

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

Под редакцией профессора А.П. Беляева

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Министерство образования и науки РФ

Рекомендовано ГБОУ ВПО «Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова» в качестве учебного пособия для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по специальности 060301.65 «Фармация» по дисциплине «Физическая и коллоидная химия»

Регистрационный номер рецензии 315 от 14 сентября 2011 года
ФГУ «Федеральный институт развития образования»



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2012

УДК 544 (076)

ББК 24.5я73—5+24.6я73—5

Ф 50

Авторский коллектив: сотрудники кафедры физической и коллоидной химии Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии — *Беляев Алексей Петрович*, д-р тех. наук, проф., зав. кафедрой (редактор); *Скворцов Александр Михайлович*, д-р физ.-мат. наук, проф.; *Кучук Вера Ивановна*, канд. хим. наук, доц., заместитель зав. кафедрой; *Дмитриева Ирина Борисовна*, д-р хим. наук, доц.; *Бахолдина Людмила Александровна*, канд. хим. наук, старший преподаватель; *Чухно Александр Сергеевич*, канд. хим. наук, доц.; *Гришин Владимир Васильевич*, канд. хим. наук, доц.; *Купина Нина Александровна*, канд. хим. наук, доц.; *Малахова Евгения Ермиловна*, канд. хим. наук, доц.

Рецензенты: *Жуков Анатолий Николаевич*, д-р хим. наук, проф. кафедры коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного университета; *Беляков Александр Васильевич*, д-р хим. наук, проф. кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского технологического института (технического университета).

Ф 50 **Физическая и коллоидная химия** : руководство к практ. занятиям : учеб. пособие / [А.П. Беляев и др.] ; под ред. А.П. Беляева — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. — 320 с. : ил.

ISBN 978-5-9704-2207-6

Учебное пособие предназначено для методического обеспечения практической работы студентов фармацевтических вузов и фармацевтических специальностей медицинских вузов, необходимой при изучении учебной дисциплины «Физическая и коллоидная химия».

УДК 544 (076)
ББК 24.5я73—5+24.6я73—5

Права на данное издание принадлежат ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа». Воспроизведение и распространение в каком бы то ни было виде части или целого издания не могут быть осуществлены без письменного разрешения ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа».

© Коллектив авторов, 2012

© ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа», 2012

© ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа»,
оформление, 2012

ISBN 978-5-9704-2207-6

1.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика – самое мощное средство физической химии, позволяющее предсказывать результаты химических процессов на основе анализа параметров, измеряемых в эксперименте. Она представляет собой совокупность закономерностей, выведенных математическим путем на основе опыта человечества. Химическая термодинамика разрабатывает способы, позволяющие вычислять свойства вещества на основе знаний об индивидуальных молекулах, дает точные соотношения между измеряемыми свойствами системы и отвечает на вопрос, насколько глубоко пройдет та или иная химическая реакция, прежде чем будет достигнуто стационарное или равновесное состояние.

Значение термодинамики непреходяще для самых разнообразных областей науки, в том числе и для изучения биологических систем и живых организмов, представляющих собой с точки зрения термодинамики системы, непрерывно обменивающиеся с окружающей средой веществом и энергией.

В основе термодинамики лежат три фундаментальных закона:

- 1) закон сохранения;
- 2) закон возрастания энтропии;
- 3) теорема Нернста.

Эти законы позволяют рассчитывать тепловые эффекты и выход химических реакций, определять пути повышения эффективности химических реакций и направление их самопроизвольного течения, оценивать условия равновесия и возможности его смещения под влиянием внешних условий. В настоящем разделе показаны возможности практического применения фундаментальных законов.

1.1. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Тепловым эффектом реакции называют максимальное количество теплоты, которое может выделяться или поглощаться в ходе данной реакции.

- Тепловой эффект определяют при выполнении следующих условий:
- 1) реакция должна пройти необратимо и до конца;
 - 2) температуры исходных веществ и продуктов реакции должны быть одинаковы;
 - 3) в системе должны отсутствовать все виды работ, кроме работы расширения;
 - 4) объем или давление должны быть постоянными.

Тепловой эффект зависит от условий проведения реакции. Чаще всего интересуются реакциями, протекающими при постоянном давлении (реакции в открытых сосудах, реакции в живых организмах), поэтому далее будем рассматривать только процессы, протекающие при *постоянном давлении*.

Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению *энталпии* ΔH_r .

Энталпий называют функцию состояния, определяемую уравнением

$$H = U + pV, \quad (1.1)$$

где p — давление в системе; V — объем системы; U — внутренняя энергия.

Значения функции состояния определяются только состоянием системы и не зависят от пути, по которому система пришла в это состояние. Изменение энталпии вычисляется как разность значений энталпии между конечным и исходным состояниями.

Тепловой эффект реакции выражают в джоулях или килоджоулях.

Тепловой эффект реакции ΔH_r зависит от того, в каком состоянии находятся исходные вещества и продукты реакции. В связи с этим, чтобы облегчить табулирование термодинамических данных, приняты *стандартные состояния*, для которых значения термодинамических величин приводятся в справочниках.

За *стандартное состояние для газа* принят газ, обладающий свойствами идеального газа при давлении в 1 атмосферу ($1,013 \cdot 10^5$ Па) и некоторой базисной температуре. За *стандартное состояние для чистой жидкости* принято состояние данного вещества при давлении в 1 атмосферу и некоторой базисной температуре. За *стандартное состояние для твердого вещества* принято наиболее характерное кристаллическое состояние данного вещества при давлении в 1 атмосферу и некоторой базисной температуре.

Температуру стандартного состояния необходимо указывать особо. Обычно в качестве базисной температуры выбирают 298 К, но следует помнить, что стандартное состояние не обязательно подразумевает 298 К.

Когда реагирующие вещества, находящиеся в стандартных состояниях, превращаются в продукты реакции в стандартных состояниях, изменение термодинамических величин называют *стандартным изменением* и помечают надстрочным индексом «0». Соответственно, тепловой эффект реакции, при которой реагирующие вещества, находящиеся в стандартных состояниях, превращаются в продукты реакции в стандартных состояниях, называется *стандартным тепловым эффектом реакции*. Тепловые эффекты изучает раздел термодинамики — «Термохимия».

В термохимии рассматривают *термохимические уравнения*, в которых кроме условной записи самой химической реакции приводится ее тепловой эффект. Поскольку тепловой эффект является характерным свойством реакции, определяемым природой и агрегатным состоянием реагирующих веществ, то в термохимических уравнениях символами (т), (ж) и (г) указывают агрегатное состояние участников реакции. Например, термохимическое уравнение реакции образования воды имеет вид:



Уравнение (1.2) указывает, что при образовании воды в стандартных условиях при температуре 298 К выделяется 285,8 кДж тепла. Принято считать, что если в ходе процесса тепло выделяется, то тепловой эффект отрицательный: $\Delta H_r < 0$, а реакцию называют *экзотермической*. Если же в ходе реакции тепло поглощается, то тепловой эффект считают положительным: $\Delta H_r > 0$, а реакцию называют *эндотермической*.

С термохимическими уравнениями можно производить те же действия, что и с алгебраическими уравнениями.

Теоретической основой термохимии является закон Гесса, который формулируется следующим образом:

Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Закон Гесса логически вытекает из закона сохранения энергии¹.

¹ Энергия замкнутой системы есть величина постоянная.

При расчетах теплового эффекта реакции пользуются следствиями закона Гесса.

1. Стандартный тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот образований продуктов реакции и суммой стандартных теплот образований исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты v :

$$\Delta H_{r298}^0 = \sum(v_i \cdot H_{f298}^0)_{\text{(прод.)}} - \sum(v_i \cdot H_{f298}^0)_{\text{(исх.)}}, \quad (1.3)$$

где H_{f298}^0 — стандартная теплота образования вещества.

2. Стандартный тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (v_i):

$$\Delta H_{c298}^0 = \sum(v_i \cdot \Delta H_{c298}^0)_{\text{(исх.)}} - \sum(v_i \cdot \Delta H_{c298}^0)_{\text{(прод.)}}, \quad (1.4)$$

где ΔH_{c298}^0 — стандартная теплота сгорания вещества.

Стандартная теплота образования ΔH_{f298}^0 — это стандартный тепловой эффект реакции образования одного моль данного вещества из простых веществ при условии, что все участники реакции находятся в устойчивых агрегатных состояниях.

Стандартные теплоты образования *простых веществ* в устойчивых агрегатных состояниях принимают равными нулю. Например, $\Delta H_{f298}^0(O_2) = 0$. Величины ΔH_{f298}^0 могут принимать положительные и отрицательные значения. Выражают их в кДж/моль. Значения ΔH_{f298}^0 приведены в справочниках.

Стандартная теплота сгорания ΔH_{c298}^0 — это стандартный тепловой эффект реакции сгорания в атмосфере кислорода одного моль вещества до оксидов в высшей степени окисления, при этом все участники реакции должны быть в устойчивых агрегатных состояниях.

Продуктами сгорания в этих условиях являются CO_2 (г), H_2O (ж), SO_2 (г), N_2 (г). Значения стандартной теплоты сгорания всегда отрицательны, так как при сгорании вещества теплота выделяется. Выражаются ΔH_{c298}^0 в кДж/моль и приводятся в справочниках. Стандартные теплоты сгорания *окислов в высших степенях окисления* в устойчивых состояниях принимают равными нулю. Например, $\Delta H_{c298}^0(CO_2) = 0$.