**Измерение термодинамических характеристик химических процессов**

**1. Цель работы**

Ознакомиться с основными понятиями термодинамики, определить тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и выполнить индивидуальное задание, выданное преподавателем.

**2. Общие положения**

Химическая термодинамика – раздел химии, который изучает энергетические эффекты и направление химических процессов, возможность или невозможность их самопроизвольного протекания в системе.

При протекании химических реакций изменяется энергетическое состояние системы. Основными термодинамическими параметрами состояния системы являются: давление **p**, объём **V**, температура **Т** и концентрация **c**. При изменении одного из параметров меняется и состояние системы.

Термодинамические свойства системы выражают с помощью термодинамических функций, называемых характеристическими. Их значение определяется термодинамическими параметрами состояния и не зависит от способа (пути) достижения данного состояния. Характеристические функции – величины удельные, они зависят от количества или массы вещества, поэтому их относят к одному молю или грамму вещества.

Состояние системы описывают набором четырёх характеристических функций: внутренней энергии **U**, энтальпии **H**, энтропии **S** и энергии Гиббса **G**. Изменение состояния системы в ходе процесса оценивают по изменению этих функций от начального (Х1)до конечного (Х2)значений и выражают через ΔХ.

Энергия, которая заключена в системе (в любом теле независимо от его агрегатного состояния) и складывается из кинетической, потенциальной и других видов энергии всех частиц, составляющих данную систему, кроме кинетической энергии движения системы, как целого, и потенциальной энергии её положения, называется **внутренней энергией U***.* Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты. Как и любую энергию, внутреннюю энергию нельзя измерить. Однако, можно определить её изменение ∆U при переходе системы из одного состояния в другое:

∆U = U2 – U1,

где U2 и U1 – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях. Значение ∆U положительно (∆U > 0), если внутренняя энергия системы возрастает.

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью теплоты и работы, так как система может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией в форме теплоты **Q** и работы **W**.

**Теплота** представляет собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы. Энергия более нагретого тела в форме теплоты передаётся менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой или от одного тела к другому.

**Работа** является количественной мерой направленного движения частиц, мерой энергии, передаваемой от одной системы к другой под действием тех или иных сил (например, гравитационных) за счёт переноса вещества.

Теплота **Q** не является функцией состояния, но в различных процессах она связана с функциями состояния. Величина работы **W** зависит от вида процесса и поэтому функцией состояния системы также не является. Если единственным видом работы системы является расширение идеального газа, то W = p **·** ΔV.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, количеством теплоты и работой выражает первый закон термодинамики: **количество теплоты, поглощённое системой, расходуется на увеличение внутренней энергии и совершение работы против внешних сил:**

Q = ∆U + W.

Процессы, протекающие с выделением теплоты и соответствующим уменьшением внутренней энергии, называют экзотермическими, идущие с поглощением теплоты и увеличением внутренней энергии, называют эндотермическими.

При изохорном процессе работа расширения не производится, и вся подводимая теплота (Qv) идёт на изменение внутренней энергии системы:

Qv = ∆U.

При изотермическом процессе изменения внутренней энергии не происходит, и вся подводимая теплота (Qт) идёт на совершение работы расширения:

Qт = p **·** ΔV.

При адиабатном процессе теплообмен не происходит
(Q = 0), и работа совершается за счёт убыли внутренней энергии системы:

∆U = −W.

При изобарном процессе изменяется и внутренняя энергия системы, и совершается работа расширения:

Qp = ∆U + p**·**ΔV = U2 – U1 + pV2 – pV1 = (U2 + pV2) – (U1 + pV1).

Обозначив Н = U + pV, получим Qp = H2 – H1 = ∆Н, т. е. подводимая теплота (Qр) идёт на изменение энтальпии системы.

**Энтальпия** **Н** – функция состояния системы, отвечающая тепловому (энергетическому) эффекту реакции в изобарных условиях. Если реакция протекает с выделением теплоты (экзотермический эффект), то изменение энтальпии отрицательно
(∆Н < 0), в противном случае (эндотермический эффект) оно положительно (∆Н > 0).

Поскольку большинство химических реакций протекают при постоянном давлении, то чаще всего тепловой эффект процесса выражают через изменение энтальпии системы. Уравнения процессов, в которых указаны полная схема превращения, агрегатные состояния веществ и соответствующий тепловой эффект, называют термохимическими.

Тепловой эффект относят к определенным условиям. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии (р = 101325 Па и Т = 298 К), то тепловой эффект процесса называют стандартной энтальпией реакции ∆Н°298:

С(графит) + О2 (г) = СО2 (г); ∆Н°298 = –393,5 кДж/моль.

В основе термохимических расчётов лежит закон Г. И. Гесса: **тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объёме (Qv) или при постоянном давлении (Qp), зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.**Это частный случай первого закона термодинамики, рамки действия которого ограничены изобарно-изотермическими (р, T = const) и изохорно-изотермическими (V, T = const) процессами.

Как следствие из закона Гесса, тепловой эффект химической реакции ∆Н х.р. определяют по разности суммы энтальпий образования конечных продуктов и суммы энтальпий образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов:

∆Нх.р. = ∑nпрод.**·**∆Нf(прод.) – ∑nисх.**·**∆Нf(исх.),

где nпрод. и nисх.– количество вещества продуктов и исходных веществ, моль; ∆Нf(прод.) и ∆Нf(исх.) – энтальпия образования продуктов и исходных веществ, кДж/моль. Стандартные энтальпии образования веществ ∆Н°f,298 приводят в справочных таблицах термодинамических величин.

По известным значениям энтальпий химических реакций можно рассчитать энтальпию растворения и сольватации, энергию химической связи, энергию кристаллической решётки, энергию межмолекулярного взаимодействия, энергию ионизации атомов, энергию сродства к электрону, тепловые эффекты фазовых и полиморфных превращений, теплотворную способность топлива, калорийность пищи и др.

**Теплота нейтрализации***.* Нейтрализация 1 моль эквивалентов любой сильнойкислотысильным основанием в достаточно разбавленном растворе сопровождается почти одинаковымэкзотермическим тепловым эффектом, отвечающим одному и тому же процессу – образованию 1 моль жидкой воды из гидратированных ионов Н+ и ОН− по уравнению

Н+(aq) + ОН−(aq) = Н2О (ж); ∆Н°298 = –55,9 кДж/моль.

При нейтрализации слабого основания сильной кислотой или наоборот протекают одновременно два процесса: диссоциация слабого электролита и процесс нейтрализации. Поэтому наблюдаемый тепловой эффект оказывается больше или меньше теплового эффекта образования Н2О(ж) на величину энтальпии диссоциации слабого электролита.

Критерием термодинамической возможности самопроизвольного протекания химических реакций в изолированной системе (не обменивающейся с окружающей средой ни энергией, ни веществом) является изменение энтропии.

**Энтропия S** –термодинамическая функция, являющаяся мерой хаотичности движения в системе, мерой молекулярного беспорядка. Изменение энтропии при самопроизвольном протекании реакции в изолированной системе всегда положительно (∆S > 0), в противном случае (∆S < 0) протекание реакции невозможно. Величину ∆S называют энтропией химической реакции, в стандартных условиях её обозначают ∆S°298 и выражают в джоулях на кельвин.

Изменение энтропии в химической реакции определяют, как
и изменение энтальпии, по разности суммы энтропий конечных продуктов и суммы энтропий исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов:

∆Sх.р. = ∑nпрод.**·**S(прод.) – ∑nисх.**·**S(исх.),

где S(прод.) и S(исх.) – энтропия продуктов и исходных веществ, Дж/(моль·К). Стандартные энтропии веществ S°298 приводят в справочных таблицах термодинамических величин.

Согласно второму закону термодинамики, **в изолированных системах самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии системы.** Второй закон термодинамики имеет статистический характер и справедлив лишь для систем, состоящих из очень большого числа частиц.

Критерием термодинамической возможности самопроизвольного протекания химических реакций в неизолированной системе (обменивающейся с окружающей средой только энергией (закрытая система) или энергией и веществом (открытая система)) при р, Т = const является изменение энергии Гиббса.

**Энергия Гиббса G** *–* термодинамическая функция, равная максимальной работе, которую может самопроизвольно совершить система при равновесном ведении процесса в изобарно-изотермических условиях. Это часть энергетического эффекта химической реакции, которую можно превратить в работу.

Величина энергии Гиббса равна разности энтальпии системы и произведения термодинамической температуры на энтропию системы:

G = Н *–* Т·S.

Изменение энергии Гиббса при самопроизвольном протекании химической реакции в неизолированной системе всегда отрицательно (∆G p,T < 0), в противном случае (∆G p,T > 0) реакция термодинамически невозможна. Величину ∆G называют энергией Гиббса реакции. Её рассчитывают по разности энтальпийного (∆Н) и энтропийного (Т·∆S) факторов:

∆G = ∆Н – Т**·**∆S.

Изменение энергии Гиббса в химической реакции определяют, как и изменение энтальпии, по разности суммы энергий Гиббса образования конечных продуктов и суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов:

∆Gх.р. = ∑nпрод.**·**∆Gf(прод.) – ∑nисх.**·**∆Gf(исх.),

где ∆Gf(прод.) и ∆Gf(исх.) – энергия Гиббса образования продуктов и исходных веществ, кДж/моль. Стандартные энергии Гиббса образования веществ ∆G°f,298 приводят в справочных таблицах термодинамических величин.

Если в системе не происходит ни энергетических изменений
(∆Н = const), ни изменения степени беспорядка (∆S = const), то система находится в состоянии термодинамического равновесия (∆G = 0) и обладает минимальной энергией. Согласно постулату Гиббса, **критерием равновесия системы в изобарно-изотермических условиях является равенство энтальпийного и энтропийного факторов**, а равновесная температура определяется из соотношения:

T = ∆Н/∆S.

Связь энергии Гиббса реакции (∆G х.р.) и константы химического равновесия (Кр или Кс) выражается уравнением изотермы Вант-Гоффа:

∆Gх.р.= ∆G°х.р. + RТ lnKp или ∆Gх.р.= ∆G°х.р. + RТ lnKс;

Кр = Кс **·** (RT)∆n,

где Кр и Кс – константы равновесия, выраженные через парциальные давления или молярные концентрации компонентов в равновесной системе, ∆n – изменение количества вещества газов во время реакции, ∆n = ∑n(прод.) – ∑n(исх.).

Приведённое уравнение позволяет по величине ∆G°х.р. в момент установления равновесия (при Т = const и ∆Gх.р. = 0) вычислить Кр или Кс, а затем равновесные парциальные давления или концентрации реагентов.

**3. Приборы и реактивы**

Оборудование: калориметр, мерные цилиндры на 100 или 200 см3, термометр с ценой деления 0,1 или 0,2 °С.

Растворы: серной или соляной кислоты (1н.), гидроксида натрия или калия (1н.).



Общий вид лабораторного калориметра:

1 – внешний стакан; 2 – внутренний стакан (реакционный);

3 – подставка; 4 – крышка; 5 – воронка; 6 – термометр;

7 – мешалка

Калориметр (рисунок) состоит из двух стаканов. В большой (внешний) стакан вставляют стакан меньшего размера (реакционный). Они не должны соприкасаться между собой. Во избежание потерь тепла через стенки внутреннего калориметрического стакана между ним и внешним стаканом помещают изолирующую подставку. Внутренний стакан накрывают крышкой с тремя отверстиями, в которые вставлены термометр, мешалка и воронка для приливания растворов.

**4. Порядок выполнения работы**

**Определение энтальпии нейтрализации
сильной кислоты сильным основанием**

Запишите физические условия проведения опыта: атмосферное давление и температуру воздуха в лаборатории. Во внутренний стакан калориметра налейте отмеренные мерным цилиндром 50 см3 раствора кислоты. Измерьте температуру раствора с точностью до 0,1 °С и запишите в лабораторный журнал (tк.). Измерьте температуру раствора щёлочи с той же точностью (tщ.).

При перемешивании прилейте через воронку раствор щёлочи к раствору кислоты. При этом за счёт тепла реакции нейтрализации температура раствора начнёт повышаться. Отметьте максимальную температуру раствора – tmax, которую показывает термометр после смешения растворов.

Расчёты проведите в следующем порядке.

Вычислите количество теплоты q, выделившееся в калориметрическом сосуде при нейтрализации кислоты раствором щёлочи, по формулам:

q = с·mp·∆t;

mp = Vк. ·ρк. + Vщ.· ρщ.;

∆t = tmax – tнач.; tнач. = (tк. +tщ.) */* 2,

где mp – масса раствора в реакционном стакане, г; Vк.и Vщ. – объёмы растворов кислоты и щёлочи, см3; ρк. и ρщ. – плотность растворов кислоты и щёлочи (примите плотность растворов кислоты и щёлочи вследствие низкой концентрации растворённых веществ равной плотности воды (ρН2О = 1 г/см3)); ∆t – разность максимальной и начальной температуры раствора, град;
с – удельная теплоёмкость раствора (примите равной теплоёмкости воды сН2О = 4,18 Дж/(г·град)).

Произведите пересчёт теплового эффекта на 1 моль кислоты
по формуле

, кДж/моль,

где n – число моль кислоты, содержащейся в 50 см3 1н. раствора.

Учитывая, что 1 моль эквивалентов соляной кислоты соответствует 1 моль кислоты, а 50 см3 1 н. раствора содержат 0,05 моль эквивалентов кислоты, вычислите Q:

, кДж/моль.

Выразите тепловой эффект реакции нейтрализации через изменение энтальпии:

∆Н нейтр.= –Q.

Составьте ионно-молекулярное уравнение проведённой реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Используя справочные данные из приложения, вычислите истинное (теоретическое) значение энтальпии реакции. Сравните полученные данные с истинным значением. Запишите термохимическое уравнение.

Определите абсолютную и относительную ошибку опыта. Объясните, почему в ходе эксперимента получаются, как правило, заниженные результаты по сравнению с теоретическим значением энтальпии нейтрализации. Сделайте вывод по работе.

**5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Дайте определения понятиям: термодинамическая система, термодинамические параметры, термодинамический процесс, функция состояния системы.
2. Сформулируйте первый закон термодинамики, приведите его математическое выражение.
3. Как изменяется внутренняя энергия системы в процессе теплообмена с окружающей средой и совершения работы?
4. Что представляет собой тепловой эффект реакции, проведённой при постоянном объёме? При постоянном давлении?
5. Какие условия состояния системы называют стандартными?
6. Сформулируйте закон Гесса и следствие из него.
7. Как определяют тепловой эффект нейтрализации сильной (слабой) кислоты сильным (слабым) основанием?
8. В чём состоит смысл понятия «энтропия»? Как изменяется энтропия в изолированной системе при химических и фазовых превращениях?
9. Какими одновременно действующими факторами определяется направленность химического процесса? Какую тенденцию выражает энтальпийный фактор? Энтропийный фактор?
10. Назовите критерии термодинамической возможности самопроизвольного протекания процесса в изолированной и неизолированной системах.
11. Какое условие определяет состояние термодинамического равновесия системы? Как вычисляют равновесную температуру?
12. Приведите математическое выражение уравнения изотермы химической реакции и проведите его анализ при
∆G°х.р. > 0, ∆G°х.р. < 0 и ∆G°х.р. = 0.
13. По следующим термохимическим уравнениям установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими:

1. С (графит) + Н2О (г) = СО (г) + Н2 (г) ; ∆Н = 132 кДж

2. СuO (к) + С (графит) = Сu (к) + СО (г) ; ∆Н = 46 кДж

3. СаСО3 (к) = СаО (к) + СО2 (г) ; ∆Н = 179 кДж

4. FeO (к) + СО (г) = Fe (к) + СО2 (г) ; ∆Н = –17 кДж

5. MgO (к) + Al2O3 (к) = Mg(AlО2)2 (к) ; ∆Н = –39 кДж

6. N2H4 (г) + О2 (г) = N2 (г) + 2Н2О (г) ; ∆Н = –579 кДж

7. 2Al2O3 (к)+6SO2 (г)+3О2 (г) = 2Al2(SO4)3(к); ∆Н = –1750 кДж

1. Рассчитайте изменение стандартной энтальпии реакций (предварительно подберите коэффициенты):
	1. ZnS (к) + О2 (г) = ZnО (к) + SО2 (г) ;
	2. Al2(SO4)3 (к) = Al2О3 (к) + SO3 (г) ;
	3. AgNO3 (к) = Ag (к) + NO2 (г) + О2 (г) ;
	4. SO2 (г) + Н2S (г) = S (ромб.) + Н2О (ж) ;
	5. CuCl2 (к) + Н2О (ж) = CuО (к) + НCl (г) ;
	6. HF (г) + N2 (г) = NF3 (г) + Н2 (г) ;
	7. PbS (к) + О2 (г) = PbО (к) + SO2 (г) .
2. Предскажите знак изменения энтропии в следующих реакциях. Проверьте предположения расчётами стандартной энтропии реакций:
	1. СаО (к) + СО2 (г) = СаСО3 (к) ;
	2. 4Fe (к) + 3О2 (г) = 2Fe2О3 (к) ;
	3. NН3 (г) + НCl (г) = NН4Cl (к) ;
	4. СаО (к) + Н2О (г) = Са(ОН)2 (к) ;
	5. Al2О3 (т) + 3SO3 (г) = Al2(SO4)3 (к) ;
	6. SO2 (г) + 2Н2S (г) = 3S (ромб.) + 2Н2О (ж) ;
	7. 4NН3 (г) + 3О2 (г) = 6Н2О (ж) + 2N2 (г) .
3. Вычислите изменение энергии Гиббса реакций при указанной температуре, считая, что реагенты находятся в стандартном состоянии, а значения ∆Н° и ∆S° реакции не зависят от температуры. Возможны ли реакции термодинамически в этих условиях?

1. СаСО3 (к) = СаО (к) + СО2 (г) ; 1000 К

2. Fe2O3 (к) + 3СО (г) = 2Fe (к) + 3СО2 (г) ; 500 К

3. 4СО (г) + 2Н2О (г) = СН4 (г) + 3СО2 (г) ; 500 К

4. Fe2O3 (к) + 3Н2 (г) = 2Fe (к) + 3Н2О (г) ; 700 К

5. 4NН3 (г) + 5О2 (г) = 4NО (г) + 6Н2О (г) ; 600 К

6. 2SO3 (г) = 2SO2 (г) + О2 (г) ; 500 К

7. РCl5 (г) = РCl3 (г) + Cl2 (г) . 500 К

1. **CПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

**6.1. Основная литература**

1. Свердлова, Н. Д. Общая и неорганическая химия: экспериментальные задачи и упражнения / Н. Д. Свердлова. – Санкт-Петербург : Лань, 2013. – 352 с. – URL:

<http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=13007>.

2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник / Н. С. Ахметов. – Санкт-Петербург : Лань, 2019. – 744 c. – URL: <https://e.lanbook.com/book/124586>.

3. Павлов, Н. Н. Общая и неорганическая химия: учебник для технологических и химико-технологических направлений подготовки бакалавров и магистров / Н. Н. Павлов ; Н. Н. Павлов. – 3-е изд., испр. и доп.. – Санкт-Петербург : Лань, 2011. – 496 с. –URL: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\_cid=25&pl1\_id=4034

4. Общая и неорганическая химия [Электронный ресурс]. – Ростов-на-Дону : Издательство «Феникс», 2013. – 576 c. – URL: http://biblioclub.ru/index.php?page=book\_red&id=271598

**6.2. Дополнительная литература**

5. Ардашникова, Е. И. Сборник задач по неорганической химии / Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо, М. Е. Тамм. – Москва : Академия, 2008. – 208 с.

## 6. Мифтахова, Н. Ш. Общая и неорганическая химия / Н. Ш. Мифтахова, Т. П. Петрова, И. Ф. Рахматуллина. – Санкт-Петербург : КНИТУ, 2013. – 184 c. – URL:

## <https://e.lanbook.com/book/73333>.

7. Апарнев, А. И. Общая и неорганическая химия /
А. И. Апарнев, Л. В. Шевницына ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Новосибирский государственный технический университет. – Новосибирск : НГТУ, 2015. – 90 c. – URL: http://biblioclub.ru/index.php?page=book\_red&id=438292

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
И СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ ВЕЩЕСТВ ПРИ 298 К**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество, состояние | ∆Н°f, 298,кДж/моль | S°298,Дж/(К·моль) | Вещество, состояние | ∆Н°f, 298,кДж/моль | S°298,Дж/(К·моль) |
| Ag (к) | 0 | 42,7 | Н2О (к) | –292,0 | 39,0 |
| АgNО3 (к) | –124,5 | 140,9 | HF (г) | –270,9 | 173,5 |
| Al(к) | 0 | 28,3 | Н2S (г) | –20,2 | 205,7 |
| Al2O3 (к) | –1676,0 | 50,9 | MgO (к) | –601,2 | 26,9 |
| Al2(SO4)3 (к) | –3442,2 | 239,2 |  Mg(AlО2)2(к) | –2315,0 | 81,0 |
| С(графит) | 0 | 5,7 | N2 (г) | 0 | 191,5 |
| СН4 (г) | –74,9 | 186,2 | N2H4 (г) | 95,4 | 238,4 |
| СО (г) | –110,5 | 197,5 | NН3 (г) | –46,2 | 192,5 |
| СО2 (г) | –393,5 | 213,7 | NН4Cl (к) | –314,4 | 94,6 |
| СаСО3 (к) | –1207,1 | 92,9 | NF3 (г) | –126,0 | 260,6 |
| СаО (к) | –635,5 | 39,7 | NО (г) | 90,3 | 210,6 |
|  Са(ОН)2 (к) | –986,2 | 83,4 | NO2 (г) | 33,5 | 240,2 |
| Cl2 (г) | 0 | 222,9 | Na+(aq) | –239,9 | 58,9 |
| Cl–(aq) | –167,2 | 56,5 | NaCl (aq) | –407,1 | 115,5 |
| Сu (к) | 0 | 33,2 | NaOH (aq) | –470,0 | 48,1 |
| CuCl2 (к) | –215,6 | 108,1 | О2 (г) | 0 | 205,1 |
| СuO (к) | –162,0 | 42,6 | OH–(aq) | –230,2 | –10,9 |
| Fe (к) | 0 | 27,2 | РCl3 (г) | –287,0 | 311,7 |
| FeO (к) | –264,8 | 60,8 | РCl5 (г) | –366,0 | 364,5 |
| Fe2О3 (к) | –822,2 | 87,4 | PbO (к) | –219,3 | 66,1 |
| Н2 (г) | 0 | 130,5 | PbS (к) | –100,4 | 91,2 |
| H+(aq) | 0 | 0 | S (ромб.) | 0 | 31,9 |
| НCl (г) | –92,3 | 186,8 | SO2 (г) | –296,9 | 248,1 |
| НCl (aq) | –166,9 | 56,5 | SO3 (г) | –395,8 | 256,7 |
| Н2О (г) | –241,8 | 188,7 | ZnO(к) | –350,6 | 43,6 |
| Н2О (ж) | –285,8 | 70,1 | ZnS(к) | –205,4 | 57,7 |