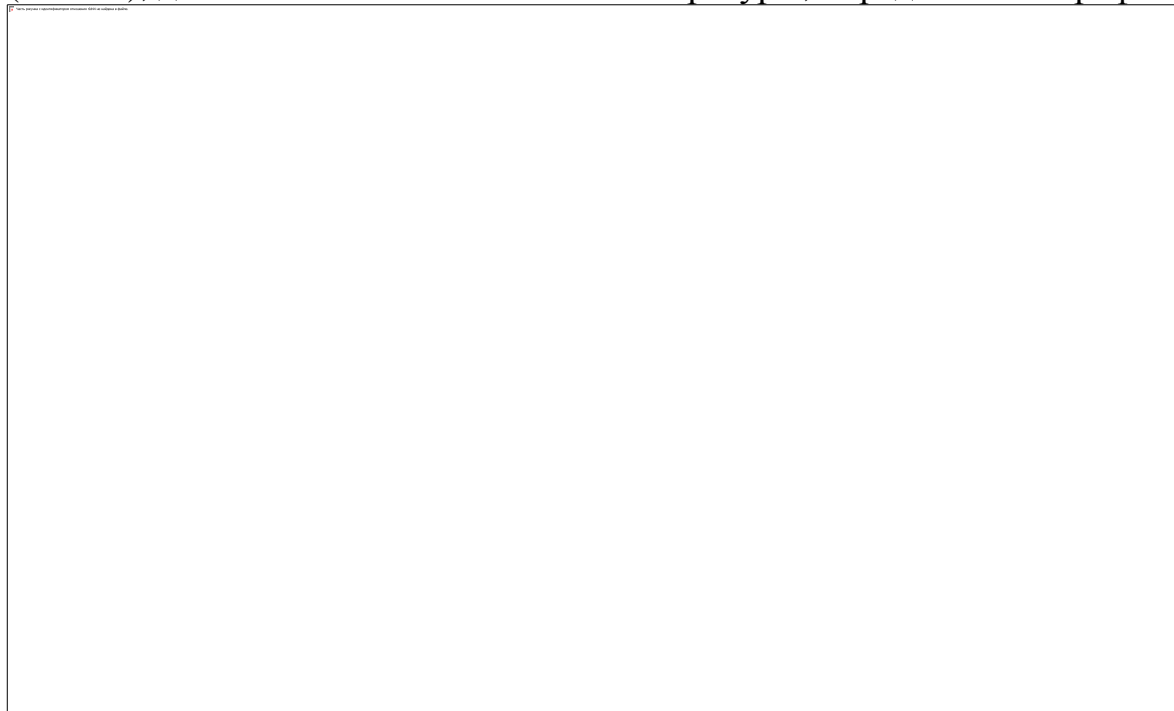
Если опыт проводят при других количествах щелочи или кислоты, то тепловой эффект пересчитывают на вещество, взятое в меньшем количестве.

11.Сравните полученный результат с ожидаемым значением ( $57,0 \pm 0,7$ кДж/моль) и сделайте вывод по работе.

12.Оформите отчет по работе, указав название, цель, оборудование и реактивы. В отчете должны быть таблицы с результатами изменения температур в опытах, графики по этим таблицам и расчеты, выполненные в соответствии с формулами.

**Пример 5.** Рассчитать мольную теплоту нейтрализации по ниже-следующим результатам термохимических опытов[5].

При нейтрализации 3 мл 4,9 М раствора HCl 0,15 М раствором NaOH (100 мл), действительное изменение температуры, определенное графиче-



**Р и с. 5.** Изменение температуры при нейтрализации 3 мл 4,9 М раствора HCl 0,15 М раствором NaOH (объем 100мл).

ским методом (рис.5), составило +1,931 °С. Действительное изменение температуры при разведении кислоты, определенное графическим методом, составило +0,206°С. Постоянная пустого калориметра  $K$  равна 26,68 Дж/К.

*Решение.* Рассчитаем по формуле (19) термохимическую теплоту нейтрализации 3 мл 4,9 М раствора HCl:

$$q = (m_1c + m_2c + K)(\Delta T_1 - \Delta T_2) = [(100 + 3) \cdot 4,18 + 26,68](1,931 - 0,206) = 788,70 \text{ (Дж)}.$$

Пересчитаем на 1 моль кислоты HCl:

$$Q_{\text{нейтр}} = q : (C \cdot V) = 788,7 : (4,9 \cdot 0,003) = 53653 \text{ (Дж/моль)}, \Delta H_{\text{нейтр}} = -53,7 \text{ кДж/моль}$$

**Пример 6.** Рассчитать теплоту электролитической диссоциации слабого основания по приведенным ниже термохимическим данным[5].

При нейтрализации 3,23 мл 4,64 М раствора  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0,15 М раствором HCl (100 мл) действительное изменение температуры, определенное графическим методом, составило +1,586 °С. Действительное изменение температуры при разведении основания, определенное графическим методом, составило +0,0123 °С. Постоянная калориметра равна 26,68 Дж/К.

*Решение.* Теплоту электролитической диссоциации определяют по формуле (если принять, что теплоемкости щелочи и кислот приблизительно равны теплоемкости воды, т. е.  $c_1 = c_2 = c_3 = c$ ):

$$Q_{\text{дисс}} = -(m_1c + m_2c + K) \Delta T_1 - Q_2 - [(m_3c + m_3c + K) \Delta T_2],$$

где  $m_1, c_1$  — масса и теплоемкость основания;  $m_2, c_2$  — масса и теплоемкость кислоты;  $m_3, c_3$  — масса и теплоемкость воды;  $\Delta T_1, \Delta T_2$  — разность температур при нейтрализации и разведении соответственно;  $Q_2$  — теплота образования воды (–788,70 Дж в данном примере [5]).

Рассчитаем теплоту электролитической диссоциации 3,23 мл 4,64 М раствора  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

$$Q_{\text{дисс}} = -\{[(100 + 3,23) \cdot 4,18 + 26,68] \cdot 1,586\} - (-788,70) - \{-(100 + 3,23) \cdot 4,18 + 26,68\} \cdot 0,0123 = 67,66 \text{ (Дж)}.$$

Пересчитаем на 1 моль слабого основания  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

$$q_{\text{дисс}} = 67,66 \cdot 1000 / (3,23 \cdot 4,64) = 4,514 \text{ (кДж/моль)}.$$

### Вопросы для самоконтроля

В чем основное отличие слабых электролитов от сильных? Приведите примеры сильных электролитов.



Что называют степенью диссоциации электролита? Зависит ли степень диссоциации сильного электролита от концентрации раствора? Ответ поясните.

Как изменится теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, если вместо использованного в опыте соотношения объемов щелочи и кислоты 200 : 2,1 взять 50:50?

Если в данной работе, не меняя объемы и молярные концентрации веществ, заменить азотную кислоту на серную, изменится ли теплота нейтрализации?

### ***Лабораторная работа №4***

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ СОЛИ**

Величину теплоты (энтальпии) гидратации находят расчетным путем по закону Гесса или экспериментально по *разности интегральных теплот (энтальпий) растворения безводной соли и кристаллогидрата, взятых в таких количествах, чтобы полученные растворы в обоих случаях имели одинаковую концентрацию* (см. раздел 2.4, рис.1 и [5-11]).

**Цель работы.** Определить теплоту гидратации соли (хлорида бария или сульфата магния).

**Используемое оборудование и реактивы:** калориметр с термометром Бекмана и электромеханической мешалкой (рис.2), фарфоровая ступка, электронные микровесы, секундомер, стеклянная воронка, мерный цилиндр на 200 мл, безводный (высушенный) хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  или сульфат магния  $\text{MgSO}_4$ , кристаллогидрат  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , дистиллированная вода.

#### **Выполнение работы**

Если постоянная  $K$  используемого калориметра неизвестна, то в соответствии с методикой лабораторной работы №1 проведите калориметрическое определение изменения температуры  $\Delta T$  растворения соли с известной теплотой растворения и рассчитайте  $K$  по уравнению (12).

**I. Определение теплоты растворения безводной соли.** Безводные соли хранят в закрытых бюксах с пришлифованной крышкой в эксикаторе. *После взятия навески безводной соли на электронных весах бюкс сразу закрывают крышкой и помещают в эксикатор.*

В чистую сухую пробирку аккуратно всыпают навеску измельченной безводной соли (например, 5,00 г  $\text{BaCl}_2$  или 3,00 г  $\text{MgSO}_4$ ). Пробирку закрывают пробкой и начинают термохимический опыт.

1. Во внутренний сосуд калориметра(рис.2) через отверстие в крышке, используя воронку, наливают 200 мл дистиллированной воды, вставляют настроенный термометр Бекмана, включают мешалку и секундомер.

2. Отверстие в крышке калориметра закрывают пробкой, включают мешалку и в течение 5 – 7 мин записывают через 60 сек показания термометра Бекмана (*предварительный период* калориметрического опыта). Затем во внутренний сосуд калориметра через отверстие в крышке быстро всыпают из пробирки заранее приготовленную навеску безводной соли, например, 5,00 г  $BaCl_2$  или 3,00 г  $MgSO_4$  и сразу закрывают отверстие пробкой. Затем, не выключая мешалку и секундомер, продолжают записывать через 15 сек в *главном периоде* (1–2 мин) показания термометра Бекмана и ещё 5–7 мин через 60 сек в *заключительном периоде* опыта до установления относительно равномерного изменения температуры. Результаты заносят в табл.3.

Т а б л и ц а 3

**Результаты калориметрических опытов при определении теплоты гидратации соли**

Периоды калориметрического опыта	Время от начала опыта, мин	Изменение температуры °С при растворении в воде соли		
		для определения $K$	безводной	кристаллогидрата
Предварительный (5–7 мин)	1			
	2			
	3			
	4			
	5			
Главный (время растворения соли)				
Заключительный (5–7 мин)				

Зная постоянную калориметрической системы с раствором известной соли  $K^* = Q/\Delta T$  в уравнении(15) , можно рассчитать абсолютную величину теплоты растворения  $Q_x$  исследуемой безводной соли в воде с тем же объемом. Для этого графически (см. раздел 2.7 и рис.3)определяют действительное изменение температуры  $\Delta T_x$  при растворении безводной соли( ожидается  $\Delta T_x > 0$ ) и находят теплоту растворения навески соли

$$Q_x = K^* \cdot \Delta T_x,$$

а также рассчитывают удельную теплоту растворения (Дж / г)

$$q_x = Q_x / m_2 ,$$

где  $m_2$  – масса соли, г( см. выше формулы 16 и 17) и мольную теплоту растворения безводной соли  $q_x \cdot M$  , Дж/ моль (  $M$ –мольная масса соли, г/моль) .

**II. Определение теплоты растворения кристаллогидрата.** Сначала надо рассчитать навеску кристаллогидрата, чтобы концентрация образовавшегося раствора была та же, что и при растворении безводной соли. Например, если безводной соли  $MgSO_4$  ( $M = 120,3$  г/моль) было взято для растворения 3,00 г, или 0,0249 моля, то массу кристаллогидрата необходимо взять больше

$$m (MgSO_4 \cdot 7H_2O) = 0,0249 \cdot 246,3 = 6,14 \text{ г.}$$

Кристаллогидрат тщательно растирают в ступке в порошок. После взвешивания на электронных весах рассчитанное количество кристаллогидрата всыпают в чистую сухую пробирку и закрывают пробкой. Воды для растворения кристаллогидрата необходимо взять несколько меньше с учетом количества воды, содержащейся в нем:

$$m (H_2O) = m (\text{кристаллогидрата}) - m (\text{безводной соли}) \approx V (H_2O) \text{ мл.}$$

Для этого в мерный цилиндр наливают 200 мл дистиллированной воды и пипеткой отбирают количество воды, содержащееся в кристаллогидрате. Воду вливают через отверстие в крышке во внутренний сосуд калориметра, закрывают отверстие пробкой, включают мешалку и приступают к калориметрическим измерениям, как и в опыте с безводной солью.

В главном периоде калориметрического опыта для растворения насыщенного кристаллогидрата в воде ожидается понижение температуры ( $\Delta T < 0$ ).

Результаты измерений заносят в табл.3. По полученным данным на ноутбуке(компьютере) с использованием электронных таблиц Excell или на миллиметровой бумаге в масштабе строят **график**: по оси абсцисс

откладывают время, по оси ординат— температуру(см. рис.3). По действительному изменению температуры рассчитывают теплоту растворения кристаллогидрата.

Определить теплоты растворения солей можно по формуле

$$Q = - [(m_c + m_v)c + K] \Delta T, \quad (20)$$

где  $Q$  —теплота растворения навески безводной соли или кристаллогидрата, Дж;  $K$ — постоянная пустого калориметра;  $\Delta T$  —действительное изменение температуры процесса растворения, найденное графически по экспериментальным данным;  $m_c$ — масса соли, г;  $m_v$ — масса воды, г;  $c$ — теплоемкость раствора.

Теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы и незначительно отличаются от теплоемкости воды  $c_p = 4,18$  Дж/(г · К).

Удельные теплоты растворения безводной соли и кристаллогидрата определяют по формуле

$$q = Q/m, \quad (21)$$

где  $q$  — удельная теплота растворения, Дж/г;  $Q$  — теплота растворения(Дж) взятой навески  $m$  ( г).

Удельную теплоту гидратации соли (Дж/г) вычисляют по уравнению

$$q_{\text{гидр}} = q(\text{безводная соль}) - q(\text{кристаллогидрат}) \quad (22)$$

**Пример 7.** Рассчитать удельную энтальпию гидратации соли по термохимическим данным[5].

а) При растворении 2 г  $\text{CuSO}_4$  (0,0125 моль) в 100 мл дистиллированной воды действительное изменение температуры, определенное графическим методом, составило  $+1,78$  °С. Постоянная калориметра равна 33,32 Дж/К.

Рассчитаем теплоту растворения 2 г  $\text{CuSO}_4$ :

$$Q = - [(m_c + m_v)c + K] \Delta T = -[(100 + 2)4,18 + 33,32]1,78 = -818,23 \text{ (Дж)}.$$

Удельная теплота растворения  $\text{CuSO}_4$ :  $q = -818,23/2 = -409,12$  (Дж/г).

б) При растворении 3,12 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,0125 моль  $\text{CuSO}_4$ ) действительное изменение температуры, определенное графическим методом, составило  $-0,188$  °С. Постоянная калориметра равна 33,32 Дж /К.

Рассчитаем теплоту растворения 3,12 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2 г  $\text{CuSO}_4$ ):

$$Q = -[(m_c + m_v)c + K] \Delta T = -[(100 + 2)4,18 + 33,32](-0,188) = 86,42 \text{ (Дж)}.$$

Удельная теплота растворения  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :

$$86,42 : 2 = 43,21 \text{ (Дж/г } \text{CuSO}_4\text{)}.$$

Рассчитаем удельную энтальпию гидратации  $\text{CuSO}_4$ :

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H(\text{CuSO}_4) - \Delta H(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -409,12 - 43,21 = -452,33 \text{ Дж/г.}$$

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Школьников, Е.В. Основы химической термодинамики [Текст]: учеб. пособие/Е.В.Школьников, Нараев В.Н.– Санкт-Петербург: ЛТА, 2002.–132 с.
2. Школьников, Е.В. Энергетика и равновесие химических процессов [Текст]: учеб. пособие/ Е.В.Школьников. – Санкт-Петербург: СПбГЛТУ, 2018. – 80 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия [Текст]: учебник/ Н.С.Ахметов. – Санкт-Петербург: Лань, 2021. –744 с.
4. Нефедова, Е.В. Физическая химия. Часть 1. Химическая термодинамика: лабораторный практикум [Текст] : учеб. пособие /Е.В.Нефедова. – Магнитогорск: Магнитогорский гос.техн. ун-т, 2012. – 35с.
5. Барковский, Е.В. Термохимия: практикум [Текст]: учеб. пособие/ Е.В.Барковский, Е.Ю. Буйницкая, В. В. Хрусталева.–Минск: БГМУ, 2012. – 32 с.
6. Термохимия. Определение теплоты гидратообразования и нейтрализации [Текст]/ сост.: Ю.П. Коврига, Б.М. Стифатов. –Самара, Самар. гос. техн. ун-т, 2017. – 17 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 2003. –240 с.
8. Васильев, В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов [Текст]: учеб. пособие /В.П.Васильев. Москва.: Высшая школа, 1982. –320 с.
9. Расчеты растворимости солей, гидроксидов и оксидов в водных средах [Текст]/ Е.В.Школьников. –Санкт-Петербург.:ЛТА, 2006. –28 с.
10. Общая и неорганическая химия [Текст]: контрольные задания/ Е.В.Школьников. – Санкт-Петербург: ЛТУ, 2021. –32 с.
11. Пономарева, К.С. Сборник задач по физической химии [Текст]: учеб. пособие/К.С.Пономарева, В.Г.Гугля, Г.С.Никольский . – Москва: Изд. Дом МИСиС, 2008. – 340 с.

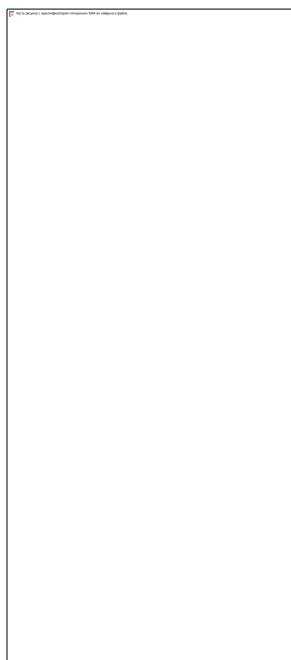
## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Настройка термометра Бекмана

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. 3 не показана). Отсюда название термометра от греч. *metástasis*, что означает перемещение, удаление.

Перед началом работы термометр настраивают на определенную температуру, добавляя или удаляя ртуть в нижнем резервуаре 1, так чтобы ее 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 при температуре,

равной температуре воды в калориметре. Температуру контролируют с помощью обыкновенного лабораторного ртутного термометра на  $100^{\circ}\text{C}$ .



**Р и с. 6.** Метастатический термометр Бекмана

1 – нижний резервуар большого объема для ртути, 2 – капилляр и измерительная шкала, 3 – верхний запасной резервуар, 4 – шкала верхнего резервуара для грубой настройки термометра.

*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 упала 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, так как это приводит к потере его настройки.

## Оглавление

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	3
1.Термохимические законы и расчеты.....	3
2.Термохимические понятия и величины.....	8
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	15
<i>Лабораторная работа № 1. Определение постоянной калориметра.....</i>	<i>15</i>
<i>Лабораторная работа №2.Определение интегральной теплоты растворения ионной соли в воде.....</i>	<i>17</i>
<i>Лабораторная работа №3.Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.....</i>	<i>21</i>
<i>Лабораторная работа №4.Определение теплоты гидратации соли.....</i>	<i>25</i>
Библиографический список.....	29
Приложение.....	30

С о с т а в и т е л ь

**Школьников Евгений Васильевич**

## **ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

---

### **Термохимия растворов электролитов**

Методические указания  
к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Общая и  
неорганическая химия» для подготовки бакалавров по направлениям  
18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и  
ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и  
биотехнологии» всех форм обучения

*Отпечатано в авторской редакции  
с готового оригинал-макета*

---

Подписано в печать с оригинал-макета . . . 22

Формат 60 x 84/16. Бумага офсетная. Печать трафаретная.  
Уч.-изд. л. 2.0. Печ. л. 2.0. Тираж 100 экз. Заказ №

---

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет  
Издательско-полиграфический отдел СПбГЛТУ  
194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5



