

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»
(РХТУ им. Д.И. Менделеева)

**Методические указания для учителей химии
для подготовки к практическому этапу
Московского конкурса межпредметных навыков и
знаний «Интеллектуальный мегаполис. Потенциал»
в номинации «Академический класс»
по физико-химическому направлению**

Москва, 2022

В предлагаемом методическом пособии кратко представлены основные разделы термодинамики, освоение которых поможет учащимся профильных академических классов качественно подготовиться к сдаче практической части Конкурса. В пособии рассматриваются следующие разделы: «Основы химической термодинамики», «Обобщённый план конкурсных материалов для проведения практического этапа Конкурса «Интеллектуальный мегаполис. Потенциал», «Демонстрационный вариант практического этапа Конкурса», «Рекомендации по выполнению задания», «Критерии оценивания».

В конце пособия представлен список используемой и рекомендуемой литературы для подготовки к практическому этапу конкурса.

Настоящее методическое пособие рекомендовано, в первую очередь, учителям профильных химических классов для базовой подготовки учащихся к сдаче Конкурса. Пособие будет полезно также и самим учащимся для повторения и закрепления пройденного материала.

Введение

Практический этап Конкурса проводится в очной форме на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева. При выполнении работы обеспечивается строгое соблюдение порядка организации и проведения Конкурса. На выполнение заданий практического этапа Конкурса отводится 90 минут.

Задания практического этапа Конкурса разработаны преподавателями кафедры физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Индивидуальный вариант участника выдается во время проведения практического этапа Конкурса из базы конкурсных заданий.

Индивидуальный вариант участника включает шесть заданий, базирующихся на содержании элективного курса «Практикум по физической химии».

Задание считается выполненным, если ответ участника совпал с эталоном. Каждое задание оценивается от 0 до 10 баллов. Максимальный балл за выполнение заданий 60 баллов. Для получения максимального балла на практическом этапе необходимо правильно выполнить все шесть заданий.

Химическая термодинамика

Термодинамика - наука о взаимопревращениях различных видов энергии и передачи её от одного тела другому.

Термодинамическая система - тело или группа тел, находящихся в энергетическом и/или материальном взаимодействии между собой и мысленно обособленных от окружающей среды реальной или воображаемой границей.

Термодинамическая система, не содержащая внутренних поверхностей раздела, называется гомогенной. В противном случае система называется гетерогенной, а части составляющие такую систему фазами. В каждой точке фазы наблюдаются одинаковые свойства.

Термодинамические системы:

- открытая система - термодинамическая система, в которой возможен обмен с окружающей средой массой и энергией;

- закрытая система - термодинамическая система, в которой возможен обмен с окружающей средой энергией, но невозможен обмен массой;

- изолированная система - термодинамическая система, в которой невозможен обмен с окружающей средой ни массой, ни энергией.

Также термодинамические системы можно разделить на системы постоянного и переменного состава.

Термодинамический процесс.

Термодинамическим процессом называется любое изменение состояния системы, связанное с изменением хотя бы одного её термодинамического параметра.

Равновесный процесс - гипотетический процесс, в котором в каждый момент времени система находится в равновесии.

Обратимый процесс - процесс, не оставляющий изменений ни в системе, ни в окружающей среде при проведении его в прямом и обратном направлениях с возвратом в исходное состояние.

Самопроизвольный процесс - процесс проходящий без затрат энергии из окружающей среды.

Функции системы

Экстенсивные функции - функции, зависящие от массы системы.

Интенсивные функции - функции, не зависящие от массы системы.

Экстенсивную функцию можно преобразовать в интенсивную путём деления на массу или на количество вещества):

$$\frac{C}{g} = c \text{ — удельная теплоёмкость}$$

Функции состояния - эти функции определяются исключительно состоянием системы.

Функции состояния имеют полный дифференциал. Их изменение в процессе зависит только от начального и конечного состояний, но не зависит

от пути процесса.

Функции пути (функции процесса) - определяются не только исходным и конечным состояниями системы но и путём перехода между ними в ходе процесса.

Передача энергии

Работа (W) - взаимодействие между системой и средой, единственным результатом которого является или могло бы являться поднятие груза либо в системе, либо в окружающей среде.

Теплота (Q) - форма передачи энергии между системой и окружающей средой путём совокупности микрофизических процессов (обмен энергией при столкновении частиц или при поглощении квантов).

В общем случае работа и теплота - функции процесса.

Внутренняя энергия и энтальпия

Внутренняя энергия (U) - совокупность всех видов энергии системы за исключением кинетической и потенциальной энергий всей системы в целом.

Энтальпия (H) - сумма внутренней энергии и произведения давления и объёма

$$H = U + PV$$

Внутренняя энергия и энтальпия – экстенсивные функции состояния.

Теплоёмкость

$$\text{Средняя теплоёмкость: } C = \frac{Q}{\Delta T};$$

$$\text{Истинная теплоёмкость: } C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T}$$

Поскольку общая теплоёмкость тела является функцией экстенсивной, принято рассматривать молярную теплоёмкость $c_{\text{молярн.}}$ – теплоёмкость 1 моля вещества или удельную теплоёмкость $c_{\text{уд.}}$ – теплоёмкость 1 кг вещества:

$$C_{\text{тела}} = n c_{\text{молярн.}} = g c_{\text{уд.}}$$

Поскольку теплоёмкость в общем виде является функцией процесса, принято рассматривать изохорную (при постоянном объёме) и изобарную (при постоянном давлении) теплоёмкости:

$$V = \text{const} = > Q_V = \Delta U_V; \delta Q_V = dU_V \Rightarrow c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$P = \text{const} = > Q_P = \Delta H_P; \delta Q_P = dH_P \Rightarrow c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$c_P \neq c_V$$

Термохимия

Термохимия - раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции и другие физикохимические процессы.

Закон Гесса: если процесс протекает термодинамически необратимо при

постоянном давлении или постоянном объёме без выполнения полезной работы, а полученные продукты имеют ту же температуру, что и исходные вещества, то количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при этом, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода и числа промежуточных стадий. Это количество теплоты и называется тепловым эффектом процесса.

$$Q_{P,T} = \Delta_{\text{х.р.}} H_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{T,P, \text{прод.}} - \sum_j \nu_j H_{T,P, \text{и.в.}}$$

$$Q_{V,T} = \Delta_{\text{х.р.}} U_{T,V} = \sum_i \nu_i U_{T,V, \text{прод.}} - \sum_j \nu_j U_{T,V, \text{и.в.}}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{х.р.}} H_{T,P} &= \Delta_{\text{х.р.}} (U + PV) = \Delta_{\text{х.р.}} U_{T,V} + \Delta(PV) = \Delta_{\text{х.р.}} U_{T,V} + \Delta(\nu RT) \\ &= \Delta_{\text{х.р.}} U_{T,V} + RT\Delta\nu \end{aligned}$$

Суммарный тепловой эффект замкнутого цикла химических превращений равен 0:

$$\oint d\Delta_{\text{х.р.}} H = 0$$

$$\begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ A \rightarrow B & \rightarrow C & \rightarrow A \end{array}$$

$$\Delta_{\text{х.р.}} H_{\Sigma} = \Delta_{\text{х.р.}} H_1 + \Delta_{\text{х.р.}} H_2 + \Delta_{\text{х.р.}} H_3 = 0$$

Тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту прямой реакции взятому с обратным знаком:

$$\Delta_{\text{х.р.}} H_{\text{прям.}} = -\Delta_{\text{х.р.}} H_{\text{обр.}}$$

**Обобщённый план
конкурсных материалов для проведения практического этапа
Конкурса «Интеллектуальный мегаполис. Потенциал»**

| № задания | Уровень сложности | Темы элективного курса | Контролируемые требования к проверяемым умениям | Балл |
|---------------------|--------------------------|-------------------------------|---|-------------|
| 1 | базовый | Химическая термодинамика | - умение искать и находить обобщенные способы решения задач | 10 |
| 2 | повышенный | Химическая термодинамика | - умение устанавливать взаимосвязи между фактами и теорией | 10 |
| 3 | повышенный | Химическая термодинамика | - умение прогнозировать возможность и предел протекания химических процессов на основе термодинамических характеристик веществ | 10 |
| 4 | повышенный | Химическая термодинамика | - умение интерпретировать данные о тепловом эффекте, полученные в результате проведения физико-химического эксперимента | 10 |
| 5 | повышенный | Химическая термодинамика | - умение интерпретировать данные о тепловом эффекте, полученные в результате проведения физико-химического эксперимента | 10 |
| 6 | повышенный | Химическая термодинамика | - умение самостоятельно планировать и проводить физико-химические эксперименты с соблюдением правил безопасной работы с веществами и лабораторным оборудованием | 10 |
| Сумма баллов | | | | 60 |

**Демонстрационный вариант
конкурсных заданий практического этапа
Конкурса «Интеллектуальный мегаполис. Потенциал»**

Определение энтальпий химических реакций проводится в простейшем калориметре, схема которого приведена на рис. 1:

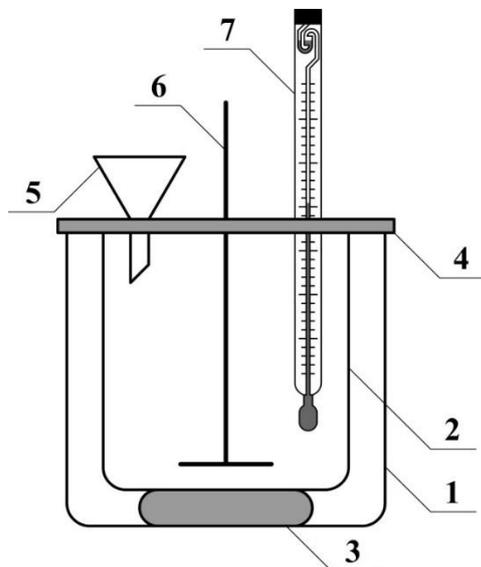


Рис. 1. Упрощенный калориметр

Упрощенный калориметр, состоит из двух стаканов: наружного **1** вместимостью 500 мл и внутреннего реакционного **2** вместимостью 250 мл. Внутренний стакан помещается на подставку **3** из органического стекла или пробки. Сверху реакционный стакан закрывается крышкой **4** с тремя отверстиями: для воронки **5**, проволочной мешалки **6** и термометра **7** с ценой деления 0,1 °С.

Количество теплоты Q , выделяющейся или поглощающейся в калориметре, равно взятому с обратным знаком изменению энтальпии в ходе процесса и определяется по формуле:

$$Q = -\Delta H^0 = c_w \Delta t$$

где ΔH^0 – стандартная энтальпия процесса, исследуемого в калориметрическом опыте, Δt – изменение температуры в ходе процесса, c_w – суммарная теплоёмкость системы, состоящая из теплоемкости калориметрического сосуда, калориметрической жидкости и вещества. Если энтальпия в калориметре в ходе процесса снижается ($\Delta t > 0$), процесс называется экзотермическим, если энтальпия повышается ($\Delta t < 0$) – эндотермическим. При работе с разбавленными водными растворами в качестве теплоёмкости раствора можно использовать теплоёмкость чистой воды (удельная теплоёмкость 4,184 Дж/(г*К), мольная теплоёмкость 75,37 Дж/(моль*К)).

Для расчета энтальпий реакций, отнесенных к 1 моль реагента или продукта, необходимо количество теплоты разделить на соответствующее количество участвующего в реакции вещества.

Все работы по определению энтальпии химических процессов следует проводить в одинаковой последовательности. Поместить в реакционный сосуд измеренный мерным цилиндром объем воды или раствора и дождаться выравнивания температуры калориметра и окружающей среды, для чего, выждав предварительно 3–5 мин, записывать показания термометра в течение 5 мин с интервалом в 30 сек. Убедившись, что температура практически не изменяется, принять ее за начальную.

Затем внести через сухую воронку взвешенное на химико-технических весах или измеренное количество реагирующего вещества, и непрерывно, перемешивая раствор мешалкой, измерять температуру через 30 с до плавного изменения температуры или ее постоянства (обычно 3–4 мин). После этого продолжать измерения через 1 мин в течение еще 3 мин. Результаты наблюдений записывать в таблицу:

Для определения изменения температуры в калориметрическом опыте (Δt), неискаженного теплообменом с окружающей средой использовать следующую методику:

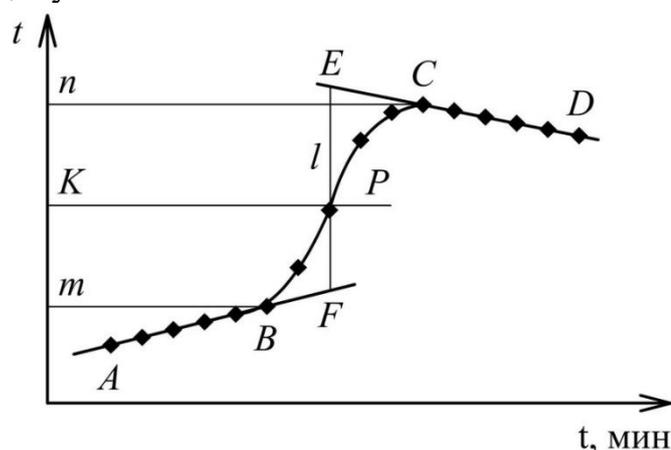


Рис. 2. Определение изменения температуры Δt в ходе калориметрического опыта

1. Зависимость температуры от времени в ходе калориметрического опыта в его начальном и конечном периодах хорошо описывается прямыми линиями. Провести эти линии в виде отрезков АВ (начальный период) и CD (конечный период). Для дальнейших построений провести продолжения отрезка АВ вправо и отрезка CD влево.
2. Провести линию КР при температуре средней между m (температура окончания начального периода в точке В) и n (температура начала конечного периода в точке С).
3. Через точку пересечения линии КР и кривой калориметрического опыта провести линию параллельную оси ординат до пересечения с продолжениями отрезков АВ (точка F) и CD (точка E). Отрезок EF в единицах оси ординат равен изменению температуры в калориметрическом опыте (Δt).

Задание: *определить энтальпию гидратации соли калориметрическим методом*

Используемые реактивы: пентагидрат сульфата меди, безводный сульфат меди, вода дистиллированная.

Используемое оборудование: Термометр с ценой деления не более $0,1^{\circ}\text{C}$ – 1 шт., аналитические весы – 1 шт., химический стакан (объем 100 мл) – 2 шт., мерный цилиндр (объем 50 мл) – 1 шт., стеклянная палочка – 1 шт., секундомер.

Использованная справочная литература: Краткий справочник физико-химических величин под ред. А.А. Равделя; Справочник химика т.1 под ред. Б.П. Никольского

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЗАДАНИЯ

Определение теплоты гидратации соли основано на определении теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата в дистиллированной воде. Навеска безводной соли и кристаллогидрата должны содержать одно и то же количество соли (в молях).

1. Методика определения: В химический стакан налить 50 мл дистиллированной воды и поместить в калориметр. Измерять температуру в калориметре каждые 30 секунд в течение 5 минут с помощью установленного термометра. Внести навеску сульфата меди массой 0,89 г в химический стакан и активно перемешать стеклянной палочкой, продолжая измерять температуру каждые 30 секунд в течение 10 минут. Повторить опыт с пентагидратом сульфата меди (массу навески необходимо рассчитать исходя из условия равенства количества молей CuSO_4 в обоих экспериментах).

2. Расчет результатов анализа:

Теплоту исследуемого процесса в пересчёте на 1 моль растворяемого вещества определяют следующим образом:

$$\Delta H^0 = -c_w \Delta \frac{t * g}{M}$$

где g – масса навески растворяемого вещества, M – молярная масса растворяемого вещества.

Расчет теплоты гидратации соли ведется по формуле:

$$\Delta H_{\text{гидр.соли}}^0 = \Delta H_{\text{раств.безв.соли}}^0 - \Delta H_{\text{раств.кр-т}}^0$$

где $\Delta H_{\text{гидр.соли}}^0$ – теплота гидратации соли, $\Delta H_{\text{раств.безв.соли}}^0$ – теплота растворения безводной соли, $\Delta H_{\text{раств.кр-т}}^0$ – теплота растворения кристаллогидрата.

Расчёт погрешности проводят по формуле:

$$\delta = \left| \frac{\Delta H_{\text{гидр.соли}}^0 - \Delta H_{\text{гидр.соли,теор.}}^0}{\Delta H_{\text{гидр.соли,теор.}}^0} \right| \cdot 100\%$$

, где $\Delta H_{\text{гидр.соли,теор.}}^0$ – теоретическое значение теплоты гидратации соли, рассчитываемое по формуле:

$$\Delta H_{\text{гидр.соли,теор.}}^0 = \Delta_f H_{\text{кр-т}}^0 - \Delta_f H_{\text{безв.соли}}^0 - n \Delta_f H_{\text{воды}}^0$$

, где $\Delta_f H_{\text{кр-т}}^0$ – теплота образования 1 моль кристаллогидрата из простых веществ, $\Delta_f H_{\text{безв.соли}}^0$ – теплота образования 1 моль безводной соли из простых веществ, $\Delta_f H_{\text{воды}}^0$ – теплота образования 1 моль жидкой воды из простых веществ, n – количество молей воды, содержащихся в 1 моле кристаллогидрата. Теплоты образования кристаллогидрата, безводной соли и воды представлены в табл. 44 (стр. 72) [Краткий справочник физико-химических величин под ред. А.А. Равделя] и в табл. Термодинамические свойства простых веществ и неорганических соединений (стр. 774) [Справочник химика т.1 под ред. Б.П. Никольского].

3. Результаты расчета приводят в протоколе выполнения работы.

Критерии оценивания

| Этап | Критерии оценивания | Макс. балл |
|---|--|------------|
| 1. Расчет навески кристаллогидрата | Правильный расчет | 10 |
| | Ошибки в расчете | 5 |
| | Отсутствует расчет | 0 |
| 2. Построение температурной кривой растворения безводной соли и кристаллогидрата и определение изменения температуры | Кривые построены верно и правильно определены изменения температуры | 10 |
| | Кривые построены верно, но неправильно определены изменения температуры | 7 |
| | Кривые построены не верно | 5 |
| | Отсутствует кривые и определение разности температур | 0 |
| 3. Расчет теоретического значения теплоты гидратации соли | Правильный расчет | 10 |
| | Ошибки в расчете | 5 |
| | Отсутствует расчет | 0 |
| 4. Расчет практического значения теплоты гидратации соли | Правильный расчет | 10 |
| | Ошибки в расчете | 5 |
| | Отсутствует расчет | 0 |
| 5. Запись термохимических уравнений реакций растворения безводной соли, растворения кристаллогидрата, гидратации соли и обоснование правильности формулы для расчета энтальпии гидратации через | Правильно записанная термохимическая реакция растворения безводной соли | 2 |
| | Правильно записанная термохимическая реакция растворения кристаллогидрата | 2 |
| | Правильно записанная термохимическая реакция гидратации | 2 |
| | Верное обоснование правильности формулы для расчета энтальпии гидратации через энтальпии растворения | 4 |

| | | |
|---|-----------------|----|
| энтальпии растворения | | |
| 6. Точность проведенного эксперимента | Ошибка менее 5% | 10 |
| | 5-10% | 8 |
| | 10-15% | 6 |
| | 15-20% | 4 |
| | 20-25% | 3 |
| | 25-30% | 2 |
| | Более 30% | 0 |

Максимальный балл, который может получить участник за практическую часть – 60 баллов.

Список используемой и рекомендуемой литературы

1. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия для бакалавров. Тула: Аквариус, 2014. 660 с.
2. Краткий справочник физико-химических величин / Ред. А.А. Равдель, Ред. А.М. Пономарева. - 9-е изд. - СПб.: Специальная литература, 1999. - 232 с.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2009. 479 с.