



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Башкирский государственный аграрный университет»

Кафедра ТММП и химии

Методическое указание к лабораторным работам
по дисциплине

«Б1.О.17 Физическая и коллоидная химия»

ТЕРМОХИМИЯ

Направление подготовки

19.03.03 Продукты питания животного происхождения

Профиль подготовки

Технология и управление качеством пищевых продуктов

Квалификация (степень) выпускника
бакалавр

Уфа - 2023

Рекомендовано к изданию методической комиссией факультета
пищевых технологий

(протокол № 8 от «23» марта 2023 г)

Составили: к.х.н., доцент Салихова Г.Г.

Ответственный за выпуск

Заведующий кафедрой ТММП и химии, д.биол.н., проф. Миронова И.В.

1 ТЕРМОХИМИЯ

Раздел физической химии и химической термодинамики, который изучает тепловые эффекты химических реакций, а также энергетические эффекты процессов перехода веществ из одного агрегатного состояния в другое или из одной кристаллической формы в другую, называется *термохимией*.

Экзотермическими называются процессы, которые протекают с уменьшением энтальпии системы ($\Delta H < 0$), а *эндотермическими* – идущие с возрастанием

энтальпии системы ($\Delta H > 0$). Для *изотермических* процессов $\Delta H = 0$.

Теплота образования вещества ($\Delta H^0_{обр}$) – это количество выделяющейся или поглощающейся теплоты при образовании 1 моля вещества из простых веществ в стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$ или $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 101325 \text{ Па}$ или 1 атм). Для всех простых веществ $\Delta H^0_{обр} = 0$ (если вещество существует в нескольких аллотропных модификациях, то стандартная энтальпия наиболее устойчивой формы принимается равной 0).

Теплота сгорания вещества ($\Delta H^0_{сгор}$) – это количество выделяющейся теплоты при полном окислении 1 моля простого или сложного вещества при стандартных условиях.

Закон Гесса: тепловой эффект изобарного (при $p = const$) и изохорного (при $V = const$) процессов не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

Применительно к химическим реакциям закон Гесса формулируется следующим образом:

1) тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплотобразования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H^0_p = \sum (n_j \Delta H^0_{обр})_{\text{прод}} - \sum (n_i \Delta H^0_{обр})_{\text{исх}}, \quad (1.1)$$

где ΔH^0_p – тепловой эффект реакции в стандартных условиях;
 n_i и n_j – стехиометрические коэффициенты соответственно исходных веществ и продуктов реакции;

$\Delta H^0_{обр}$ – стандартные теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции;

2) тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H^0_p = \sum (n_i \Delta H^0_{сгор})_{\text{исх}} - \sum (n_j \Delta H^0_{сгор})_{\text{прод}}, \quad (1.2)$$

где ΔH^0_p – тепловой эффект реакции в стандартных условиях;
 n_i и n_j – стехиометрические коэффициенты соответственно исходных веществ

и продуктов реакции;

$\Delta H^0_{\text{сгор}}$ – стандартные теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции.

Тепловые эффекты многих химических и физико-химических процессов определяют опытным путем с помощью калориметров.

Работа 1.1 Определение постоянной калориметра

Цель работы: приобрести навыки калориметрических измерений; научиться определять постоянную калориметра по теплоте растворения соли.

1.1.1 Работа на простейшем калориметре

Приборы и реактивы:

- | | |
|--|--------------------------------|
| 1) калориметр; | 6) мерный цилиндр на 100 мл; |
| 2) весы технические (точность $\pm 0,01$ г); | 7) пробирка на 5 мл с пробкой; |
| 3) термометр Бекмана; | 8) сухая соль KCl; |
| 4) термометр ($0 \dots 50^\circ\text{C}$); | 9) водяная баня; |
| 5) секундомер; | 10) воронка. |

Устройство калориметра. В лабораторной практике применяется простейший тип калориметра с воздушной изотермической оболочкой (рисунок 1.1). Он состоит из внешнего сосуда (1), в который на корковых или пенопластовых пробках ставится стеклянный или пластмассовый стакан (2). Сосуд закрывается крышкой с двумя отверстиями – для термометра Бекмана (3) и воронки (4).

Если в опытах изменение температуры составляет $0,5^\circ$ и более, то такие приборы позволяют достигать точность измерения тепловых эффектов до 2%. Однако изменение температуры в калориметре не должно превышать $2 \dots 3^\circ$,

так как при этом возрастает теплообмен между прибором и внешней средой, что приводит к возрастанию погрешности измерений.

Термометр Бекмана. В калориметрических исследованиях обычно используют термометр Бекмана, который измеряет не температуру, а показывает только ее изменение. Шкала его проградуирована в пределах от 0 до 5° (у некоторых – до 6°). Цена деления на этой шкале $0,01^\circ$. Для отсчета тысячных долей градуса пользуются лупой.

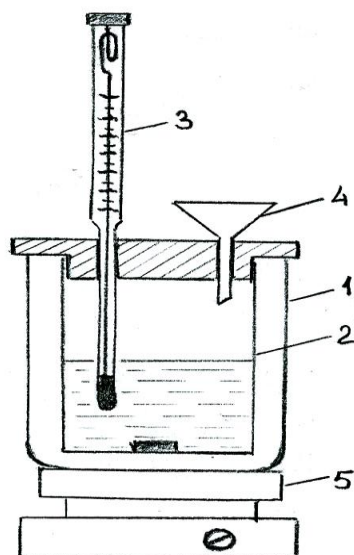


Рисунок 1.1 Калориметр: 1 – внешний сосуд; 2 – стеклянный стакан;
3 – термометр Бекмана; 4 – воронка; 5 – магнитная мешалка

В отличие от обычных термометров он имеет два резервуара: нижний (основной) и верхний (запасной), соединенные длинной капиллярной трубкой

с прикрепленной к ней шкалой. Переливанием ртути из верхнего резервуара в нижний или наоборот можно изменить ее количество в нижнем (основном) резервуаре, что позволяет настраивать термометр для измерения изменения температуры Δt° объектов, имеющих температуру от -35°C до $+250^{\circ}\text{C}$. Для определения Δt° при низких температурах часть ртути из верхнего резервуара переводится в нижний; если же работают при высоких температурах, то, наоборот, часть ртути из нижнего резервуара переводится в верхний.

Настройку термометра проводить следующим образом:

- взять термометр правой рукой за среднюю часть и перевернуть его верхним резервуаром вниз для соединения ртути верхнего и нижнего резервуаров (рисунок 1.2а); если столбики не соединяются, то осторожно постукивать верхней частью термометра об указательный палец левой руки;

- осторожно перевернуть термометр нижним резервуаром вниз таким образом, чтобы он образовал с поверхностью стола угол $10 \dots 20^{\circ}$; при этом ртуть медленно стекает с верхнего в нижний резервуар; по мере уменьшения количества ртути в верхнем резервуаре термометр ставят все более вертикально;

- погрузить нижний резервуар в водяную баню, имеющую температуру на $1,5 \dots 2^{\circ}$ выше, чем температура опыта;

- через $3 \dots 5$ минут вынуть термометр из водяной бани и не очень сильным ударом кисти правой руки с термометром о кисть левой руки оторвать оставшуюся в верхнем резервуаре ртуть от нижней (рисунок 1.2б);

- сполоснуть нижний резервуар термометра дистиллированной водой, просушить фильтровальной бумагой и погрузить в воду, находящуюся в калориметре; если уровень столбика ртути окажется в интервале показаний

шкалы

от $1,6^{\circ}$ до $3,6^{\circ}$, то термометр настроен правильно; в противном случае настройку необходимо повторить.

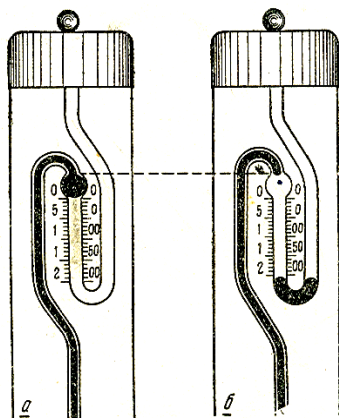


Рисунок 1.2 Вид верхнего резервуара термометра Бекмана:

а) до встряхивания; б) после встряхивания

Настройку термометра проводить очень осторожно, только под наблюдением лаборанта. После настройки термометр должен быть всегда в вертикальном положении.

Определение изменения температуры. Обычно температура жидкости в калориметре отличается от температуры окружающей среды. Поэтому показание термометра, установленного в калориметр, будет постепенно изменяться. Для введения поправки на теплообмен с окружающей средой выполнение опыта проводят в три периода:

- 1) предварительный – около 5 минут;
- 2) главный – 0,5...1 минута в зависимости от процесса в калориметре;
- 3) заключительный – около 5 минут.

Предварительный период. С помощью секундомера производить измерение температуры через каждые 30 секунд в течение 5 минут (интервал *AB* на рисунке 1.3).

Главный период. Продолжая отсчет времени, внести в калориметр исследуемое вещество и отметить резкое изменение температуры из-за протекания изучаемого процесса. Фиксировать температуру через каждые 15 секунд. Принимать за конец главного периода точку, от которой опять начинается равномерное изменение температуры (интервал *BC* на рисунке 1.3).

Заключительный период. Регистрировать изменение температуры через каждые 30 секунд в течение 5 минут (интервал *CD* на рисунке 1.3).

Оформить результаты измерений в виде таблицы 1.1.

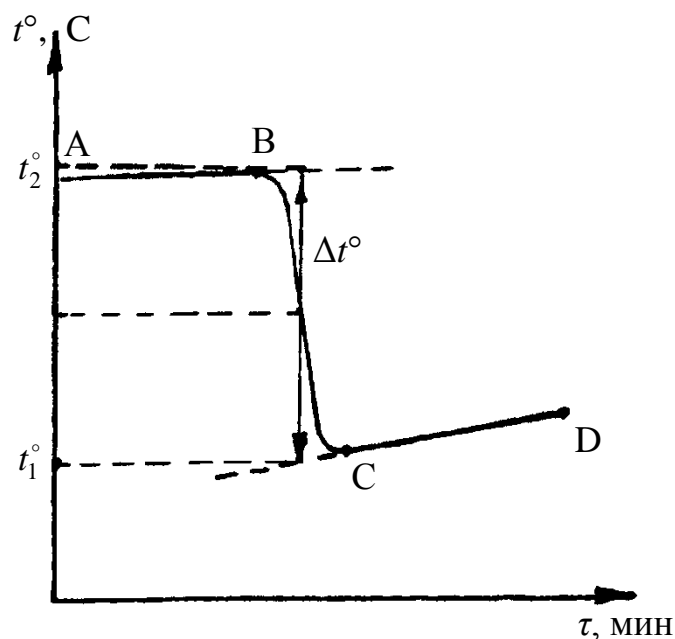


Рисунок 1.3 Графическое определение параметра Δt° для вычисления постоянной калориметра

Таблица 1.1 Результаты калориметрических измерений

Предварительный период		Главный период		Заключительный период	
Время τ , мин.	Показание термометра	Время τ , мин.	Показание термометра	Время τ , мин.	Показание термометра

Построить график зависимости $t^\circ = f(\tau)$. Обычно изменение температуры в интервалах AB и CD образует прямые линии с разным углом наклона относительно оси абсцисс. Через точки предварительного и заключительного периодов проводят прямые линии. Из середины главного периода проводят линию, параллельную оси ординат, до пересечения с продолжением прямых предварительного и заключительного периодов (рисунок 1.3). Из точек пересечения опускают перпендикуляры на ось ординат. Отсекаемый на оси ординат отрезок $(t_2^\circ - t_1^\circ)$ равен Δt° .

Вывод формулы для постоянной калориметра. В условиях эксперимента соблюдается соотношение:

$$\Delta H_{on} = n \cdot \Delta H_m, \quad (1.3)$$

где ΔH_{on} – тепловой эффект, определяемый опытным путем, кал;
 n – количество молей вещества, участвующего в процессе;
 ΔH_m – тепловой эффект процесса с участием 1 моля вещества (молярный тепловой эффект процесса), кал.

Если рассматривается процесс растворения KCl в воде, то

$$(m_{H_2O} \cdot C_{H_2O} + K) \cdot \Delta t^0 = n \cdot \Delta H_m, \quad (1.4)$$

где m_{H_2O} – масса воды, взятой для растворения KCl, г;

C_{H_2O} – удельная теплоемкость воды, ($C_{H_2O} = 1$ кал/(г·град));

Δt^0 – изменение температуры в калориметре в главном периоде проведения

опыта, град.;

K – постоянная калориметра – это количество теплоты, необходимое для нагревания всего калориметра (без реакционной смеси) на 1^0 ;

ΔH_m – молярная теплота растворения KCl (таблица П.4).

Учитывая $n = \frac{m_{KCl}}{M_{KCl}}$, вычисляют постоянную калориметра:

$$K = \frac{m_{KCl} \cdot \Delta H_m}{M_{KCl} \cdot \Delta t^0} - C_{H_2O} \cdot m_{H_2O}, \quad (1.5)$$

где m_{KCl} – масса навески KCl, г;

M_{KCl} – молярная масса KCl, г/моль;

остальные параметры как в уравнении 1.4.

Выполнение работы. 1. Рассчитать необходимые объемы воды и сухой соли KCl для проведения опыта, исходя из следующих данных:

- объем воды должен занимать примерно 2/3 объема стакана (2) (рисунок 1.1);

- навеска соли KCl берется из расчета 1 моль на 200 молей воды.

2. Настроить термометр Бекмана.

3. С помощью цилиндра точно отмерить расчетное количество воды в стакан (2) калориметра. Закрывать калориметр крышкой. В отверстие калориметра осторожно вставить термометр Бекмана и закрепить его так, чтобы шарик термометра был полностью погружен в воду, не задевал мешалку и стенок сосуда.

4. Взвесить пустую пробирку, предназначенную для внесения соли. Затем взвесить ее с расчетным количеством хорошо измельченной соли KCl (m_1). Данные записать в тетрадь. Пробирку с KCl закрыть пробкой и вставить в отверстие в крышке калориметра.

5. Включить мешалку и проверить, установился ли равномерный ход температуры. После этого включить секундомер и фиксировать показания термометра для предварительного периода в течение 5 минут.

6. Не останавливая ход секундомера, вынуть пробирку с солью из калориметра и используя сухую воронку осторожно высыпать соль в стакан. Закрывать отверстие пробкой. Продолжать записывать температуру через каждые 15 секунд до тех пор, пока температура не перестанет снижаться (главный период).

7. С переходом к заключительному периоду регистрировать температуру через каждые 30 секунд в течение 5 минут.

8. Вытереть и еще раз взвесить пустую пробирку (m_0) для определения точной массы растворенной навески m_{KCl} .

Массу навески определить как $m_{KCl} = m_1 - m_0$. Все взвешивания выполнить с точностью $\pm 0,01$ г. Данные записать в тетрадь.

9. Вылить раствор KCl и сполоснуть калориметр.

10. Построить график зависимости $t^0 = f(\tau)$ и определить по нему значение Δt^0 . Вычислить постоянную калориметра K по формуле (1.5).

Работа 1.2 Определение теплового эффекта реакции нейтрализации

Цель работы: научиться определять тепловые эффекты химических реакций.

1.2.1 Работа на простом калориметре

Приборы и реактивы:

- 1) калориметр;
- 2) термометр Бекмана;
- 3) секундомер;
- 4) мерные цилиндры на 100 мл – 2 шт.;
- 5) набор ареометров;
- 6) растворы: NaOH (0,2 н.); HCl (1 н.).

Выполнение работы. 1. Определить необходимые для опыта объемы растворов NaOH и HCl. Для этого:

а) залить $2/3$ объема внутреннего стакана калориметра дистиллированной водой, перелить воду в мерный цилиндр и определить ее объем; полученное значение округлить до десятков (например, если измеренный объем воды оказался 86 мл, то объем щелочи для опыта ($V_{щ}$) должен составлять 80 мл или 90 мл);

б) вычислить объем раствора HCl по формуле:

$$V_K = 1,2 \cdot \frac{V_{щ} \cdot C_{щ}}{C_K}, \quad (1.6)$$

где V_K – объем раствора кислоты, мл;

$C_{щ}$ – концентрация раствора щелочи, моль-экв/л;

C_K – концентрация раствора кислоты, моль-экв/л;

$V_{щ}$ – объем раствора щелочи, мл;

1,2 – коэффициент, учитывающий 20%-ный избыток кислоты по отношению к щелочи для полноты завершения реакции нейтрализации.

2. Измерить с помощью ареометра плотности растворов NaOH и HCl.

3. Отмерить в стакан калориметра с помощью мерного цилиндра необходимый объем раствора NaOH ($V_{щ}$), поместить магнитную мешалку, закрыть крышкой. Установить термометр Бекмана, отверстие в крышке закрыть пробкой, включить мешалку. Дождаться постоянства хода изменения температуры и включить секундомер. Записывать показания термометра через каждые 30 секунд в течение 5 минут (предварительный период).

4. На 6-й минуте вынуть пробку из крышки, с помощью цилиндра и воронки влить при постоянном помешивании кислоту в щелочь, закрыть отверстие пробкой и продолжать вести запись температуры через каждые 15 секунд до прекращения повышения температуры (главный период).

5. Регистрировать температуру с интервалом в 30 секунд в течение 5 минут.

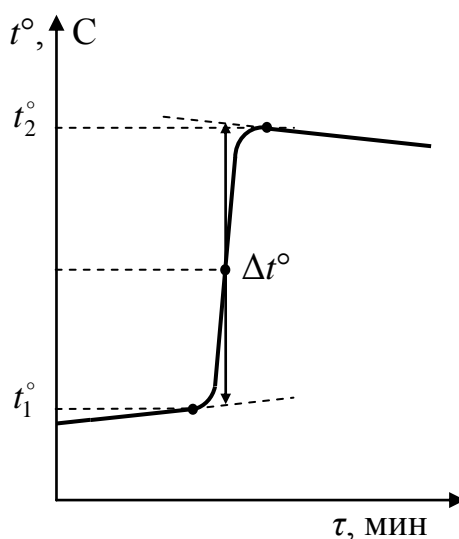


Рисунок 1.6 Графическое определение Δt^0 для реакции нейтрализации

6. Построить график зависимости температуры от времени $t^0=f(t)$ и определить изменение температуры Δt^0 , как это показано на рисунке 1.6.

7. Вычислить молярный тепловой эффект реакции нейтрализации $\Delta H_{нейтр.}$ по формуле (1.7):

$$\Delta H_{нейтр.} = \frac{(c_{H_2O} \cdot V_{щ} \cdot \rho_{щ} + c_{H_2O} \cdot V_K \cdot \rho_K + K) \cdot \Delta t^0}{V_{щ} \cdot C_{щ}} \cdot 1000, \quad (1.7)$$

где $\Delta H_{нейтр.}$ — молярный тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты

щелочью, кал/моль;

K — постоянная калориметра, кал/град.;

$\rho_{щ}$ и ρ_K — плотности растворов NaOH и HCl, г/мл (таблица П.5 и П.6);

c_{H_2O} — теплоемкость воды (1 кал/(г·град));

$V_{щ}$ и V_K – объемы растворов кислоты и щелочи, взятые для опыта, мл;
 Δt^0 – повышение температуры системы, град.;
1000 – коэффициент перевода значения объема раствора щелочи в знаменателе
в литры, мл/л.

При вычислениях необходимо иметь в виду:

1) с целью упрощения расчетов в формуле (1.7) сделано допущение, что удельные теплоемкости растворов щелочи и кислоты равны удельной теплоемкости воды;

2) расчет ведется по количеству NaOH ($n_{щ}=V_{щ}\cdot C_{щ}$), так как кислота взята в избытке;

3) знак вычисленного значения $\Delta H_{нейтр}$ изменить на минус, так как нагревание системы происходит за счет экзотермической реакции нейтрализации.

8. Выразить полученное значение $\Delta H_{нейтр}$ в единицах Дж/моль путем умножения на коэффициент 4,184. Рассчитать $\Delta H_{нейтр}^T$, используя данные таблицы П.8. Вычислить % отклонения экспериментального значения $\Delta H_{нейтр}$ от теоретического:

$$\% \text{ откл.} = \frac{\Delta H_{нейтр}^T - \Delta H_{нейтр}}{\Delta H_{нейтр}^T} \cdot 100 \%. \quad (1.8)$$

Вопросы для контроля

1. Дайте определения основным понятиям химической термодинамики: энергия, система, фаза, параметры системы, процесс.

2. Формулировка первого начала термодинамики и его математическое выражение. Энтальпия.

3. Закон Гесса. Расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам образования и теплотам сгорания веществ.

4. Виды теплоемкости. Зависимость теплоемкости от температуры.

5. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа.

6. Методика определения постоянной калориметра. Графическое определение Δt .

7. Методика определения теплового эффекта реакции нейтрализации.

8. Основные моменты работы на приборе УЛК «Химия» при определении постоянной калориметра.

9. Основные моменты работы на приборе УЛК «Химия» при определении теплоты реакции нейтрализации.

Литература: 1, стр. 59-81; 3, стр. 50-74; 79-93; 4, стр. 47-79; 6, стр. 36-60; 7, стр. 12-17.