

ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ И БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Под редакцией В. А. ПОПКОВА

*Учебное пособие
для студентов учреждений
высшего профессионального образования,
обучающихся по специальности «Медико-профилактическое дело»*

4-е издание, переработанное и дополненное



Москва
Издательский центр «Академия»
2013

УДК 54(075.8)
ББК 28.072я73
П691

Рецензент —
профессор химического факультета Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова, д-р хим. наук *Н. В. Зык*;
зав. кафедрой аналитической, физической и коллоидной химии,
профессор, д-р хим. наук, заслуженный деятель науки
Российской Федерации *Ю. Я. Харитонов*

П691 Практикум по общей и биоорганической химии : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / [И. Н. Аверцева, О. В. Нестерова, В. А. Попков и др.] ; под ред. В. А. Попкова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательский центр «Академия», 2013. — 256 с.

ISBN 978-5-7695-9605-6

Представлены практические задания по общей и биоорганической химии. Подробно описаны методика выполнения лабораторных работ, физико-химические принципы проведения эксперимента. Изложен теоретический материал для самостоятельной подготовки к практическому занятию, даны контрольные вопросы и расчетные задания. Приведены справочные данные о свойствах важнейших неорганических и органических соединений.

Учебное пособие создано в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом по специальности «Медико-профилактическое дело».

Для студентов высших медицинских учебных заведений.

УДК 54(075.8)
ББК 28.072я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым
способом без согласия правообладателя запрещается*

© Коллектив авторов, 2005
© Коллектив авторов, 2013, с изменениями
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2013
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2013

ISBN 978-5-7695-9605-6

ПРЕДИСЛОВИЕ

Материал учебного пособия построен в соответствии с модульной организацией курса. Модуль представляет собой законченный блок, включающий несколько лабораторно-практических и семинарских занятий. Лабораторные работы призваны помочь освоить теоретические основы химии и современные экспериментальные методы, применяемые в медицине.

Для самостоятельной подготовки к каждому занятию предложен теоретический материал, непосредственно связанный с выполняемыми работами, а также список рекомендуемой (основной и дополнительной) литературы. К каждой работе приведены контрольные вопросы, включая расчетные задания, которые помогут более глубоко разобраться в сущности эксперимента и связанных с ним теоретических положений. В конце каждого модуля приведен образец билета для контроля за качеством усвоения материала.

Приложение к практикуму содержит необходимые справочные данные о свойствах некоторых неорганических и органических соединений, применяемых в медицине.

Авторы выражают благодарность за ценные замечания коллективу кафедры общей химии Московской медицинской академии им. И. М. Сеченова, а также рецензенту — профессору Н. В. Зыку.

Модуль 1

ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Задачей аналитической химии является разработка методов определения состава различных объектов как природного, так и искусственного происхождения. Методы химического анализа включают качественный анализ — идентификация (обнаружение) компонентов анализируемого объекта и количественный анализ — определение содержания (массы, концентрации) или количественного соотношения компонентов в анализируемом объекте.

Методы количественного анализа широко применяются во всех областях деятельности человека, в том числе в биохимии и медицине, где диагностика многих заболеваний основана на сравнении результатов анализа крови, мочи, желудочного сока, спинномозговой жидкости и других, взятых у конкретного больного с нормальным содержанием определяемых компонентов в этих биожидкостях. Количественный анализ используется также при определении качества пищевых продуктов, питьевой воды, лекарственных препаратов и др.

Термодинамика изучает взаимные превращения энергии в макроскопических системах. Предметом химической термодинамики, в частности, является превращение энергии химических реакций в тепло и работу. Химическая термодинамика и химическая кинетика составляют теоретическую основу химии. Изучение термодинамических и кинетических закономерностей позволяет решить вопрос о принципиальной возможности и конкретных путях протекания процессов. Знание основ термодинамики позволяет понять наиболее общие закономерности обмена организма с окружающей средой энергией (биоэнергетика) и веществом (гомеостаз).

Занятие 1.1

ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Методы количественного анализа. Методы количественного анализа можно разделить на химические и физико-химические. *Химические методы* основаны на проведении химических реакций между изучаемым объектом и специально подобранным реактивом. Объектом, как правило, служит раствор. Определение проводится по количеству затраченного реактива или по количеству полученного

продукта реакции. Различают гравиметрический и титриметрический методы анализа. Гравиметрический анализ основан на полном количественном выделении компонента раствора (как правило, в виде осадка) и последующем его взвешивании. Титриметрический анализ заключается в точном определении объема раствора реактива с известной концентрацией, необходимого для полного протекания реакции с данным объемом анализируемого раствора.

Физико-химические методы анализа — это аппаратные методы, основанные на количественном изучении зависимости «состав — физическое свойство объекта». К ним относятся потенциометрия, кулонометрия, спектрофотометрия и др.

Вне зависимости от метода количественный анализ включает следующие этапы: отбор и подготовка пробы для анализа; перевод анализируемой части пробы в состояние, удобное для анализа; расчет результата единичного определения; расчет результата анализа путем усреднения результатов единичных определений.

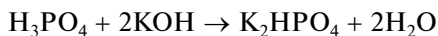
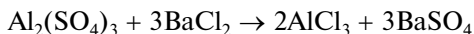
Теоретические основы титриметрического анализа. *Титриметрия* — совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении количества реагента, необходимого для взаимодействия с определяемым веществом в растворе в соответствии со стехиометрией химической реакции между ними.

В основе титриметрического метода анализа лежит один из законов стехиометрии — закон эквивалентов.

Химическим эквивалентом называется реальная или условная частица вещества, в обменной реакции присоединяющая или замещающая один однозарядный ион (протон), а в окислительно-восстановительной реакции участвующая в переносе одного электро-

на. Химический эквивалент вещества X обозначается $\frac{1}{z}X$.

В обменных реакциях

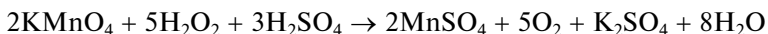


эквиваленты реагирующих веществ равны

$$\frac{1}{z}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{6}; \quad \frac{1}{z}(\text{BaCl}_2) = \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{z}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{z}(\text{KOH}) = 1.$$

Фактор эквивалентности $\frac{1}{z}$ показывает, какая часть структурной или формульной единицы вещества соответствует ее эквиваленту в данной реакции.

Для окислительно-восстановительной реакции



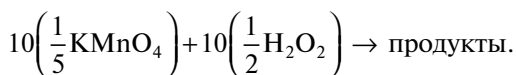
эквивалент перманганата калия ($\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$) равен

$$\frac{1}{z}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5},$$

а эквивалент пероксида водорода ($\text{H}_2\text{O}_2 - 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$) равен

$$\frac{1}{z}(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1}{2}.$$

Таким образом, в реакцию вступают равные количества веществ эквивалентов окислителя и восстановителя:



Закон эквивалентов: вещества реагируют друг с другом в равных количествах их эквивалентов.

Понятие химического эквивалента значительно упрощает расчеты в количественном анализе. Молярную концентрацию и молярную массу эквивалента вещества X можно рассчитать по формулам

$$C\left(\frac{1}{z}\text{X}\right) = ZC(\text{X});$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{X}\right) = \frac{M(\text{X})}{Z}.$$

Тогда закон эквивалентов можно записать в виде

$$C\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)V(\text{X}) = C\left(\frac{1}{z}\text{Y}\right)V(\text{Y}), \quad (1.1)$$

где $V(\text{X})$ и $V(\text{Y})$ — объемы реагирующих веществ X и Y.

Эта формула позволяет рассчитать концентрацию эквивалента определяемого вещества (анализируемый раствор), если точно известна концентрация реагирующего с ним вещества (титрант). Добавление раствора титранта к анализируемому раствору небольшими порциями (по каплям) называется *титрованием*. При проведении титрования контролируют объем добавленного титранта. Процесс титрования заканчивается при достижении *точки эквивалентности* — состояния системы, в котором количества веществ эквивалентов анализируемого вещества X и титранта T становятся равны.

Измерив объем титранта, рассчитывают концентрацию эквивалента анализируемого вещества, используя формулу (1.1):

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z}T\right)V(T)}{V(X)}.$$

Реакции, используемые в титриметрическом анализе, должны осуществляться достаточно быстро, быть практически необратимыми, не сопровождаться образованием побочных продуктов и позволять надежно фиксировать точку эквивалентности.

В зависимости от типа химической реакции выделяют следующие методы титриметрического анализа:

- кислотно-основное титрование (ацидиметрия, алкалиметрия);
- окислительно-восстановительное титрование — оксидиметрия (перманганатометрия, иодиметрия, броматометрия);
- осадительное титрование (аргентометрия, меркуриметрия);
- комплексометрическое титрование (комплексометрия, комплексометрия).

По способам титрования различают: прямое титрование, когда к раствору анализируемого вещества непосредственно добавляют раствор титранта; обратное титрование, когда к раствору анализируемого вещества добавляют строго определенное количество вспомогательного реагента, избыток которого титруют раствором титранта; косвенное титрование, когда к раствору анализируемого вещества добавляют нефиксированный избыток вспомогательного реактива с последующим титрованием продукта реакции раствором титранта.

Кислотно-основные реакции в титриметрическом анализе.

Определение веществ с применением в качестве титрантов стандартных растворов кислот называется *ацидиметрией*, а с применением растворов щелочей — *алкалиметрией*. Ацидиметрическим титрованием можно определить содержание в растворе сильных и слабых оснований, а также солей, образованных слабыми кислотами и гидролизующихся по аниону. Точка эквивалентности в этих случаях находится в кислой среде, в области $pH \leq 7$.

Алкалиметрически можно определить содержание в растворе сильных и слабых кислот, а также солей, образованных слабыми основаниями и гидролизующихся по катиону. Точка эквивалентности в этих случаях находится в щелочной среде, в области $pH \geq 7$.

Зависимость pH (или какого-либо другого физического свойства) от объема добавленного титранта называется *кривой титрования*. На ней фиксируется скачок — резкое изменение свойства — в точке эквивалентности (рис. 1.1).

Точка эквивалентности определяется, как правило, визуально — по изменению окраски раствора. Часто для этих целей используют

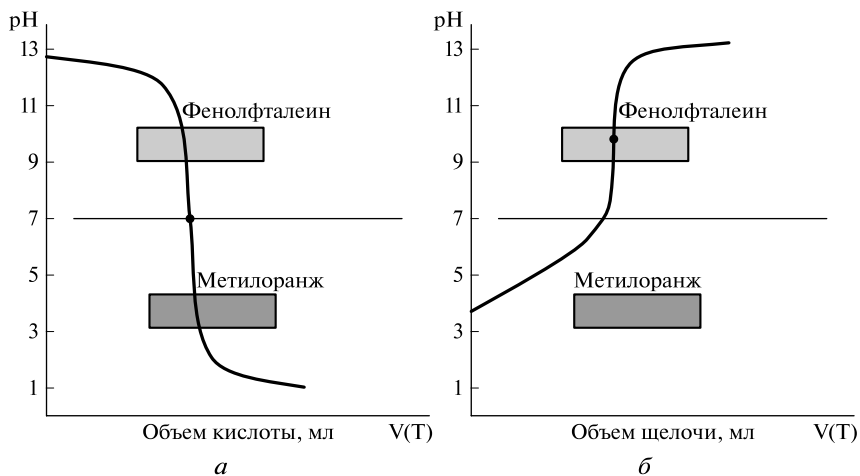


Рис. 1.1. Кривые титрования сильного основания (щелочи) сильной кислотой (а) и слабой кислоты сильным основанием (б)

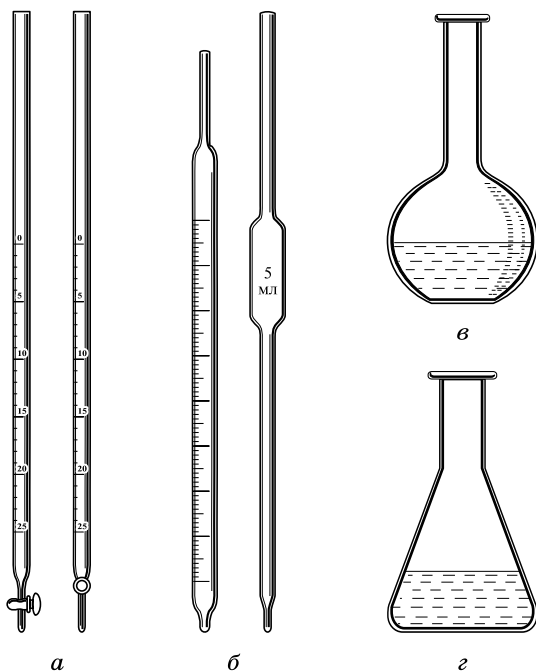


Рис. 1.2. Оборудование для титриметрического анализа: а — бюретки; б — пипетки; в — мерная колба; г — коническая колба

кислотно-основные *индикаторы* — органические соединения, которые изменяют окраску в зависимости от концентрации ионов H^+ , т.е. от pH раствора. Изменение цвета индикатора отмечается в области pH, которая называется *интервалом перехода* индикатора (приложения 2 и 4). Индикатор подбирают так, чтобы интервал перехода окраски включал значение pH, которое должен иметь раствор в точке эквивалентности (см. рис. 1.1). Смеси индикаторов, которые непрерывно изменяют окраску во всей области pH от 1 до 14, называются универсальными. Их используют для приблизительной оценки pH растворов.

Оборудование и методика проведения титриметрического анализа. Основным оборудованием в титриметрическом анализе является мерная химическая посуда — бюретки, мерные пипетки, мерные и конические колбы (рис. 1.2). Мерная посуда обязательно должна иметь маркировку с указанием вместимости, которая реализуется при наполнении жидкостью при указанной температуре.

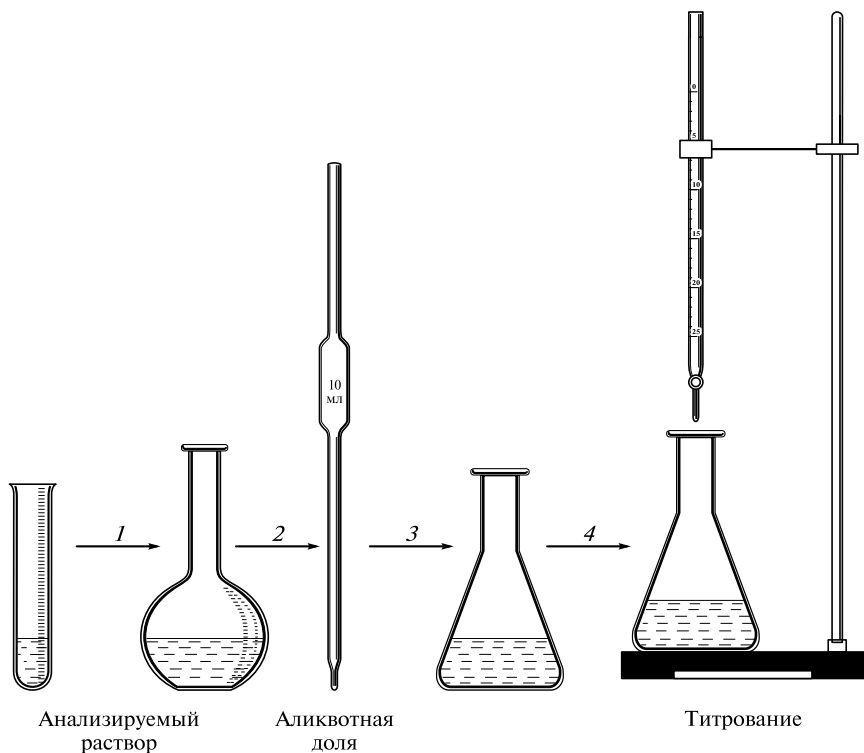


Рис. 1.3. Этапы выполнения титриметрического анализа (пояснения в тексте)

Бюретка представляет собой калиброванную стеклянную трубку с клапанным устройством на оттянутом конце, предназначенную для добавления растворов небольшими порциями или каплями и измерения объема. Цена бюретки емкостью 25 или 50 мл составляет 0,1 мл. Заполняется бюретка раствором через верхнее отверстие с помощью воронки. Мерные пипетки — это стеклянные трубки, предназначенные для отмеривания и переноса заданного объема раствора для проведения анализа — *аликвотной доли* — из одного сосуда в другой. Пипетка может быть рассчитана на отмеривание одного объема (пипетка Мора) или на любой объем в пределах вместимости (градуированная пипетка). Для заполнения пипеток используют медицинские груши. Мерные колбы представляют собой плоскодонные колбы с узким горлышком, на которое нанесена кольцевая метка. Мерные колбы предназначены для приготовления растворов точно заданного объема. Конические колбы — плоскодонные колбы, предназначенные для непосредственного проведения реакций.

Этапы выполнения титриметрического анализа показаны на рис. 1.3. Анализируемый раствор переносят в мерную колбу 1 и добавляют дистиллированную воду строго до метки. Из мерной колбы с помощью пипетки Мора 2 отбирают аликвотную долю анализируемого раствора и переносят в коническую колбу 3 для титрования. Перед началом титрования в колбу при необходимости добавляют вспомогательные растворы или индикатор.

Титруют 4 анализируемый раствор в конической колбе раствором титранта из бюретки, предварительно заполнив ее до нулевой метки. Следует помнить, что заполнение бюретки и измерение объемов для неокрашенных или слабоокрашенных жидкостей проводят по центру мениска жидкости, а для интенсивно окрашенных жидкостей — по краю мениска.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

При подготовке к занятию необходимо усвоить следующие основные понятия:

- 1) количественный анализ;
- 2) химический эквивалент;
- 3) закон эквивалентов;
- 4) титрование и титрант;
- 5) точка эквивалентности и кривая титрования;
- 6) основные методы титриметрического анализа и способы титрования;
- 7) ацидиметрия и алкалиметрия;
- 8) принцип выбора индикатора.

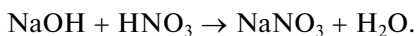
Для подготовки к занятию в качестве основного рекомендован учебник [1].

Лабораторная работа. Кислотно-основное титрование. Определение массы гидроксида натрия в растворе

Цель работы. Приобрести навыки выполнения титриметрического анализа.

Оборудование и реактивы. Бюретка емкостью 25 мл, пипетка Мора емкостью 5 мл, мерная колба емкостью 100 мл, коническая колба емкостью 250 мл, конические колбы емкостью 50—100 мл, растворы азотной кислоты и гидроксида натрия, раствор метилового оранжевого и фенолфталеина, вода дистиллированная.

Сущность работы. Ацидиметрическое определение массы щелочи в растворе по реакции:



Концентрация щелочи в аликвотной доле V_a рассчитывается по результатам кислотно-основного титрования:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HNO}_3)V(\text{HNO}_3)}{V_a(\text{NaOH})}.$$

Масса гидроксида натрия в контрольном растворе рассчитывается по формуле

$$m(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH})V(\text{NaOH})M(\text{NaOH})V(\text{колбы}).$$

Ход работы. 1. Бюретку заполняют стандартизованным раствором HNO_3

2. Контрольный раствор NaOH переносят из пробирки в мерную колбу, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

3. Раствор перемешивают и переносят в коническую колбу (250 мл), из которой берут пробы для титрования (аликвотные доли) с помощью пипетки Мора.

4. Каждую аликвотную долю переносят в пять сухих конических колб для титрования. В каждую колбу добавляют по две капли индикатора.

5. Титруют растворы в колбах по очереди — до изменения окраски индикатора. Перед каждым последующим титрованием доливают титрант в бюретку до нулевого деления.

Обработка результатов. 1. Концентрация титранта: $C(\text{HNO}_3) =$ _____ моль/л.

2. Объем анализируемого раствора после разбавления: $V(\text{NaOH}) =$ _____ мл.

3. Аликвотная доля анализируемого раствора после разбавления: $V_a(\text{NaOH}) =$ _____ мл.

4. Результаты титрования $V(\text{HNO}_3)$, мл: 1 _____;
2 _____; 3 _____; 4 _____.

Вычисляют среднее значение объема кислоты $V(\text{HNO}_3)$, по которому рассчитывают концентрацию щелочи и массу щелочи во всем объеме контрольного раствора. Делают вывод, в котором указывают полученный результат и относительную погрешность измерения.

Оформление протокола. В лабораторном журнале должны быть приведены:

- 1) название работы;
- 2) цель работы;
- 3) сущность работы;
- 4) экспериментальные данные;
- 5) результаты расчетов;
- 6) выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем сущность титриметрического метода анализа?
2. Дайте определение понятий «титрование», «титрант».
3. Сформулируйте закон эквивалентов.
4. Рассчитайте факторы эквивалентности фосфорной кислоты, если в результате ее взаимодействия с гидроксидом натрия образуются: а) дигидрофосфат натрия; б) фосфат натрия.
5. Рассчитайте факторы эквивалентности перманганата калия и щавелевой кислоты в реакции: $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$.
6. Пользуясь приложениями 2 и 4, подберите индикатор для каждого случая ацидиметрического титрования соляной кислотой растворов: а) карбоната натрия; б) аммиака; в) гидроксида калия. Выбор поясните.
7. Вычислите объем раствора азотной кислоты с концентрацией 0,065 моль/л, необходимый для титрования раствора, содержащего 0,1 г гидроксида калия.
8. Раствор муравьиной кислоты массой 2,32 г разбавлен водой до 100 мл. На титрование 10 мл разбавленного раствора затрачено 7,2 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 0,15 моль/л. Рассчитайте массовую долю муравьиной кислоты в исходном растворе.

Занятие 1.2

Основные понятия химической термодинамики. Первое начало термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса

Основные понятия. *Термодинамическая система* — тело или группа тел, фактически или мысленно выделенных из окружающей среды и составляющих предмет термодинамического рассмотрения.

Выделение термодинамической системы является относительным. Все остальные объекты по отношению к выделенной системе представляют среду.

Совокупность свойств системы (т. е. ее состояние) можно охарактеризовать макроскопическими величинами, называемыми *параметрами состояния* (например, масса m , объем V , давление p , температура T , концентрация C и т. д.).

Параметры состояния системы подразделяют на две группы:

- 1) *интенсивные* — их значения не зависят от количества вещества; например: давление, температура, концентрация, плотность ρ ;
- 2) *экстенсивные* — их значения зависят от количества вещества; например: масса, объем.

При взаимодействии двух систем интенсивные параметры усредняют, а экстенсивные — складывают. Изменение параметра обозначают греческой буквой Δ (дельта), например ΔT .

В основе *классификации термодинамических систем* лежат различные признаки.

1. По характеру взаимодействия система — окружающая среда системы подразделяют на *открытые* (обмен со средой энергией и веществом: $\Delta U \neq 0$; $\Delta m \neq 0$); *закрытые* (обмен только энергией: $\Delta U \neq 0$; $\Delta m = 0$) и *изолированные* (обмен веществом и энергией отсутствует: $\Delta U = 0$; $\Delta m = 0$).

2. По степени однородности системы подразделяют на однородные и гетерогенные. *Гетерогенная* система — разнородная, состоящая из отдельных частей (фаз), которые имеют реальные поверхности раздела и отличаются свойствами. При переходе из одной фазы в другую свойства системы на границе раздела резко (скачкообразно) изменяются.

Любую систему можно охарактеризовать совокупностью ее физических и химических свойств, называемых *состоянием системы*. Особого внимания при термодинамическом рассмотрении заслуживают два вида состояния системы: равновесное и стационарное. Оба состояния характеризуются постоянством во времени всех свойств во всех частях системы, которое может обеспечиваться отсутствием потоков вещества и энергии между системой и средой (*равновесное состояние*), или непрерывным обменом веществом, энергией, информацией между системой и средой, т. е. являться динамическим постоянством (*стационарное состояние*). Последнее характерно для живых систем.

При переходе системы из одного состояния в другое происходит изменение ее свойств во времени; такое состояние называют *переходным*.

Переход системы из одного состояния в другое с изменением параметров состояния называют *процессом*. Любая химическая реакция является примером термодинамического процесса.

В основе *классификации процессов* лежат различные признаки.

1. По характеру изменения параметров состояния процессы подразделяют: на *изотермические* ($T = \text{const}$, $\Delta T = 0$); *изобарные* ($p = \text{const}$, $\Delta p = 0$); *изохорные* ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$); *адиабатические* (теплота $Q = \text{const}$, $\Delta Q = 0$); *циклические* ($\Delta U = 0$); *экзотермические* ($\Delta Q > 0$); *эндотермические* ($\Delta Q < 0$).

2. По затратам энергии процессы подразделяют на *самопроизвольные* (протекают без поступления энергии извне) и *несамопроизвольные*, или вынужденные, протекающие только при внешних энергетических воздействиях. Вопрос о преимущественном направлении самопроизвольного процесса является одним из основных в химии.

3. С биохимической точки зрения процессы в живых организмах подразделяют на *катаболические* (распад и окисление энергодативных веществ в организме) и *анаболические* (синтез в организме биологически важных соединений).

Пример. Пусть начальное состояние системы характеризуется параметром состояния — температурой T_1 . В процессе нагревания состояние системы изменилось — изменилась температура системы. Обозначим температуру системы в конечном состоянии T_2 . Тогда изменение температуры в ходе процесса будет равно

$$\Delta T = T_2 - T_1 > 0.$$

Таким образом, состояние системы характеризуется значениями параметров состояния, а процесс — изменением (или постоянством) параметров состояния.

Одно из важнейших понятий химической термодинамики — функция состояния.

Функции состояния — это параметры состояния системы, изменение которых в ходе процесса зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода системы из начального в конечное состояние. Для описания энергетического состояния системы используют функцию состояния — внутреннюю энергию.

Внутренняя энергия U — полная энергия составных частей системы, в том числе на молекулярном, атомном и субатомном уровнях, т.е. общий запас энергии системы. Определить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно. В ходе любого реального процесса происходит изменение внутренней энергии ΔU вследствие теплообмена со средой и совершения системой работы. В соответствии с этим выделяют две формы обмена энергией между системой и окружающей средой:

1) *теплота* Q — энергетическая мера хаотических форм движения материи;

2) *работа* W — энергетическая мера направленных форм движения материи.

Для реакций, протекающих в газовой фазе в изобарно-изотермических условиях, под работой, совершаемой системой, будем понимать работу расширения:

$$W = -p\Delta V.$$

Необходимо отметить: 1) если термодинамическая система совершает работу ($\Delta W > 0$), то она теряет энергию; 2) в отличие от внутренней энергии теплота и работа не являются функциями состояния.

Первое начало термодинамики. По сути, первое начало (закон) термодинамики — это закон сохранения энергии применительно к тепловым процессам.

Первое начало (закон) термодинамики: в любом процессе теплота, сообщенная системе средой, расходуется на совершение системой работы и увеличение ее внутренней энергии.

Если закрытая термодинамическая система совершает только работу расширения, т. е. не совершается полезная работа W' , тогда

$$Q = \Delta U + p\Delta V.$$

Сумма $U + pV$ является функцией состояния, ее называют *энтальпией*. Изменение энтальпии ΔH в результате протекания процесса может быть выражено уравнением

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Таким образом, при $p = \text{const}$ $Q_p = \Delta H$; при $V = \text{const}$ $Q_V = \Delta U$. Поэтому энтальпия — функция состояния системы, изменение которой равно теплоте изобарного процесса; внутренняя энергия — функция состояния системы, изменение которой равно теплоте изохорного процесса.

Термохимия. Закон Гесса. Раздел термодинамики, изучающий изменение энтальпии при протекании химических процессов и фазовых превращений, называется *термохимией*. Основное понятие термохимии — «тепловой эффект химической реакции».

Тепловой эффект химической реакции — это количество теплоты, выделяемой или поглощаемой системой в результате химического процесса при следующих условиях:

1) $p = \text{const}$ (изменение энтальпии реакции ΔH_p) или $V = \text{const}$ (изменение внутренней энергии ΔU);

2) система совершает только работу расширения ($W' = 0$);

3) температура исходных веществ и температура продуктов реакции равны.

В основе термохимии лежит закон постоянства сумм теплот реакций, установленный Г. Н. Гессом в 1840 г.

Закон Гесса: энтальпия реакции определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов и не зависит от способа перехода от исходных веществ к продуктам, т. е. от пути реакции, при условии, что температура исходных веществ и температура продуктов реакции равны.

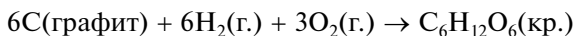
Для сравнения однотипных реакций их рассматривают при сопоставимых условиях.

За *стандартное состояние* (обозначают верхним индексом °) принято устойчивое состояние вещества (устойчивая модификация — для веществ в конденсированном состоянии; состояние идеального газа — для газов), в котором оно существует при давлении 101,3 кПа и данной температуре (обычно 298 К).

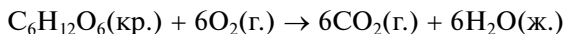
Стандартная энтальпия образования вещества ΔH_f° — изменение энтальпии реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ, взятых в стандартном состоянии при стандартных условиях (обратите внимание: реакция может быть и гипотетической).

Стандартная энтальпия сгорания вещества ΔH_c° — изменение энтальпии реакции окисления 1 моля данного вещества до конечных продуктов окисления при стандартных условиях.

В термодинамике принята термохимическая запись уравнений реакции, например:



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6);$$



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6).$$

Поскольку ΔH_r° рассчитывают на 1 моль вещества и эта величина является интенсивным параметром состояния системы (в отличие от ΔH), ее единица измерения — джоуль на моль (Дж/моль).

Перечислим основные следствия закона Гесса:

1) энтальпия реакции может быть рассчитана как сумма стандартных энтальпий образования стехиометрических количеств продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования стехиометрических количеств исходных веществ:

$$\Delta H_r = \sum_j \left(\nu_j \Delta H_{f(\text{прод})}^\circ \right) - \sum_i \left(\nu_i \Delta H_{f(\text{исх})}^\circ \right);$$

2) энтальпию реакции можно рассчитать как сумму стандартных энтальпий сгорания стехиометрических количеств исходных веществ реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий сгорания стехиометрических количеств продуктов реакции:

$$\Delta H_r = \sum_i \left(\nu_i \Delta H_{c(\text{исх})}^\circ \right) - \sum_j \left(\nu_j \Delta H_{c(\text{прод})}^\circ \right);$$

3) энтальпии прямой и обратной реакций равны по абсолютной величине и противоположны по знаку:

$$\Delta H_r(\text{прямая}) = -\Delta H_r(\text{обратная}).$$

ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

При подготовке к занятию необходимо усвоить следующие основные понятия:

- 1) предмет химической термодинамики;
- 2) термодинамическая система; параметры состояния системы; классификация термодинамических систем; термодинамический процесс; функции состояния системы;
- 3) внутренняя энергия, формы передачи энергии;
- 4) первое начало (закон) термодинамики; энтальпия; стандартная энтальпия реакции;
- 5) термохимия; закон Гесса;
- 6) термохимические расчеты.

Для подготовки к занятию в качестве основного рекомендован учебник [1, с. 10—21]; дополнительно может быть использована литература: [2, с. 55—64, 66, 67]; [3, с. 163—169]; [4, с. 73—84]; [5, с. 6—21].