

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ – МСХА ИМЕНИ К. А. ТИМИРЯЗЕВА

# ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

---

## ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

*Под общей редакцией*  
профессора С. Л. Белопухова

Допущено

Учебно–методическим объединением вузов Российской Федерации  
по агрономическому образованию в качестве учебного пособия  
для подготовки бакалавров по направлениям  
35.03.03 «Агрохимия и агропочвоведение»,  
35.03.04 «Агрономия», 35.03.05 «Садоводство»



Электронные версии книг на сайте  
**[www.prospekt.org](http://www.prospekt.org)**



• ПРОСПЕКТ •

Москва  
2016

УДК 541.1(075.8)  
ББК 24.5я73  
Ф48

Электронные версии книг  
на сайте [www.prospekt.org](http://www.prospekt.org)

*Авторы:*

**Белопухов С. Л.** — кандидат химических наук, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, заведующий кафедрой физической и органической химии Российского государственного аграрного университета — МСХА имени К. А. Тимирязева, заслуженный изобретатель Российской Федерации, лауреат премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники;

**Немировская И. Б.** — кандидат химических наук, доцент кафедры физической и органической химии Российского государственного аграрного университета — МСХА имени К. А. Тимирязева;

**Старых С. Э.** — кандидат биологических наук, доцент кафедры физической и органической химии Российского государственного аграрного университета — МСХА имени К. А. Тимирязева;

**Семко В. Т.** — кандидат технических наук, доцент кафедры физической и органической химии Российского государственного аграрного университета — МСХА имени К. А. Тимирязева;

**Шнее Т. В.** — кандидат биологических наук, доцент кафедры физической и органической химии Российского государственного аграрного университета — МСХА имени К. А. Тимирязева.

*Под общей редакцией* кандидата химических наук, доктора сельскохозяйственных наук, профессора **С. Л. Белопухова**.

**Белопухов С. Л.**

Ф48      Физическая и коллоидная химия. Лабораторный практикум : учебное пособие / С. Л. Белопухов, И. Б. Немировская, С. Э. Старых, В. Т. Семко, Т. В. Шнее / под общ. ред. С. Л. Белопухова. — Москва : Проспект, 2016. — 240 с.

ISBN 978-5-392-19647-0

В учебном пособии изложены основы термохимии, химической кинетики, электрохимии, свойств растворов электролитов и буферных систем, потенциометрического титрования, электрической проводимости и ее использования для анализа растворов, химии коллоидных систем и высокомолекулярных соединений. В пособии для удобства студентов представлены правила работы в лабораторном практикуме, словарь основных терминов.

УДК 541.1(075.8)  
ББК 24.5я73

ISBN 978-5-392-19647-0

© Коллектив авторов, 2015  
© ООО «Проспект», 2015

# 1. Термохимия. Закон Гесса.

## Определение тепловых эффектов химических реакций, теплотворной способности кормов.

### Определение энтропии реакции

Область науки, изучающая отношение между теплотой и работой, получила название термодинамики. Термодинамика изучает законы превращения энергии, законы перехода одного вида энергии в другой. Превращения энергии подчиняются первому, второму и третьему началам (законам) термодинамики. Причем если первое начало формирует законы взаимного перехода, то второе и третье определяют направленность превращения энергии.

Первое начало термодинамики представляет собой всеобщий закон природы — *закон сохранения энергии*, открытый М. В. Ломоносовым в 1758 году. Затем он нашел свое развитие в трудах таких ученых, как Г. И. Гесс, Д. Джоуль, Р. Майер, Г. Гельмгольц. Наиболее общей формулировкой закона сохранения энергии является следующая:

*Общая сумма энергии материальной системы остается постоянной независимо от изменений, происходящих в ней.*

Математически этот закон выражается уравнением:

$$\Delta E = \text{const},$$

где  $E$  — энергия;  $\Delta$  — сумма; const (сокращенное constant) — постоянный, неизменный.

Из этого закона следует, что *энергия данной системы не исчезает и не появляется вновь, а только переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах*. Это и есть современная формулировка первого закона термодинамики.

Первое начало термодинамики устанавливает связь между количеством энергии, полученной или выделенной системой в каком-либо процессе в виде теплоты  $Q$ , количеством произведенной или полученной работы  $W$  и изменением внутренней энергии системы  $\Delta U$ :

$$\Delta U = W \pm Q.$$

Внутренняя энергия ( $U$ ) является полной энергией системы и представляет собой сумму потенциальной и кинетической энергий всех составляющих частей системы (молекул, атомов, ионов и пр.), за исключением потенциальной и кинетической энергии самой системы как материального тела. Данное уравнение является математическим выражением первого начала термодинамики.

Энергию системы в виде абсолютной величины нельзя определить. На практике проводят измерение величины изменения энергии.

Работа, которая выполняется системой, может быть:

- механической (например, по изменению внешнего объема),
- электрической (зарядка аккумулятора) или
- химической (синтез полипептида из аминокислот).

Энергия, теплота и работа измеряются в одних единицах.

**Единицы энергии, работы и теплоты.** Джоуль — единица энергии в системе СИ.

$$\begin{aligned}1 \text{ Дж} &= 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \\&= 1 \text{ Н} \cdot \text{м} \\&= 1 \text{ Вт} \cdot \text{с} \\&= 1 \text{ Кл} \cdot \text{В} \text{ (кулон} \cdot \text{ вольт)}\end{aligned}$$

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$$

$$\begin{aligned}1 \text{ ккал} &= 1000 \text{ кал} \\&= 4,184 \text{ кДж}\end{aligned}$$

#### Примеры

1. Работа, которую необходимо совершить для поднятия груза массой 1 кг на высоту 1 м, = 9,807 Дж.
2. Свободная энергия гидролиза 1 моля АТФ (трифосфат аденозина — один из компонентов аденилатной системы, которая играет важную роль в энергообмене клеток) при  $\text{pH} = 7$  составляет 52,2 кДж или 12,48 ккал.
3. Работа, которую необходимо совершить для повышения концентрации веществ в 1000 раз (например, от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  М), составляет 17,1 кДж или 4,09 ккал.
4. Энергия некоторых веществ: в 1 г вещества содержится:
  - углеводов — 17 кДж;
  - глюкозы — 15,7 кДж;
  - липидов — 39 кДж;
  - белков — 17 кДж.

Если процесс изохорный, т. е. если он совершается при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ), то работа не совершается, поскольку при  $V = \text{const}$   $\Delta V = 0$  и, следовательно:

$$W = -P \cdot \Delta V = 0.$$

Знак минус в этом уравнении указывает на то, что система работает против сил внешней среды. В этом случае:

$$\Delta U = Q_v,$$

где  $Q_v$  — количество энергии (Дж/моль или кал/моль), выделенной или поглощенной системой в виде теплоты в ходе процесса при постоянном объеме. Теплота процесса равна изменению внутренней энергии системы и зависит только от конечного и начального состояний системы, т. е.

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q_v.$$

В реальной жизни часто встречаются изобарные процессы, протекающие при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ), например, химические реакции, идущие при атмосферном давлении. Изменение внутренней энергии системы в этом случае будет равно

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q_p,$$

где  $Q_p$  — количество энергии (Дж/моль или кал/моль), выделенной или поглощенной системой в виде теплоты в ходе процесса при постоянном давлении. Поскольку в ходе процессов, идущих при  $P = \text{const}$ , объем системы изменяется, то работа в таких процессах будет равна величине

$$W = -P(V_2 - V_1).$$

Отсюда:

$$U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1).$$

В результате тепловой эффект процесса, протекающего при  $P = \text{const}$ , будет равен  $Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$ ;

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Величина  $(U + PV)$  обозначается буквой  $H$  и называется *энтальпией*. Энтальпия, так же как внутренняя энергия, является *функцией состояния*, т. е. изменение энтальпии ( $\Delta H = H_2 - H_1$ ) при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 при постоянном давлении не зависит от пути перехода, а зависит только от величин энтальпии в конечном (2) и начальном (1) состояниях. Таким образом, тепловой эффект процесса, идущего при постоянном давлении, будет равен:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Следует отметить, что физико-химический смысл функций «внутренняя энергия» и «энтальпия» одинаков. Термин «внутренняя энергия» используется для энергетической характеристики процессов, идущих при  $V = \text{const}$ , а «энтальпия» — для процессов, идущих при  $P = \text{const}$ . При этом для конденсированных систем  $\Delta H = \Delta U$ , для газов  $\Delta H \neq \Delta U$ .

Первое начало термодинамики дает только энергетическую оценку процессов, протекающих при постоянном объеме или постоянном давлении, но не дает никаких указаний о направлении процесса и предела, до которого изучаемый процесс может идти *самопроизвольно*. На эти

вопросы отвечает второе начало термодинамики посредством новой термодинамической функции, которая называется *энтропия* и обозначается латинской буквой  $S$ .

Наблюдения и опыт показывают, что процессы, происходящие в природе, идут в определенном направлении. Жидкость течет от высокого уровня к более низкому, вещество диффундирует из области большей концентрации к меньшей, теплота переходит от тела с более высокой температурой к телу с менее высокой и т. д. Все эти процессы происходят самопроизвольно. Второе начало термодинамики гласит:

*Каждая материальная система сама по себе стремится к состоянию термодинамического равновесия.*

Существует другая формулировка 2-го закона термодинамики: *энтропия вселенной всегда возрастает.*

Таким образом, второй закон термодинамики ограничивает превращение энергии в материальной системе. Клаузиус, подобно Ломоносову, так формулирует второе начало термодинамики: *теплота не может сама собой перейти от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому.*

В современной трактовке второе начало термодинамики звучит таким образом:

*Энергия самопроизвольно перемещается от системы с более высоким потенциалом к системе с более низким потенциалом энергии того же вида, до тех пор, пока не наступит термодинамическое равновесие.*

Изменение энтропии равно тепловому эффекту процесса, деленному на абсолютную температуру, при которой он происходит, и измеряется в Дж/мольК или кал/мольК.

Для обратимых изотермических реакций изменение энтропии равно

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T},$$

где  $Q_{\text{обр}}$  — часть общего количества энергии, выделенной системой в виде тепла.

Таким образом, если  $\Delta S = 0$ , то процесс обратимый. Данное уравнение является математическим выражением второго начала термодинамики для обратимых процессов, происходящих в изолированной системе.

Для необратимых химических процессов, протекающих в изолированной системе, второе начало термодинамики имеет следующий вид:

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{необр}}}{T}.$$

Таким образом, если в изолированной системе протекает самопроизвольный (необратимый) процесс, то  $\Delta S > 0$ .

Процессы, для которых

$$\Delta S < \frac{Q_{\text{необр}}}{T},$$

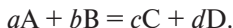
самопроизвольно осуществляться в изолированной системе при постоянной температуре не будут. Энтропия как критерий направленности самопроизвольных (необратимых) процессов может быть использована только для характеристики процессов в изолированных системах.

Физический смысл энтропии сводится к характеристике меры хаоса (беспорядка) в системе. Чем больше изменение энтропии в системе, тем меньше полезной работы может совершить данная система.

Изолированная система является идеальным случаем, т. е. такая система не взаимодействует с окружающей средой ни путем обмена энергией, ни путем обмена веществом. Реальные термодинамические системы являются либо закрытыми (могут обмениваться с окружающей средой энергией), либо открытыми (могут обмениваться с окружающей средой и энергией, и веществом). Для указания на направленность самопроизвольного процесса в таких системах используется другая термодинамическая функция — *свободная энергия Гиббса* ( $G$ ).

Термодинамическая функция  $G = H - TS$  называется свободной энергией Гиббса, или изобарно-изотермическим потенциалом, или полезной работой. Используется для характеристики системы с точки зрения совершения полезной работы, а также для указания на направленность самопроизвольных процессов, идущих при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ . В случае самопроизвольных (необратимых) процессов  $\Delta G < 0$ . Если в результате процесса  $\Delta G$  увеличивается ( $\Delta G > 0$ ), то такой процесс идет самопроизвольно в обратном направлении. В обратимых процессах в момент достижения равновесия  $\Delta G = 0$ .

*Термохимия* — это раздел термодинамики, в котором изучаются химические реакции с точки зрения их тепловых эффектов. Рассмотрим закрытую термодинамическую систему, в которой происходит химическая реакция



В начальном состоянии такая система имеет запас внутренней энергии  $U_1$ , ( $a$ ) молей реагента А и ( $b$ ) молей реагента В. В конечном состоянии, т. е. после прохождения реакции, система будет иметь запас внутренней энергии  $U_2$ , ( $c$ ) молей продукта С и ( $d$ ) молей продукта D. *Тепловым эффектом реакции будет называться количество энергии, которая выделяется либо поглощается в форме тепла при взаимодействии реагентов А и В с образованием продуктов С и D с учетом стехиометрических коэффициентов реакции.* В зависимости от условий, в которых будет протекать химическая реакция (либо  $V = \text{const}$ , либо  $P = \text{const}$ ), тепловым эффектом реакции будет либо  $Q_v = \Delta U$ , либо  $Q_p = \Delta H$ .

Чтобы сравнить между собой тепловые эффекты разных реакций, необходимо указать точные условия, при которых они протекают. В термодинамике и термохимии за стандартные условия приняты  $P = 1$  атм и  $T = 298$  °К, при этом вещество в этих условиях должно находиться в наиболее устойчивом агрегатном состоянии. Для реакций, проходящих в стандартных условиях, изменение энтальпии обозначается символом  $\Delta H_{298\text{K}}^0$ .

Для реакций, протекающих в газовой фазе, было установлено соотношение между  $Q_p$  и  $Q_v$ :

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT.$$

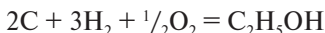
Это соотношение устанавливает связь между теплотой реакции при постоянном давлении ( $Q_p$  или  $\Delta H$ ) и теплотой реакции при постоянном объеме ( $Q_v$  или  $\Delta U$ ), являясь *следствием из закона Джоуля*. В данном уравнении  $\Delta n$  — разность между числом молей образовавшихся газообразных продуктов и числом молей газообразных реагентов:

$$\Delta n = n_{\text{газовых продуктов}} - n_{\text{газовых реагентов}}^*$$

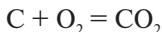
Для реакций в конденсированных фазах (твердых и жидких), объем которых в ходе реакции практически не изменяется, т. е.  $\Delta n = 0$ ,  $\Delta H$  практически не отличается от  $\Delta U$ . В этих случаях справедливы равенства

$$Q_p = Q_v \quad \text{и} \quad \Delta H = \Delta U.$$

Реакции, в результате которых вещество получается из химических элементов (простых веществ), называются *реакциями образования*. Изменение энтальпии в ходе таких реакций называется *энтальпией образования* данного соединения. Не все реакции образования можно реализовать практически. Например, реакция



теоретически является реакцией образования, но практически самопроизвольно не идет. Реакция



тоже является реакцией образования, но, в отличие от первой, она достаточно легко может быть проведена практически.

*Стандартной энтальпией образования химического соединения называется изменение энтальпии в ходе реакции образования 1 моля данного соединения из элементов в стандартных условиях и обозначается символом  $\Delta H_f^0$ .*

В ходе реакций образования тепловой эффект представляет собой именно стандартную энтальпию образования соединений, потому что стандартная энтальпия образования самих химических элементов (или простых веществ) принята равной нулю ( $\Delta H_{f(\text{элементов})}^0 = 0$ ).



Знание стандартных энтальпий образования позволяет рассчитать тепловой эффект любой химической реакции ( $Q_p = \Delta H$ ), не прибегая к экспериментальным измерениям. Из химических элементов можно (а) получить непосредственно продукты. Соответствующее изменение энтальпии этой реакции будет равно  $\Delta H_f^0$  (продукты). Из элементов можно (б) получить реагенты. Эта реакция сопровождается изменением энтальпии  $\Delta H_f^0$  (реагентов). Наконец, (в) из реагентов можно получить продукты. Изменение энтальпии в ходе этой реакции будет равно  $\Delta H$ . Если эти три процесса проходили в стандартных условиях, то термодинамический баланс этих реакций будет равен:

$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = \Sigma \Delta H_{f,298\text{K}}^0 (\text{продукты}) - \Sigma \Delta H_{f,298\text{K}}^0 (\text{реагенты}).$$

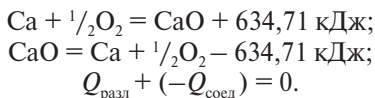
Таким образом, стандартная энтальпия химической реакции равна разности сумм стандартных энтальпий образования всех продуктов и всех реагентов. *Так записывается математически закон Гесса.*

Если из данных исходных реагентов можно различными путями получить одни и те же конечные продукты, то, независимо от путей получения продуктов, т. е. от вида и количества промежуточных реакций, суммарный тепловой эффект для всех путей будет одним и тем же. Иначе говоря, *тепловой эффект химической реакции не зависит от пути перехода «реагенты—продукты», т. е. от промежуточных реакций, а зависит только от вида и состояния продуктов и реагентов.* Это положение было постулировано русским ученым Г. И. Гессом в 1840 году и известно как *закон Гесса*, являющийся основным законом термохимии.

#### Следствия из закона Гесса:

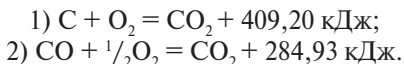
1. **Закон Лавуазье-Лапласа.** *Тепловой эффект реакции разложения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту реакции соединения.*

Пример:

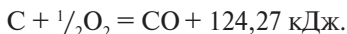


2. *Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разница между тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.*

Пример:



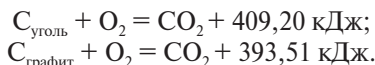
Вычитая из уравнения (1) уравнение (2), можно вычислить тепловой эффект реакции сжигания углерода до окиси углерода:



Таким образом, можно определять тепловые эффекты таких реакций, которые или нереализуемы, или не могут быть проведены чисто и до конца.

3. *Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разница между тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.*

Пример:



Таким образом, можно рассчитать тепловой эффект перехода от угля к графиту, который будет равен  $409,00 - 393,51 = 15,69$  кДж/моль.

Энтропия, в отличие от многих других термодинамических функций, имеет точку отсчета. Эта точка отсчета задается 3-м законом термодинамики, который еще называют постулатом Планка: при абсолютном нуле ( $T = 0^\circ \text{K}$ ) все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

При стремлении температуры к абсолютному нулю не только энтропия стремится к нулю, но и ее производные по всем термодинамическим параметрам. Это означает, что вблизи абсолютного нуля все термодинамические процессы протекают без изменения энтропии.

### Биологическое значение

Живые организмы не являются исключением из законов природы. Любой организм, растительный и животный, находится в постоянном обмене энергией и веществом с окружающей средой. Он поглощает разнообразные вещества в виде пищи, ассимилирует и трансформирует их в составные части своего тела, разрушает их в процессе диссимиляции и удаляет их в качестве отработанных продуктов во внешнюю среду. Многочисленными экспериментами была установлена подчиненность этих процессов закону сохранения материи и энергии.

Приведем для иллюстрации опыты Биддера и Шмидта над взрослой кошкой, находящейся в состоянии пищевого равновесия (табл. 1, данные приведены в г/1кг веса животного в сутки).

Сравнение потребляемых и выделяемых веществ свидетельствует о глубоких превращениях пищи в организме. Эти превращения связаны с производством энергии, возникающей в процессе распада пищевых веществ и необходимой организму для производства работы (мышечное сокращение), для синтеза и ассимиляции, для выработки тепла.

Живые организмы также подчинены законам термохимии, в частности закону Гесса. Этот закон имеет огромное значение для физиологии и биохимии. Действительно, окисление пищевых продуктов в организме