МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ПГУ)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

***Методические указания к практическим занятиям и лабораторному практикуму для студентов медицинского факультета, обучающихся по специальности*: «Фармация»**

Составители:
Ю. П. Перелыгин
С. Ю. Киреев

Пенза
Издательство ПГУ
2015

УДК 541.1 (076.5)
Ф50

Р е ц е н з е н т :
доктор медицинских наук, профессор,
заведующий кафедрой общей и клинической фармакологии
Медицинского института
Пензенского государственного университета
И. Я. Моисеева

Физическая химия: методические указания к лабораторному
Ф50 практикуму для студентов медицинского факультета, обучающихся по специальности – Фармация / сост.: Ю. П. Перелыгин, С. Ю. Киреев. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2015. – 113 с.

Приведено описание практических занятий и лабораторных работ по основным разделам физической химии курса «Физическая и коллоидная химия». Каждая работа предваряется необходимым теоретическим введением, методикой и примерами обработки и анализа экспериментальных данных. К практическим занятиям прилагаются задачи, как разобранные, так и для самостоятельного решения.

Работа подготовлена на кафедре «Химия» Пензенского государственного университета по курсу «Физическая и коллоидная химия» для студентов, обучающихся по специальности «Фармация».

УДК 541.1 (076.5)

© ГОУ ВПО «Пензенский государственный университет», 2015

Медик без довольного познания химии
совершенен быть не может
М. В. Ломоносов

ВВЕДЕНИЕ

Правила работы студентов в химической лаборатории, порядок работы и оформление отчета

Лабораторные работы по физической химии проводят в специально оборудованной химической лаборатории. Выполнение работ связано с использованием оборудования, химической посуды и реактивов, способных нанести травмы при неумелом обращении. Поэтому от студентов требуется работать аккуратно и внимательно, строго соблюдать правила техники безопасности. При работе в химической лаборатории необходимо придерживаться следующих правил:

1) предварительно повторить теоретический материал соответствующей темы по учебнику и конспекту лекций и ознакомиться с содержанием лабораторной работы;

2) проверить наличие на лабораторном столе необходимого оборудования и реактивов для данной работы или опыта;

3) уяснить и точно соблюдать последовательность операций, указанных в руководстве;

4) соблюдать все меры предосторожности, указанные в инструкции или сообщенные преподавателем устно;

5) внимательно следить за ходом опыта; в случае неудачной постановки опыта, прежде чем его повторить, следует установить причину; в сомнительных случаях обращаться к преподавателю;

6) все записи наблюдений делать сразу же после окончания опыта в лабораторном журнале;

7) после окончания работы вымыть использованную посуду и привести в порядок рабочее место.

Отчет о выполнении лабораторной работы должен содержать следующие сведения:

– номер работы и ее название;
– дату выполнения работы;
– цель работы;
– номер и название опыта;
– рисунки и схемы используемых приборов;

– наблюдения;
– уравнения протекающих реакций;
– расчеты, таблицы, графики;
– выводы.

Отчет о проведенной работе проверяет и подписывает преподаватель.

Реактивы и обращение с ними

При пользовании реактивами необходимо соблюдать следующие правила:

1. Растворы и твердые вещества для проведения опытов необходимо брать в таком количестве и такой концентрации, как это указано в инструкции. Если нет указаний о дозировке реактивов для данного опыта, то брать их надо в возможно меньшем количестве.

2. Все склянки с растворами и сухими веществами держать закрытыми, открывать их только во время употребления.

3. Не путать пробки от склянок, а также пипетки для взятия реактивов.

4. При пользовании пипетками следить за тем, чтобы кончик пипетки не касался внутренних стенок пробирки. В случае загрязнения пипетки промыть ее дистиллированной водой.

5. Излишек реактива не высыпать и не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.

6. После употребления реактива склянку ставить на место.

7. Просыпанные и пролитые реактивы необходимо сразу убрать, а стол вымыть.

8. Нельзя пробовать вещества на вкус. Все реактивы в той или иной степени ядовиты.

9. Остатки солей серебра, а также концентрированных кислот и щелочей выливать в специальные емкости, находящиеся в вытяжных шкафах.

Техника безопасности при работе в химической лаборатории

1. Лабораторный стол содержать в чистоте и порядке, не загромождать лишними предметами, в том числе портфелями и сумками.

2. Пользоваться только чистой химической посудой; не проводить опыты в загрязненной посуде.

3. Аккуратно обращаться со стеклянной химической посудой. Остатки разбитой посуды убирать с помощью совка и щетки.

4. Все работы, связанные с выделением ядовитых, летучих и неприятнопахнущих веществ, проводить в вытяжном шкафу.

5. Не выполнять дополнительных опытов без разрешения преподавателя.

6. При определении запаха веществ отверстие сосуда держать на расстоянии 25–30 см от лица, направляя к себе струю газа движениями ладони.

7. При наливании реактивов не наклоняться над сосудом во избежание попадания брызг или частиц на лицо или одежду.

8. При разбавлении кислот их приливать в воду, а не наоборот.

9. При нагревании пробирки не держать ее отверстием к себе или в сторону находящихся рядом людей.

10. Запрещается принимать пищу в химической лаборатории, пить воду из лабораторной посуды, курить.

11. По окончании работы выключить из сети все электроприборы и убрать рабочее место.

12. Обо всех несчастных случаях немедленно сообщать преподавателю или лаборанту.

Первая помощь при несчастных случаях в химической лаборатории

В химических лабораториях наиболее часты **ранения при порезах стеклом**. В этом случае надо внимательно осмотреть рану и удалить остатки стекла ватой, смоченной спиртом или раствором перманганата калия, очистить поверхность вокруг раны от грязи и крови. Обработать края раны йодной настойкой. Если кровь продолжает сочиться, применить кровоостанавливающее средство – раствор пероксида водорода. Наложить на рану стерильную салфетку и плотно забинтовать бинтом.

Термические ожоги. При небольших ожогах горячими предметами пораженный участок обработать растворами перманганата калия или 96 % этилового спирта, делая примочки в течение 2–3 мин. Затем смазать обожженное место глицерином или мазью от ожогов. При сильных ожогах на пораженный участок наложить нетугую сухую повязку из стерильного бинта и пострадавшего немедленно доставить к врачу.

Ожоги концентрированными кислотами. При попадании концентрированных кислот на руки и лицо пораженный участок немедленно промыть в течение 10–15 мин струей водопроводной воды, а затем приложить ватный тампон, смоченный 2 % раствором гидрокарбоната натрия (питьевой соды). При ожогах полости рта кислотами после промывки проточной водой необходимо несколько раз прополоскать рот раствором гидрокарбоната натрия. При попадании капель кислоты в глаза промыть в течение 10–15 мин струей водопроводной воды, а затем 2 % раствором гидрокарбоната

натрия. После оказания помощи пострадавшего направить на консультацию в медицинское учреждение.

Ожоги концентрированными щелочами. При попадании растворов щелочей на кожу пораженный участок немедленно промыть в течение 10–15 мин струей водопроводной воды, а затем сделать примочку 2 % раствором уксусной кислоты. При ожогах полости рта после промывки водой следует прополоскать рот раствором уксусной кислоты. При поражении глаз щелочами необходимо в течение 15–20 мин промывать их из фонтанчика проточной водой, а затем ополоснуть 2 % раствором борной кислоты.

Практическое занятие 1.
Основы химической термодинамики
1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика - наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию. Химическая термодинамика - раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах.

Объект изучения термодинамики - термодинамические ***системы***, т.е. макроскопические объекты, отделенные от окружающего пространства реальной или мысленной поверхностью. Системы бывают:

- *открытые*, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;
- *закрытые*, в которых существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом;
- *изолированные*, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Состояние системы описывается с помощью термодинамических ***функций***, которые зависят от параметров. Различают:

- *функции состояния*, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено;
- *функции перехода*, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы.

Примеры функций состояния: энергия U, энтальпия H, энергия Гельмгольца F, энергия Гиббса G, энтропия S. Термодинамические параметры объем V, давление p, температуру T также можно считать функциями состояния, т.к. они однозначно характеризуют состояние системы. Примеры функций перехода: теплота Q и работа A.

Параметры системы могут зависеть или не зависеть от времени. В зависимости от этого различают следующие ***состояния*** термодинамических систем:

- *стационарное*, когда параметры системы не зависят от времени, но в системе есть потоки (например, массы или энергии);
- *равновесное*, когда параметры системы не зависят от времени и нет потоков;
- *неравновесное*, когда параметры системы зависят от времени.

Если хотя бы один из параметров системы меняется со временем, то говорят, что в системе происходит ***процесс***. Процессы бывают:

- *обратимые*, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить по одному и тому же пути, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений;
- *квазистатические*, или *равновесные*, которые происходят под действием бесконечно малой разности обобщенных сил;
- *необратимые*, или *неравновесные*, когда параметры меняются с конечной скоростью.

Первое исходное положение, или основной постулат термодинамики: Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

Переход системы в равновесное состояние называют *релаксацией*. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации. В классической равновесной термодинамике *вообще нет времени*. Термодинамика позволяет установить только возможность протекания процессов, но не может определить скорость этих процессов.

Второе исходное положение, или нулевой закон термодинамики описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия:

Если система А находится в тепловом равновесии с системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии.

Это свойство говорит о существовании особого интенсивного параметра, характеризующего состояние теплового равновесия. Этот параметр назы-

вают *температурой*. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. Таким образом, нулевой закон - это постулат о существовании температуры.

Простейшее уравнение состояния описывает систему невзаимодействующих частиц точечного размера - идеальный газ:

$$PV = nRT\ , \quad (1.3)$$

где n - количество вещества (в молях), R - универсальная газовая постоянная: R = 8.314 Дж/(моль· К) = 1.987 кал/(моль· К) = 0.0821 л· атм/(моль· К).

Для описания реальных газов, в которых частицы имеют конечные размеры и взаимодействуют друг с другом, используют более сложные уравнения состояния:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \text{ (уравнение Ван-дер-Ваальса)}$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \text{ (уравнение Бертло)}$$

$$p = \frac{RT}{V-b}\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) \text{ (I уравнение Дитеричи)}$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^{\frac{5}{3}}} \text{ (II уравнение Дитеричи)}$$

Все эти уравнения записаны для одного моля газа; величины a и b - индивидуальные постоянные газов.

ПРИМЕРЫ

Пример 1-1. Докажите, что при больших объемах уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение идеального газа.

Решение. Уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\ .$$

При больших объемах вторым слагаемым в правой части можно пренебречь: $a/V^2 \to 0$. В знаменателе первого слагаемого можно пренебречь постоянной b: $V\text{-}b \to V$. В пределе получаем уравнение идеального газа:

$$p \xrightarrow{V\to\infty} \frac{RT}{V}.$$

2. Первый закон термодинамики

Первый закон (первое начало) термодинамики - это, фактически, закон сохранения энергии. Он утверждает, что **энергия изолированной системы постоянна. В неизолированной системе энергия может изменяться за счет: а) совершения работы над окружающей средой; б) теплообмена с окружающей средой.**

Для описания этих изменений вводят функцию состояния - внутреннюю энергию *U* и две функции перехода - теплоту *Q* и работу *A*. Математическая формулировка первого закона:

$dU = \delta Q - \delta A$ (дифференциальная форма) (2.1)

$\Delta U = Q - A$ (интегральная форма) (2.2)

Буква δ в уравнении (2.1) отражает тот факт, что *Q* и *A* - функции перехода и их бесконечно малое изменение не является функцией состояния системы.

В уравнениях (2.1) и (2.2) знаки теплоты и работы выбраны следующим образом. Теплота считается положительной, если она *передается системе*. Напротив, работа считается положительной, если она совершается *системой* над окружающей средой.

Существуют разные виды работы: механическая, электрическая, магнитная, поверхностная и др. Бесконечно малую работу любого вида можно представить как произведение обобщенной силы на приращение обобщенной координаты, например:

$$\delta A_{\text{мех}} = p \cdot dV;$$

$$\delta A_{\text{эл}} = \varphi \cdot de;$$

$$\delta A_{\text{пов}} = \sigma \cdot dW \quad (2.3)$$

(φ- электрический потенциал, *e* - заряд, σ- поверхностное натяжение, W - площадь поверхности).

С учетом (2.3), дифференциальное выражение первого закона можно представить в виде:

$$dU = \delta Q - p \cdot dV \pm \delta A_{\text{немех}} \quad (2.4)$$

В дальнейшем изложении немеханическими видами работы мы будем, по умолчанию, пренебрегать.

Проще всего рассчитывать работу, совершаемую идеальным газом, для которого известно уравнение состояния $p = nRT / V$ (табл. 1).

Таблица 1. Работа идеального газа в некоторых процессах расширения $V_1 \rightarrow V_2$:

Процесс	***A***
Расширение в вакуум	0
Расширение против постоянного внешнего давления p	$p\,(V_2-V_1)$
Изотермическое обратимое расширение	$nRT \ln(V_2/V_1)$
Адиабатическое обратимое расширение	$nC_V(T_1-T_2)$

При обратимом процессе совершаемая работа максимальна.

Теплота может переходить в систему при нагревании. Для расчета теплоты используют понятие *теплоемкости*, которая определяется следующим образом:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.6)$$

Если нагревание происходит при постоянном объеме или давлении, то теплоемкость обозначают соответствующим нижним индексом:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V ;\; C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p . \quad (2.7)$$

Из определения (2.6) следует, что конечную теплоту, полученную системой при нагревании, можно рассчитать как интеграл:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (2.8)$$

Теплоемкость - экспериментально измеряемая экстенсивная величина. В термодинамических таблицах приведены значения теплоемкости при 298 К и коэффициенты, описывающие ее зависимость от температуры. Для некоторых веществ теплоемкость можно также оценить теоретически. Так, при комнатной температуре для одноатомных идеальных газов мольная теплоемкость $C_V = 3/2\ R$, для двухатомных газов $C_V = 5/2\ R$.

Теплоемкость определяется через теплоту, переданную системе, однако ее можно связать и с изменением внутренней энергии. Так, при постоянном объеме механическая работа не совершается и теплота равна изменению внутренней энергии: $\delta Q_V = dU$, поэтому

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V . \quad (2.9)$$

При постоянном давлении теплота равна изменению другой функции состояния, которую называют энтальпией:

$$\delta Q_p = dU + pdV = d\,(U+pV) = dH, \quad (2.10)$$

где $H = U+pV$ - *энтальпия* системы.

Из (2.10) следует, что теплоемкость C_p определяет зависимость энтальпии от температуры.

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p . \quad (2.11)$$

Из соотношения между внутренней энергией и энтальпией следует, что для моля идеального газа

$$C_p - C_V = R. \quad (2.12)$$

Для идеального газа экспериментально обнаружено, что внутренняя энергия не зависит от объема, откуда можно получить калорическое уравнение состояния:

$$dU = C_V\, dT,$$

$$U = \int C_V dT + const \quad (2.14)$$

В изотермических процессах с участием идеального газа внутренняя энергия не изменяется, и работа расширения происходит только за счет поглощаемой теплоты.

Возможен и совсем иной процесс. Если в течение процесса отсутствует теплообмен с окружающей средой ($\delta Q = 0$), то такой процесс называют *адиабатическим*. В адиабатическом процессе работа может совершаться только за счет убыли внутренней энергии. Работа обратимого адиабатического расширения идеального газа:

$$A = -\Delta U = nC_V (T_1 - T_2) \quad (2.15)$$

(n - число молей, C_V - мольная теплоемкость). Эту работу можно также выразить через начальные и конечные давление и объем:

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} \quad (2.16)$$

где $\gamma = C_p / C_V$.

При обратимом адиабатическом расширении идеального газа давление и объем связаны соотношением (*уравнением адиабаты*):

$$pV^{\gamma} = \text{const.} \quad (2.17)$$

В уравнении (2.17) важны два момента: во-первых, это уравнение процесса, а не уравнение состояния; во-вторых, оно справедливо *только для обратимого* адиабатического процесса. Это же уравнение можно записать в эквивалентном виде:

$$TV^{\gamma - 1} = const, \quad (2.18)$$

$$T^{\gamma} p^{1-\gamma} = const. \quad (2.19)$$

ПРИМЕРЫ

Пример 2-1. Рассчитайте изменение внутренней энергии гелия (одноатомный идеальный газ) при изобарном расширении от 5 до 10 л под давлением 196 кПа.

Решение. $p_1 = p_2 = 196$ кПа, $V_1 = 5$ л, $V_2 = 10$ л. Начальная и конечная температуры: $T_1 = p_1V_1 / nR$, $T_2 = p_2V_2 / nR$. Изменение внутренней энергии идеального газа определяется только начальной и конечной температурой ($C_V = 3/2\ nR$ - идеальный одноатомный газ):

$\Delta U = C_V\ (T_2\text{-}T_1) = 3/2\ nR\ (T_2\text{-}T_1) = 3/2\ (p_2V_2 - p_1V_1) = 3/2 \times (196 \cdot 10^3) \times$
$\times\ (10\text{-}5) \cdot 10^{-3} = 1470$ Дж.

Ответ. 1470 Дж.

Пример 2-2. Один моль ксенона, находящийся при 25 °С и 2 атм, расширяется адиабатически: а) обратимо до 1 атм, б) против давления 1 атм. Какой будет конечная температура в каждом случае?

Решение. а) Исходный объем ксенона ($n = 1$):

$V_1 = nRT_1 / p_1 = 0.082 \cdot 298 / 2 = 12.2$ л.

Конечный объем можно найти из уравнения адиабаты (для одноатомного идеального газа $\gamma = C_p / C_V = 5/3$):

$p_1V_1^{5/3} = p_2V_2^{5/3}$

$V_2 = V_1 \cdot (p_1/p_2)^{3/5} = 12.2 \cdot 2^{3/5} = 18.5$ л.

Конечную температуру находим по уравнению состояния идеального газа
($p_2 = 1$ атм):

$T_2 = p_2V_2 / nR = 18.5 / 0.082 = 225$ К.

б) При необратимом расширении против постоянного внешнего давления уравнение адиабаты неприменимо, поэтому надо воспользоваться первым законом термодинамики. Работа совершается за счет убыли внутренней энергии:

$A = -\Delta\ U = nC_V\ (T_1\text{-}T_2)$,

где $n = 1$, $C_V = 3/2\ R$ (одноатомный идеальный газ). Работа расширения против постоянного внешнего давления p_2 равна:

$A = p_2\ (V_2\text{-}V_1) = nRT_2 - p_2V_1$.

Приравнивая последние два выражения, находим температуру T_2:

$T_2 = (nC_V T_1 + p_2 V_1) / (nC_V + nR) = 238$ К.

Температура выше, чем при обратимом расширении, т.к. в обратимом случае совершается большая работа, расходуется больше внутренней энергии и температура понижается на большую величину.

Ответ. а) 225 К; б) 238 К.

Пример 2-3. Один моль водяных паров обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 100 ^oC. Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения воды при 100 ^oC равна 2260 Дж/г.

Решение. В процессе

$$H_2O_{(г)} \rightarrow H_2O_{(ж)}$$

произошло обратимое сжатие газа при постоянном давлении p = 1 атм от объема $V_1 = nRT / p = 0.082 \cdot 373 = 30.6$ л до объема одного моля жидкой воды $V_2 \sim$ 0.018 л. Работа сжатия при постоянном давлении равна:

$A = p\,(V_2 - V_1) \approx -pV_1 = -101.3$ кПа $\times 30.6$ л = -3100 Дж.

При испарении одного моля воды затрачивается теплота 2260 Дж/г $\times$18 г = 40700 Дж, поэтому при конденсации одного моля воды эта теплота, напротив, выделяется в окружающую среду:

Q = -40700 Дж.

Изменение внутренней энергии можно рассчитать по первому закону:

$\Delta U = Q - A = -40700 - (-3100) = -37600$ Дж,

а изменение энтальпии - через изменение внутренней энергии:

$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + A = Q = -40700$ Дж.

Изменение энтальпии равно теплоте, т.к. процесс происходит при постоянном давлении.

Ответ. A = -3100 Дж, $Q = \Delta H$ = -40700 Дж, ΔU = -37600 Дж.

3. Термохимия

Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций. Во многих случаях эти реакции протекают при постоянном объеме или постоянном

давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота является функцией состояния. При постоянном объеме теплота равна изменению внутренней энергии:

$$\delta Q_V = dU\ ,\ Q_V = \Delta U\ , \quad (3.1)$$

а при постоянном давлении - изменению энтальпии:

$$\delta Q_p = dH\ ,\ Q_p = \Delta H\ . \quad (3.2)$$

Эти равенства в применении к химическим реакциям составляют суть *закона Гесса*: **Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции.**

Если реакция протекает в растворе или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, то

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \approx \Delta U. \quad (3.3)$$

Если же в реакции участвуют идеальные газы, то при постоянной температуре

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta n \cdot RT, \quad (3.4)$$

где Δn - изменение числа молей газов в реакции.

Для того, чтобы облегчить сравнение энтальпий различных реакций, используют понятие "стандартного состояния". ***Стандартное состояние - это состояние чистого вещества при давлении 1 ат (= 10^5 Па) и заданной температуре.*** Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре T, обозначают $\Delta_r H_T^0$ (r означает "reaction"). В термохимических уравнениях указывают не только формулы веществ, но и их агрегатные состояния или кристаллические модификации.

Из закона Гесса вытекают важные следствия, которые позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций.

Следствие 1. Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \upsilon_i A_i = \sum_j \upsilon_j B_j$$

равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_j \upsilon_j \Delta_f H_T^0(B_j) - \sum_i \upsilon_i \Delta_f H_T^0(A_i) \quad (3.5)$$

Стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества $\Delta_f H_T^0$ (*f* означает "formation") при заданной температуре называют энтальпию реакции образования одного моля этого вещества *из элементов*, находящихся в наиболее устойчивом стандартном состоянии. Согласно этому определению, энтальпия образования наиболее устойчивых простых веществ в стандартном состоянии равна 0 при любой температуре. Стандартные энтальпии образования веществ при температуре 298 К приведены в справочниках.

Понятия "энтальпия образования" используют не только для обычных веществ, но и для ионов в растворе. При этом за точку отсчета принят ион H^+, для которого стандартная энтальпия образования в водном растворе полагается равной нулю: $\Delta_f H_T^0(H^+) = 0$

Следствие 2. Стандартная энтальпия химической реакции $\sum_i \upsilon_i A_i = \sum_j \upsilon_j B_j$ равна разности энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_i \upsilon_i \Delta_c H^0(A_i) - \sum_j \upsilon_j \Delta_c H^0(B_j) \quad (3.6)$$

(*c* означает "combustion"). Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания вещества называют энтальпию реакции полного окисления одного моля вещества. Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов органических реакций.

Следствие 3. Энтальпия химической реакции равна разности энергий разрываемых и образующихся химических связей.

Энергией связи A- B называют энергию, необходимую для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние:

$$AB_{(г)} \rightarrow A_{(г)} + B_{(г)}.$$

Энергия связи всегда положительна.

Большинство термохимических данных в справочниках приведено при температуре 298 К. Для расчета тепловых эффектов при других температурах используют *уравнение Кирхгофа*:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \text{ (дифференциальная форма)} \quad (3.7)$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T)dT \text{ (интегральная форма)} \quad (3.8)$$

где ΔC_p - разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ. Если разница T_2 - T_1 невелика, то можно принять ΔC_p = const. При большой разнице температур необходимо использовать температурную зависимость $\Delta C_p(T)$ типа:

$$\Delta C_p(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2, \quad (3.9)$$

где коэффициенты *a, b, c* и т.д. для отдельных веществ берут из справочника, а знак Δ обозначает разность между продуктами и реагентами (с учетом коэффициентов).

ПРИМЕРЫ

Пример 3-1. Стандартные энтальпии образования жидкой и газообразной воды при 298 К равны -285.8 и -241.8 кДж/моль, соответственно. Рассчитайте энтальпию испарения воды при этой температуре.

Решение. Энтальпии образования соответствуют следующим реакциям:

$$H_{2(г)} + SO_{2(г)} = H_2O_{(ж)},\ \Delta H_1^0 = -285.8;$$

$$H_{2(г)} + SO_{2(г)} = H_2O_{(г)},\ \Delta H_2^0 = -241.8.$$

Вторую реакцию можно провести в две стадии: сначала сжечь водород с образованием жидкой воды по первой реакции, а затем испарить воду:

$$H_2O_{(ж)} = H_2O_{(г)},\ \Delta H^0_{исп} = ?$$

Тогда, согласно закону Гесса,

$$\Delta H_1^0 + \Delta H^0_{исп} = \Delta H_2^0,$$

откуда $\Delta H^0_{исп}$ = -241.8 - (-285.8) = 44.0 кДж/моль.

Ответ. 44.0 кДж/моль.

Пример 3-2. Рассчитайте энтальпию реакции

$$6C_{(г)} + 6H_{(г)} = C_6H_{6(г)}$$

а) по энтальпиям образования; б) по энергиям связи, в предположении, что двойные связи в молекуле C_6H_6 фиксированы.

Решение. а) Энтальпии образования (в кДж/моль) находим в справочнике (например, P.W.Atkins, Physical Chemistry, 5th edition, pp. C9-C15):

$\Delta_f H^0(C_6H_{6(г)}) = 82.93$,

$\Delta_f H^0(C_{(г)}) = 716.68$,

$\Delta_f H^0(H_{(г)}) = 217.97$.

Энтальпия реакции равна:

$$\Delta_r H^0 = 82.93 - 6\times 716.68 - 6\times 217.97 = -5525 \text{ кДж/моль}.$$

б) В данной реакции химические связи не разрываются, а только образуются. В приближении фиксированных двойных связей молекула C_6H_6 содержит 6 связей C-H, 3 связи C-C и 3 связи C=C. Энергии связей (в кДж/моль) (P.W.Atkins, Physical Chemistry, 5th edition, p. C7): E(C-H) = 412, E(C-C) = 348, E(C=C) = 612. Энтальпия реакции равна:

$$\Delta_r H^0 = -(6\times 412 + 3\times 348 + 3\times 612) = -5352 \text{ кДж/моль}.$$

Разница с точным результатом -5525 кДж/моль обусловлена тем, что в молекуле бензола нет одинарных связей C- C и двойных связей C=C, а есть 6 ароматических связей C C.

Ответ. а) -5525 кДж/моль; б) -5352 кДж/моль.

Пример 3-3. Пользуясь справочными данными, рассчитайте энтальпию реакции при 298 К:

$$3Cu_{(тв)} + 8HNO_{3(aq)} = 3Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2NO_{(г)} + 4H_2O_{(ж)}$$

Решение. Сокращенное ионное уравнение реакции имеет вид:

$$3Cu_{(тв)} + 8H^+_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} = 3Cu^{2+}_{(aq)} + 2NO_{(г)} + 4H_2O_{(ж)}.$$

По закону Гесса, энтальпия реакции равна:

$$\Delta_r H^0 = 4\Delta_f H^0(H_2O_{(ж)}) + 2\Delta_f H^0(NO_{(г)}) + 3\Delta_f H^0(Cu^{2+}{}_{(aq)}) - 2\Delta_f H^0(NO_3^-{}_{(aq)})$$

(энтальпии образования меди и иона H^+ равны, по определению, 0). Подставляя значения энтальпий образования (P.W.Atkins, Physical Chemistry, 5th edition, pp. C9-C15), находим:

$$\Delta_r H^0 = 4\times(-285.8) + 2\times 90.25 + 3\times 64.77 - 2\times(-205.0) = -358.4 \text{ кДж}$$

(в расчете на три моля меди).

Ответ. -358.4 кДж.

Пример 3-4. Рассчитайте энтальпию сгорания метана при 1000 К, если даны энтальпии образования при 298 К: $\Delta_f H^0(CH_4)$ = -17.9 ккал/моль, $\Delta_f H^0(CO_2)$ = -94.1 ккал/моль, $\Delta_f H^0(H_2O_{(г)})$ = -57.8 ккал/моль. Теплоемкости газов (кал/(моль· К)) в интервале от 298 до 1000 К равны:

$C_p(CH_4) = 3.422 + 0.0178\cdot T$, $C_p(O_2) = 6.095 + 0.0033\cdot T$,

$C_p(CO_2) = 6.396 + 0.0102\cdot T$, $C_p(H_2O_{(г)}) = 7.188 + 0.0024\cdot T$.

Решение. Энтальпия реакции сгорания метана

$$CH_{4(г)} + 2O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$$

при 298 К равна:

$$\Delta_r H^0_{298} = -94.1 + 2\times(-57.8) - (-17.9) = -191.8 \text{ ккал/моль}.$$

Найдем разность теплоемкостей как функцию температуры:

$\Delta C_p = C_p(CO_2) + 2\times C_p(H_2O_{(г)}) - C_p(CH_4) - 2\times C_p(O_2) =$
$= 5.16 - 0.0094T$ (кал/(моль· К)).

Энтальпию реакции при 1000 К рассчитаем по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta_r H^0_{1000} = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^{1000}(5.16 - 0.0094T)dT = -191800 + 5.16\times(1000-298) -$$

$$0.0094\times\times(1000^2-298^2)/2 = -192500 \text{ кал/моль}.$$

Ответ. -192.5 ккал/моль.

Практическое занятие 2.

4. Второй закон термодинамики. Энтропия

Второй закон термодинамики устанавливает критерии необратимости термодинамических процессов.

Существует функция состояния - энтропия *S*, которая обладает следующим свойством: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$, (4.1) где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак больше - к необратимым.

Для изолированных систем второй закон утверждает: $dS = 0$, (4.2) т.е. энтропия изолированных систем в необратимых процессах может только возрастать, а в состоянии термодинамического равновесия она достигает максимума ($dS = 0$, $d^2S < 0$).

Неравенство (4.1) называют *неравенством Клаузиуса*. Поскольку энтропия - функция состояния, ее изменение в любом циклическом процессе равно 0.

Энтропию можно определить с помощью двух эквивалентных подходов - статистического и термодинамического. *Статистическое определение* основано на идее о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью:

$$S = k \ln W , \quad (4.4)$$

где $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К - *постоянная Больцмана* ($k = R / N_A$), W - так называемая термодинамическая вероятность, т.е. число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы. Формулу (4.4) называют *формулой Больцмана*.

Термодинамическое определение энтропии основано на рассмотрении обратимых процессов:

$$dS = \frac{\delta Q_{обр}}{T} . \quad (4.6)$$

Это определение позволяет представить элементарную теплоту в такой же форме, как и различные виды работы:

$$\delta Q_{обр} = TdS, \quad (4.7)$$

где температура играет роль обобщенной силы, а энтропия - обобщенной (тепловой) координаты.

Расчет изменения энтропии для различных процессов

Термодинамические расчеты изменения энтропии основаны на определении (4.6).

1) *Нагревание или охлаждение при постоянном давлении*.

Количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы, выражают с помощью теплоемкости: $\delta Q_{обр} = C_p\, dT$.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{обр}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (4.9)$$

Если теплоемкость не зависит от температуры в интервале от T_1 до T_2, то уравнение (4.8) можно проинтегрировать:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.10)$$

Если изменение температуры происходит при постоянном объеме, то в формулах (4.9) и (4.10) C_p надо заменить на C_V.

2) *Изотермическое расширение или сжатие*.

Для расчета энтропии в этом случае надо знать уравнение состояния системы. В частности, для изотермического расширения идеального газа ($p = nRT / V$)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.12)$$

Этот же результат можно получить, если использовать выражение для теплоты изотермического обратимого расширения идеального газа:

$$Q_{обр} = nRT \ln(V_2/V_1).$$

3) *Фазовые переходы*.

При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной, а теплота фазового перехода при постоянном давлении равна $\Delta H_{\text{фп}}$, поэтому изменение энтропии равно:

$$\Delta S = \frac{1}{T}\int \delta Q_{ф.п.} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}} \quad (4.13)$$

При плавлении и кипении теплота поглощается, поэтому энтропия в этих процессах возрастает: $S_{\text{тв}} < S_{\text{ж}} < S_{\text{г}}$. При этом энтропия окружающей среды уменьшается на величину $\Delta S_{\text{ф.п.}}$, поэтому изменение энтропии Вселенной равно 0, как и полагается для обратимого процесса в изолированной системе.

4) *Смешение идеальных газов при постоянных температуре и давлении*.

Если n_1 молей одного газа, занимающего объем V_1, смешиваются с n_2 молями другого газа, занимающего объем V_2, то общий объем будет равен $V_1 + V_2$, причем газы расширяются независимо друг от друга и общее изменение энтропии равно сумме изменений энтропии каждого газа:

$$\Delta S = n_1 R \ln\frac{V_1+V_2}{V_1} + n_2 R \ln\frac{V_1+V_2}{V_1} = -(n_1+n_2)R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (4.14)$$

где x_i - мольная доля i-го газа в полученной газовой смеси. Изменение энтропии (4.14) всегда положительно, т.к. все $\ln x_i < 0$, поэтому идеальные газы всегда смешиваются необратимо.

Если при тех же условиях смешиваются две порции одного и того же газа, то уравнение (4.14) уже неприменимо. Никаких изменений в системе при смешивании не происходит, и $\Delta S = 0$. Тем не менее, формула (4.14) не содержит никаких индивидуальных параметров газов, поэтому, казалось бы, должна быть применима и к смешению одинаковых газов. Это противоречие называют *парадоксом Гиббса*.

Абсолютная энтропия

В отличие от многих других термодинамических функций, энтропия имеет точку отсчета, которая задается *постулатом Планка (третьим зако-*

ном термодинамики): **При абсолютном нуле *T* = 0 К все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.** Это утверждение называют *тепловой теоремой Нернста*.

Постулат Планка позволяет ввести понятие *абсолютной энтропии* вещества, т.е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$. Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо знать зависимости теплоемкости C_p от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов. Так, например, абсолютная энтропия газообразного вещества в стандартном состоянии при температуре T складывается из следующих составляющих:

$$S^0 = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_{p(тв)}}{T} dT + \frac{\Delta H^0_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT + \frac{\Delta H^0_{кип}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^{T} \frac{C_{p(г)}}{T} dT \quad (4.16)$$

В термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной энтропии в стандартном состоянии при температуре 298 К.

Значения абсолютной энтропии веществ используют для расчета изменения энтропии в химических реакциях:

$$\Delta_r S^0 = \sum_{прод} \nu_j S^0_j - \sum_{исх} \nu_i S^0_i \ . \quad (4.17)$$

ПРИМЕРЫ

Пример 4-1. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0.7 моль моноклинной серы от 25 до 200 °С при давлении 1 атм. Мольная теплоемкость серы равна:

$$C_p(\mathrm{S_{тв}}) = 23.64 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$C_p(\mathrm{S_{ж}}) = 35.73 + 1.17 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Температура плавления моноклинной серы 119 °С, удельная теплота плавления 45.2 Дж/г.

Решение. Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих: 1) нагревание твердой серы от 25 до 119 °С, 2) плавление, 3) нагревание жидкой серы от 119 до 200 °С.

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{пл}} \frac{C_{p(тв)}}{T} dT = 0.7 \cdot 23.64 \cdot \ln \frac{392}{298} = 4.54 \; Дж / К \; .$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} = \frac{0.7 \cdot 45.2 \cdot 32}{392} = 2.58 \; Дж / К \; .$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{пл}}^{T_2} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT = 0.7 \cdot 35.73 \cdot \ln \frac{473}{392} = 4.76 \; Дж / К$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 11.88 \text{ Дж/К.}$$

Ответ. 11.88 Дж/К.

Пример 4-2. Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если *n* молей идеального газа расширяются изотермически от объема V_1 до объема V_2: а) обратимо; б) против внешнего давления *p*.

Решение. а) Изменение энтропии газа при обратимом изотермическом расширении можно найти с помощью термодинамического определения энтропии с расчетом теплоты расширения по первому закону:

$$\Delta S_г = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q_{обр}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Так как расширение обратимое, то общее изменение энтропии Вселенной равно 0, поэтому изменение энтропии окружающей среды равно изменению энтропии газа с обратным знаком:

$$\Delta S_{окр} = -\Delta S_г = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

б) Энтропия - функция состояния, поэтому изменение энтропии системы не зависит от того, как совершался процесс - обратимо или необратимо. Изменение энтропии газа при необратимом расширении против внешнего давления будет таким же, как и при обратимом расширении. Другое дело - энтропия окружающей среды, которую можно найти, рассчитав с помощью первого закона теплоту, переданную системе:

$$\Delta S_{окр} = \frac{Q_{окр}}{T} = -\frac{A}{T} = \frac{p(V_1 - V_2)}{T} .$$

В этом выводе мы использовали тот факт, что $\Delta U = 0$ (температура постоянна). Работа, совершаемая системой против постоянного внешнего давления равна: $A = p(V_2\text{-}V_1)$, а теплота, принятая окружающей средой, равна работе, совершенной системой, с обратным знаком.

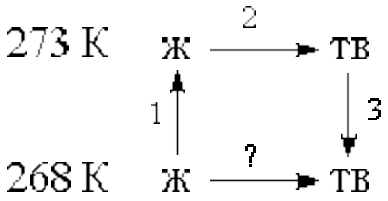
Общее изменение энтропии газа и окружающей среды больше 0:

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} + \frac{p(V_1 - V_2)}{T} > 0,$$

как и полагается для необратимого процесса.

Пример 4-3. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при -5 ^{O}C. Теплота плавления льда при 0 ^{o}C равна 6008 Дж/моль. Теплоемкости льда и воды равны 34.7 и 75.3 Дж/(моль· К), соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс - самопроизвольный.

Решение. Необратимый процесс замерзания воды при температуре -5 ^{O}C можно представить в виде последовательности обратимых процессов: 1) нагревание воды от -5 ^{O}C до температуры замерзания (0 ^{O}C); 2) замерзание воды при 0 ^{O}C; 3) охлаждение льда от 0 до -5 ^{O}C:



Изменение энтропии в первом и третьем процессах (при изменении температуры) рассчитывается по формуле (4.9):

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{зам}} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 75.3 \cdot \ln\frac{273}{268} = 77.3\ Дж/К\ .$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{зам}}^{T_1} \frac{C_{p(тв)}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 34.7 \cdot \ln\frac{268}{273} = -35.6\ Дж/К\ .$$

Изменение энтропии во втором процессе рассчитывается как для обычного фазового перехода (4.13). Необходимо только иметь в виду, что теплота при замерзании выделяется:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{зам}}{T_{зам}} = -\frac{\frac{1000}{18}\cdot 6008}{273} = -1223\ Дж/К.$$

Т.к. энтропия - функция состояния, общее изменение энтропии равно сумме по этим трем процессам:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -1181\ Дж/К.$$

Энтропия при замерзании убывает, хотя процесс самопроизвольный. Это связано с тем, что в окружающую среду выделяется теплота и энтропия окружающей среды увеличивается, причем это увеличение больше, чем 1181 Дж/К, поэтому энтропия Вселенной при замерзании воды возрастает, как и полагается в необратимом процессе.

Ответ. -1181 Дж/К.

5. Термодинамические потенциалы.

Термодинамическими потенциалами, или характеристическими функциями, называют термодинамические функции, которые содержат в себе всю термодинамическую информацию о системе. Наибольшее значение имеют четыре основных термодинамических потенциала:

1) *внутренняя энергия* $U(S,V)$,

2) *энтальпия* $H(S,p) = U + pV$,

3) *энергия Гельмгольца* $F(T,V) = U - TS$,

4) *энергия Гиббса* $G(T,p) = H - TS = F + pV$.

В скобках указаны термодинамические параметры, которые получили название естественных переменных для термодинамических потенциалов. Все эти потенциалы имеют размерность энергии и все они не имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле.

Зная любой из четырех потенциалов как функцию естественных переменных, можно с помощью основного уравнения термодинамики найти все другие термодинамические функции и параметры системы (см. пример 5-1).

Другой важный смысл термодинамических потенциалов состоит в том, что они позволяют предсказывать направление термодинамических процессов. Так, например, если процесс происходит при постоянных температуре и давлении, то неравенство, выражающее второй закон термодинамики: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ эквивалентно неравенству $dG_{p,T} \leq 0$ (мы учли, что при постоянном давлении $\delta Q_p = dH$), где знак равенства относится к обратимым процессам, а неравенства - к необратимым. Таким образом, при необратимых процессах, протекающих при постоянных температуре и давлении, энергия Гиббса всегда уменьшается. Минимум энергии Гиббса достигается при равновесии.

Аналогично, любой термодинамический потенциал в необратимых процессах *при постоянстве естественных переменных* уменьшается и достигает минимума при равновесии:

Потенциал	Естественные переменные	Условие самопроизвольности	Условия равновесия
U	S = const, V = const	$dU < 0$	$dU = 0$, $d^2U > 0$
H	S = const, p = const	$dH < 0$	$dH = 0$, $d^2H > 0$
F	T = const, V = const	$dF < 0$	$dF = 0$, $d^2F > 0$
G	T = const, p = const	$dG < 0$	$dG = 0$, $d^2G > 0$

Наибольшее значение в конкретных термодинамических расчетах имеют два последние потенциала - энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G , т.к. их естественные переменные наиболее удобны для химии. Другое (устаревшее) название этих функций - изохорно-изотермический и изобарно-

изотермический потенциалы. Они имеют дополнительный физико-химический смысл. Уменьшение энергии Гельмгольца в каком-либо процессе при T = const, V = const равно максимальной механической работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$F_1 - F_2 = A_{max} (= A_{обр}).$$

Таким образом, энергия F равна той части внутренней энергии ($U = F + TS$), которая может превратиться в работу.

Аналогично, уменьшение энергии Гиббса в каком-либо процессе при T = const, p = const равно максимальной полезной (т.е., немеханической) работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$G_1 - G_2 = A_{пол}.$$

Расчет изменения функций F и G в химических реакциях можно проводить разными способами:

1) По определению, $G = H - TS$. Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции равно:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum G(продукты) - \sum G(реагенты) = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0, \quad (5.8)$$

где тепловой эффект можно рассчитать с помощью стандартных энтальпий образования, а стандартное изменение энтропии - по абсолютным энтропиям участников реакции.

2) Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя энергии Гиббса образования веществ:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum \Delta_f G_T^0(продукты) - \sum \Delta_f G_T^0(реагенты). \quad (5.9)$$

В термодинамических таблицах обычно приводят абсолютные энтропии и значения термодинамических функций образования соединений из простых веществ при температуре 298 К и давлении 1 бар (стандартное состояние). Для расчета $\Delta_r G$ и $\Delta_r F$ при других условиях используют соотношения (5.5) - (5.7).

Все термодинамические потенциалы являются функциями состояния.

ПРИМЕРЫ

Пример 5-1. Два моля гелия (идеальный газ, мольная теплоемкость $C_p = 5/2\ R$) нагревают от 100 °С до 200 °С при p = 1 атм. Вычислите изменение энергии Гиббса в этом процессе, если известно значение энтропии гелия, S^0_{373}= 131.7 Дж/(моль· К). Можно ли считать этот процесс самопроизвольным?

Решение. Изменение энергии Гиббса при нагревании от 373 до 473 К можно найти, проинтегрировав частную производную по температуре (5.6):

$$\Delta G = G_{473} - G_{373} = -\int_{373}^{473} S(T)dT\ .$$

Зависимость энтропии от температуры при постоянном давлении определяется изобарной темлоемкостью:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}.$$

Интегрирование этого выражения от 373 К до T дает:

$$S(T) = n\left(S^0_{373} + \int_{373}^{T}\frac{C_p}{T}dT\right) = n\left(S^0_{373} + C_p \ln T - C_p \ln 373\right).$$

Подставляя это выражение в интеграл от энтропии, находим:

$$\Delta G = -\int_{373}^{473} S(T)dT = -n\left[\left(S^0_{373} - C_p \ln 373\right)T + C_p T \ln T - C_p T\right]_{373}^{473} = -26850\,Дж$$

Процесс нагревания не обязан быть самопроизвольным, т.к. уменьшение энергии Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания процесса только при T = const и p = const.

Ответ. ΔG = -26850 Дж.

Пример 5-2. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции

$$CO + 1/2O_2 = CO_2$$

при температуре 500 К и парциальных давлениях 3 бар. Будет ли эта реакция самопроизвольной при данных условиях? Газы считать идеальными. Необходимые данные возьмите из справочника.

Решение. Термодинамические данные при температуре 298 К и стандартном давлении 1 бар сведем в таблицу:

Вещество	Энтальпия образования $\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	Энтропия S^0_{298}, Дж/(моль· К)	Теплоемкость C_p, Дж/(моль· К)
CO	-110.5	197.6	29.14
O_2	0	205.0	29.40
CO_2	-393.5	213.7	34.57
Реакция	$\Delta_r H^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_r S^0_{298}$, Дж/(моль· К)	ΔC_p, Дж/(моль· К)
$CO + 1/2O_2 = CO_2$	-283.0	-86.4	-9.27

Примем, что ΔC_p = const. Изменения термодинамических функций в результате реакции рассчитаны как разность функций реагентов и продуктов:

$$\Delta f = f(CO_2) - f(CO) - 1/2\, f(O_2).$$

Стандартный тепловой эффект реакции при 500 К можно рассчитать по уравнению Кирхгофа в интегральной форме (3.8):

$$\Delta_r H^0_{500} = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^{500} \Delta C_p dT = -283000 + (-9.27)\cdot(500 - 298) = -284.9\ кДж/моль$$

Стандартное изменение энтропии в реакции при 500 К можно рассчитать по формуле (4.9):

$$\Delta S^0_{500} = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -86.4 + (-9.27)\cdot \ln\frac{500}{298} = -89.4\ Дж/(моль\cdot К)$$

Стандартное изменение энергии Гиббса при 500 К:

$$\Delta_r G^0_{500} = \Delta_r H^0_{500} - 500 \cdot \Delta S^0_{500} = -284900 - 500 \cdot (-89.4) = -240.2\ кДж / моль$$

Для расчета изменения энергии Гиббса при парциальных давлениях 3 атм необходимо проинтегрировать формулу (5.5) и использовать условие идеальности газов ($\Delta V = \Delta n\, RT / p$, Δn - изменение числа молей газов в реакции):

$$\Delta_r G(p_2) = \Delta_r G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta_r V dp = \Delta_r G(p_1) + \Delta v RT \ln \frac{p_2}{p_1} =$$

$$-240200 + (-0.5) \cdot 8.314 \cdot 500 \cdot \ln(3) = -242.5\ кДж / моль$$

Эта реакция может протекать самопроизвольно при данных условиях.

Ответ. ΔG = –242.5 кДж/моль.

ЗАДАНИЕ. Рассчитайте изменение энтальпии и энтропии при нагревании (охлаждении) и постоянном давлении в интервале температур от T_1 до T_2 m кг вещества (А), если известны его температуры плавления и кипения, средние теплоемкости в твердом, жидком и газообразном состояниях, теплота плавления и испарения, которые находят в [8]. При отсутствии данных по теплоемкости и энтальпии плавления, их вычисляют по [8].

Таблица 1

Номер варианта	Вещество	m, кг	T_1,К	T_2,К
1,2	железо	25	2800	277
2,22	вода	45	420	220
3,23	ртуть	40	193	673
4,24	цинк	80	323	1373
5,25	медь	10	3393	274
6,26	магний	50	1373	143
7,14	кадмий	80	303	1473
8,15	золото	15	1523	313
9,16	никель	8	1923	223
10,17	алюминий	25	298	1298

11,18	кремний	15	273	2800
12,19	сурьма	20	273	1173
13,20	олово	10	273	673

ЗАДАНИЕ. Вычислить изменение энтальпии, внутренней энергии, энтропии, изобарно-изотермического и изохорно-изотермического потенциалов реакции (А) при стандартных условиях. На основании значения изобарно-изотермического потенциала. Определите, возможно ли, протекание данной реакции самопроизвольно. Определите константу равновесия и температуру, при которой наступит равновесие при условии, что тепловой эффект химической реакции не зависит от температуры. Теплоту образования и энтропию веществ при стандартных условиях возьмите в [5,9]. Агрегатное состояние веществ: ж - жидкое, ромбическое - твердое, газообразное - не указано.

Таблица 1

Номер варианта	Реакция (А)
1,26	$2H_2 + CO = CH_3OH_{ж}$
2,25	$4HCl + O_2 = 2H_2O_{ж} + 2Cl_2$
3,24	$S_{ромб} + 2H_2O_{пар} = SO_2 + 2H_2$
4,23	$2N_2 + 6H_2O_{ж} = 4NH_3 + 3O_2$
5,22	$4NO + 6H_2O_{ж} = 4NH_3 + 5O_2$
6,21	$S_{ромб} + 2CO_2 = SO_2 + 2CO$
7,20	$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O_{ж}$
8,19	$2CO + SO_2 = S_{ромб} + 2CO_2$
9,18	$CO_2 + H_2 = CO + H_2O_{ж}$
10,17	$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O_{ж}$
11,16	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$
12,15	$C_2H_5OH_{ж} = C_2H_4 + H_2O_{ж}$
13,14	$CH_3CHO_{газ} + H_2 = C_2H_5OH_{ж}$

Лабораторная работа № 1
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ

Цель работы: определить константу равновесия (K_c) для обратимой реакции

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl.$$

Общие сведения

Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением ***химического равновесия***. Состояние равновесия наиболее устойчиво, и всякое отклонение от него требует затраты энергии. Например, в реакции синтеза аммиака равновесие наступает тогда, когда в единицу времени образуется столько же молекул аммиака, сколько их распадается на азот и водород. Следовательно, **химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны между собой.**

В состоянии равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются. Поэтому такое равновесие называется **подвижным** или **динамическим равновесием**. Концентрации всех реагирующих веществ - как исходных, так и образующихся - остаются строго постоянными. Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются ***равновесными.***

На состояние химического равновесия оказывают влияние концентрация реагирующих веществ, температура, а для газообразных веществ - и давление. При изменении одного из этих параметров равновесие нарушается и концентрация всех реагирующих веществ изменяется до тех пор, пока не установится новое равновесие, но уже при иных значениях равновесных концентраций. Подобный переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называется ***смещением* (или *сдвигом) химического равновесия***. Если при изменении условий увеличивается концентрация конечных веществ, то говорят о смещении равновесия в сторону продуктов реакции. Если же увеличивается концентрация исходных веществ, то равновесие смещается в сторону их образования.

Состояние химического равновесия характеризуется константой равновесия.

Например, для гомогенной реакции

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

выражение для скорости прямой реакции в соответствии с законом действия масс:

$$v_{пр} = k_{пр}[A]^a [B]^b$$

где $k_{пр}$ - константа скорости прямой реакции; [A] и [B] - концентрации веществ.

Аналогично для обратной реакции:

$$v_{обр} = k_{обр}[C]^c [D]^d$$

Так как в состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны, то

$$k_{пр}[A]^a [B]^b = k_{обр}[C]^c [D]^d,$$

отсюда:

$$K = k_{пр} / k_{обр} = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

Принцип Ле Шателье. Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа подвижною равновесия или принципа Ле Шателье: **если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет произведенное воздействие.**

Константа равновесия химической реакции связана с энергией Гиббса химической реакции (ΔG) следующим уравнением:

$$\ln K_{равн} = - \Delta G/RT,$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль К), Т – температура при которой определяется ΔG.

Из последнего уравнения следует, что катализаторы не влияют на состояние химического равновесия, т.к. они не изменяют состояние начальных и конечных продуктов реакции.

Катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакции, а также не оказывают влияние на величину ΔG (введение катализатора не изменяет состояние конечных и исходных продуктов реакции) и, поэтому, на смещение равновесия влияния не оказывают, а только способствуют более быстрому его достижению.

В лабораторной работе изучим химическое равновесие следующей реакции: $FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$

роданид железа $Fe(CNS)_3$ окрашен в красный цвет. Интенсивность окраски раствора пропорциональна концентрации роданида железа.

Таким образом, работа сводится к фотоколориметрическому определению концентрации $Fe(CNS)_3$ в растворе, вычислению равновесных концентраций всех компонентов и расчету константы равновесия:

$$K_c = \frac{[Fe(CNS)_3]\cdot[KCl]^3}{[FeCl_3]\cdot[KCNS]^3}.$$

Оборудование: измерительные бюретки, воронки, мерные колбы и калориметр фотоэлектрический.

Реагенты: растворы $FeCl_3$, KCNS с концентрацией 0,005 М и 0,1 М, соответственно.

Экспериментальная часть

1. Приготовить три раствора по 25,0 мл общего объема, содержащие различные количества $FeCl_3$, KCNS и воды. Для этого в три мерные колбы на 25,0 мл из бюреток прилить в указанных лаборантом количествах попарно 0,0005 М раствор $FeCl_3$ и 0,1 М раствор KCNS.

Полученные окрашенные смеси во всех трех колбах довести до риски водой, тщательно перемешать. Рассчитать начальные концентрации $FeCl_3$ и KCNS. При этом использовать формулу $\upsilon_1 C_1 = \upsilon_2 C_2$, где υ_1 и C_1 – объем и концентрация исходного раствора $FeCl_3$ и KCNS; υ_2 и C_2 – объем и концентрация приготовленного раствора. Очевидно, υ_2 = 25 мл.

Пример. Согласно указанию лаборанта для приготовления раствора было взято 3 мл 0,0005 М раствора $FeCl_3$. Начальная его концентрация (в 25 мл) равна

$$C_2 = \frac{\upsilon_1 \cdot C_1}{\upsilon_2} = \frac{3\cdot 0{,}0005}{25} = 0{,}0006\,\text{М} = 6\cdot 10^{-5}\,\text{М}.$$

2. Измерить оптическую плотность полученных растворов на фотоэлектроколориметре (ФЭК), используя синий фильтр и кюветы на 5 см. Порядок работы на ФЭК прилагается.

3. По калибровочному графику по величинам оптической плотности определить равновесную концентрацию $Fe(CNS)_3$ во всех трех растворах (рис. 1).

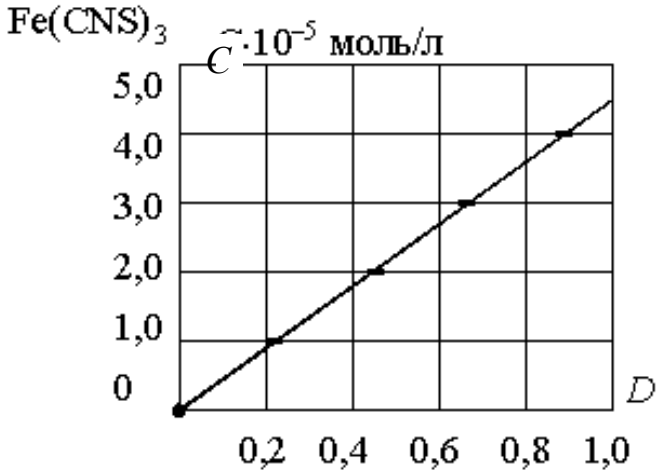


Рис. 1

Равновесную концентрацию $Fe(CNS)_3$ можно определить из уравнения

$$[Fe(CNS)_3] = 4{,}5\cdot10^{-5}\cdot D,\ \text{моль/л},$$

которое найдено путем математической обработки прямой, изображенной на рис. 1.

4. Рассчитать равновесные концентрации $FeCl_3$, KCNS и KCl. Расчет равновесных концентраций вести по химическому уравнению, используя стехиометрические коэффициенты.

Пример. С помощью ФЭК определили оптическую плотность раствора, равную 0,5. Следовательно, концентрация роданида железа (из графика) равна $2{,}25\cdot10^{-5}$ моль/л, а начальная концентрация $FeCl_3$ (в предыдущем примере) была равной $6{,}0\cdot10^{-5}$ моль/л. Согласно стехиометрическим соотношениям равновесная концентрация $FeCl_3$ оказывается равной

$$C_{FeCl_3} = 6{,}0\cdot10^{-5} - 2{,}25\cdot10^{-5} = 3{,}75\cdot10^{-5}\ \text{моль/л}.$$

Равновесная концентрация KCl в 3 раза больше, чем концентрация $Fe(CNS)_3$, т.е.

$$C_{KCl} = 2{,}25\cdot10^{-5}\cdot3 = 6{,}75\cdot10^{-5}\ \text{моль/л}.$$

Аналогично рассчитывается равновесная концентрация KCNS.

5. Рассчитать константу равновесия для каждой смеси:

$$K_c = \frac{2{,}25\cdot10^{-5}\cdot(6{,}75\cdot10^{-5})^3}{3{,}75\cdot10^{-5}\cdot(793\cdot10^{-5})^3} = 3{,}684\cdot10^{-7}.$$

6. Вычислить среднеарифметическую величину ($K_{ср} = (\Sigma K_c)/3$). Вычислить абсолютное отклонение: $\Delta = \left| K_{ср} - K_c \right|$. Вычислить относительное отклонение: $\delta = (\Delta/K_{ср})\ 100\ \%$.

7. Определить ΔG данной химической реакции.

Данные измерений и вычислений свести в табл. 1.

Таблица 1

Номер опыта	Объем, мл		Начальная концентрация, моль/л		Оптическая плотность, D	Равновесные концентрации, моль/л				K_c	$\Delta = \lvert K_{ср} - K_c \rvert$	Относительное отклонение, %
	$FeCl_3$	KCNS	$FeCl_3$	KCNS		$Fe(CNS)_3$	KCNS	$FeCl_3$	KCl			
1	3*	2	$6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-3}$	0,5	$2{,}25 \cdot 10^{-5}$	$7{,}93 \cdot 10^{-5}$	$3{,}75 \cdot 10^{-5}$	$6{,}75 \cdot 10^{-5}$			
2												
3												
$K_{ср}$ =						ΔG =						

* Данные в таблице приведены примерные.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение физического смысла константы равновесия.
2. От каких факторов зависит константа равновесия? Сформулируйте принцип Ле-Шателье.
3. Выразите математическую зависимость между константой равновесия и энергией Гиббса.
4. В чем состоит различие между стационарным и равновесным состоянием?

Лабораторная работа № 2
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ

Цель работы: на примере двух несмешивающихся жидкостей – вода и толуол – изучить закономерности распределения металлического йода.

Общие сведения

Если в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, ввести тритий компонент, то он распределится между двух жидкостей. Отношение концентраций при постоянной температуре будет величиной постоянной, которая определятся следующим уравнением:

$$c_1/c_2 = K,$$

где c_1 и c_2 концентрация (моль/л) третьего компонента в первой и второй жидкости; K – коэффициент распределения.

Данное уравнение справедливо, если в полученных растворах не образуются ассоциаты или нет диссоциации растворенного вещества.

Экстракция жидкостная (*extractio* – извлечение, от *extraho* – вытягиваю, извлекаю) – перевод одного или нескольких компонентов раствора из одной жидкой фазы в контактирующую и не смешивающуюся с ней другую жидкую фазу, содержащую избирательный растворитель (экстрагент); один из массообменных процессов химической технологии. Используется для извлечения, разделения и концентрирования растворенных веществ.

Однократное экстрагирование позволяет извлечь растворенное вещество, масса которого определяется по уравнению

$$m = m_0KV / (v + KV),$$

а при многократной экстракции малыми порциями – по уравнению

$$m = m_0[1 – (KV / (v + KV))^n],$$

где m и m_0 – масса извлеченного вещества и масса вещества в исходном растворе, (г); V – объем раствора, из которого осуществляется экстракция (л); n – число экстракций малыми порциями экстрагента; v – объем экстрагента (л).

Оборудование: делительная воронка, измерительные бюретки, воронки, мерные колбы и калориметр фотоэлектрический.

Реагенты: $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л водный раствор I_2 (c_0) (готовят путем последовательного растворения 2 г KI и 0,1 г I_2 в воде с последующим доведением объема водой до 100 мл в мерной колбе), толуол или другой органический растворитель.

Экспериментальная часть

Пипеткой в мерную колбу на 50 мл (V) отбирают, по заданию преподавателя, 10, 20, 30, 40 или 50 мл (V_0) раствора йода и доводят объем водой до метки. Концентрация исходного раствора йода равна:

$$c = c_0 V_0/V, \text{ моль/л}.$$

Полученный раствор переносят в делительную воронку, в которую приливают 50 мл толуола или другого органического растворителя. Делительные воронки закрывают пробками и встряхивают в течение 20–30 мин, после чего оставляют в спокойном вертикальном состоянии на 15–20 мин. При встряхивании делительных воронок следует придерживать пробки и время от времени осторожно их приоткрывать.

Определение концентрации йода (c_x, г/мл) в водном растворе осуществляют следующим способом. Водный раствор (нижний слой в делительной воронке) фильтруют через бумажный фильтр и переносят в кювету с длиной

50 мм для колориметрирования. Оптическую плотность (D_x) определят с использованием светофильтра синего цвета (длина волны 400–450 нм).

Затем в мерную колбу на 50 мл добавляют 1 мл исходного раствора йода с концентрацией $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, воду до метки и перемешивают. Полученный водный раствор с концентрацией йода, равной

$$c_1 = (1 \cdot 4 \cdot 10^{-3})/50 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

колориметрируют при тех же условиях и определяют оптическую плотность (D_1). Неизвестную концентрацию йода в водном растворе определяют по уравнению

$$c_x = c_1 D_x / D_1, \text{ моль/л}.$$

Оптическую плотность растворов измеряют три раза и за окончательный результат принимают среднеарифметическое значение.

Концентрация йода в органическом растворителе ($c_{\text{ор}}$) определяют по разности концентраций в исходном и конечном водном растворе:

$$c_{\text{ор}} = c - c_x .$$

Коэффициент распределения определяется по уравнению

$$K = c_{\text{ор}}/c_x.$$

Все данные и результаты экспериментов заносят в табл. 1.

Таблица 1

Объем исходного раствора йода (V_0), мл	Концентрация исходного раствора йода (c), моль/л	Оптическая плотность, D_x	Оптическая плотность, D_1	Неизвестная концентрация йода в водном растворе (c_x), моль/л	Концентрация йода в органическом растворителе (c_0)
Коэффициент распределения K =					

Контрольные вопросы

1. В чем сущность закона распределения?
2. Какому закону, относящемуся к газам, закон распределения аналогичен?
3. Какими эффектами объясняются наблюдаемые отклонения от закона распределения?

Задание. Варианты. 1., 10. Вычислить коэффициент распределения хинона между водой и этиловым спиртом, используя следующие данные (для температуры 19,5 ºС): концентрации хинона (*моль/л*) в воде равны 0,002915 и

0,008415, а в эфире соответственно 0,00893 и 0,02714.

Варианты. 2., 11. Концентрации янтарной кислоты (*г/л*) в воде равны 43,4; 43,8; 47,4, а в эфире соответственно 7,1; 7,4; 7,9. Показать, что для янтарной кислоты и указанных растворителей применим закон распределения в простейшей его форме.

Варианты. 3., 12. Коэффициент распределения йода между амиловым спиртом и водой при 25 ºС равен 230 $\left(\frac{C_{I_2 \text{ в спирте}}}{C_{I_2 \text{ в воде}}} = 230 \right)$. Вычислить концентрацию йода в амиловым спирте, если равновесная концентрация йода в водном слое равна 0,2 *г* в 1 *л*.

Варианты. 4., 13. Коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом равен 0,0117. Вычислить концентрацию йода в воде, если после взбалтывания раствора с четыреххлористым углеродом концентрация йода в слое CCl_4 стала равной 0,1088 *моль/л*.

Варианты. 5., 14. Коэффициент распределения йода между амиловым спиртом и водой равен 230. Один литр воды взбалтывают с 400 $см^3$ амилового спирта, содержащими 2,5 *г* йода. Вычислить количества йода, перешедшего в водный раствор.

Варианты. 6., 15. Коэффициента распределения этилового спирта между водой и четыреххлористым углеродом при 25 ºС равен 41,8. Определить концентрацию спирта в четыреххлористом углероде при той же температуре, если равновесная концентрация спирта в воде: а) 0,406 *моль/л*; б) 1,477 *моль/л*.

Варианты. 7., 16. Вычислить какова будет концентрация йода в воде (*моль/л*), если 250 $см^3$ амилового спирта, содержащего 10 *г* йода в 1 *л*, взболтать с 1 *л* воды. Коэффициент распределения йода равен 230.

Варианты. 8., 9. Коэффициент распределения вещества с молекулярной массой 300 г/моль между амиловым спиртом и водой при 25 ºС равен 100 $\left(\frac{C_{спирте}}{C_{вода}} = 100 \right)$. Вычислить концентрацию йода в амиловым спирте, если равновесная концентрация вещества в водном слое равна 0,3 *г* в 1 *л*.

Лабораторная работа № 3
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОНИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА КРИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: криометрическим методом определить изотонический коэффициент и кажущуюся степень электролитической диссоциации раствора хлорида натрия.

Общие сведения

Электролитами называются вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. К электролитам относятся соли, кислоты, основания. В молекулах этих веществ имеются ионные или ковалентные сильно полярные химические связи.

В водных растворах некоторые электролиты полностью распадаются на ионы. Другие электролиты распадаются на ионы частично, часть их молекул остается в растворе в недиссоциированном виде. Число, показывающее, какая часть молекул распалась на ионы, называется степенью электролитической диссоциации (степенью ионизации).

Степень электролитической диссоциации (α) равна отношению числа молекул, которые распались на ионы, к общему числу молекул в растворе:

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\,\%,$$

где n – число молекул, распавшихся на ионы; N – общее число растворенных молекул.

В зависимости от значения степени диссоциации все электролиты условно делят на три группы: $\alpha > 30$ % – сильные, $\alpha < 3$ % – слабые, $3\ \% < \alpha < 30\ \%$ – средней силы.

Поскольку при диссоциации число частиц в растворе возрастает, растворы электролитов обладают аномальными коллигативными свойствами. Уравнения, описывающие коллигативные свойства неэлектролитов, можно применить и для описания свойств идеальных растворов электролитов, если ввести поправочный, так называемый *изотонический*, коэффициент (i), например:

$$\pi_{осм} = iCRT\ ,\ \Delta T_{кр} = iKm, \text{ или } \Delta T_{кип} = iEm,$$

где m – моляльная концентрация растворенного вещества; K – криоскопическая постоянная для данного растворителя (для воды K = 1,86); E – эбулиоскопическая постоянная для данного растворителя (для воды E = 0,52); $\pi_{осм}$ – осмотическое давление; C – концентрация вещества в растворе (моль/л); R – универсальная газовая постоянная; $\Delta T_{кип}$ и $\Delta T_{кр}$ – повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора по сравнению с температурой кипения и кристаллизации чистого растворителя соответственно; T – температура.

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации электролита уравнением

$$i = 1 + \alpha(n - 1),$$

где n – количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Оборудование: криостат, термометр с ценой деления 0,1, воронка, мерная колба на 100 мл и лупа.

Реагенты: раствор хлорида натрия в воде (4,5 г в 100 мл воды).

Экспериментальная часть

Определение температуры замерзания. Для определения температуры замерзания растворителя и раствора применяют криостат, простейший вид которого представлен на рис. 1. В предварительно высушенную пробирку 3 объемом ~100 см^3 наливают такое количество дистиллированной воды (или другого растворителя), чтобы нижний резервуар термометра был полностью погружен в нее, но не касался дна пробирки (20–25 см).

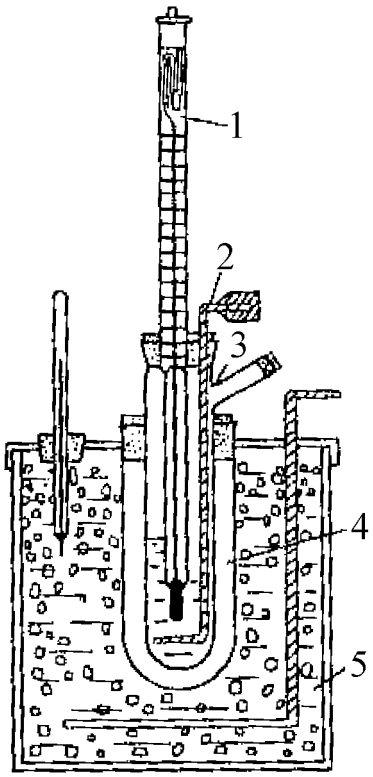


Рис. 1. Криостат: 1 – термометр; 2 – мешалка; 3 – пробирка с растворителем (раствором); 4 – внешняя пробирка; 5 – стакан с охладительной смесью

Термометр обтирают и переносят в исследуемую жидкость, предварительно охлажденную. Затем помещают пробирку 3 с термометром 1 и магнитной мешалкой 2 в более широкую пробирку 4 и ставят в охладительную смесь 5.

Воздушная прослойка между пробирками 3 и 4 служит для более равномерного охлаждения. При работе с водными растворами в качестве охладительной смеси применяют мелко раздробленный лед с поваренной солью.

Температуру охладительной смеси поддерживают постоянной (на 2–3 градуса ниже измеряемой температуры замерзания) посредством добавления льда или соли.

Приводят в действие мешалку и наблюдают за понижением температуры охлаждаемой жидкости. Температура может опуститься ниже истинной температуры замерзания (переохлаждение), после чего начинается ее кристаллизация. Вследствие выделения при этом теплоты кристаллизации температура повышается до истинной температуры замерзания и некоторое время остается постоянной. Замечают эту температуру, затем из внешней пробирки 4 вынимают пробирку 3 и нагревают ее рукой, чтобы расплавить кристаллы льда, после чего снова помещают пробирку в охладительную смесь для повторного определения температуры замерзания. Эту операцию повторяют три раз. Расхождение не должны превышать 0,1 градуса.

Когда температура замерзания растворителя определена, растворитель в пробирке заменяют на заранее приготовленный раствор с известной концентрацией. Пробирку с раствором помещают в охладительную смесь и при постоянном помешивании наблюдают температуру раствора. Начало кристаллизации растворителя из раствора должно сопровождаться уменьшением скорости охлаждения вследствие выделения теплоты кристаллизации, чаще при этом наблюдается даже небольшая остановка температуры. Эту температуру и следует считать температурой замерзания растворителя из раствора заданной концентрации. Далее, в связи с выделением кристаллов растворителя, концентрация раствора увеличивается, что ведет к понижению температуры замерзания. При чрезмерно длительном замораживании раствора (этого допускать не следует) произойдет кристаллизация больших количеств растворителя, и термометр может «вмерзнуть» в лед. В этом случае можно вынимать термометр из раствора лишь после расплавления льда.

Если кристаллизация начинается после некоторого переохлаждения раствора, то температура при этом быстро повышается, достигая истинной температуры замерзания, соответствующей раствору данной концентрации, после чего начинает падать из-за увеличения концентрации раствора. Сильное переохлаждение недопустимо по причине быстрой кристаллизации больших количеств растворителя и значительного изменения концентрации раствора.

Температуру замерзания определяют три раза (до получения воспроизводимых результатов), расплавляя кристаллы льда и снова охлаждая раствор.

Все результаты экспериментов заносят в табл. 1.

Таблица 1

Номер опыта	Температура кристаллизации растворителя	Температура кристаллизации раствора
1		
2		
3		
Среднее значение		
$\Delta T_{кр}$		

Определяют моляльную концентрацию хлорида натрия по уравнению

$$m = (g \cdot 1000) / (M \cdot V\rho),$$

где g – навеска хлорида натрия, г; M – молярная масса хлорида натрия; V – объем воды; ρ – плотность воды.

По уравнению $\Delta T_{кр} = iKm$ определяют изотонический коэффициент, а по уравнению $i = 1 + \alpha(n - 1)$ – кажущуюся степень электролитической диссоциации хлорида натрия в растворе.

Контрольные вопросы

1. На чем основан криоскопический метод определения молекулярного веса растворенных веществ?

2. Как влияет электролитическая диссоциация растворенного вещества на величину $\Delta t_{кр}$?

3. Как рассчитать степень электролитической диссоциации растворенного вещества, если даны вес и молярная масса растворенного вещества Δt?

4. Определите константу замерзания бензола, если температура замерзания чистого бензола t_0 = 5,5 °С, а температура замерзания раствора, содержащего 0,3120 г нафталина $C_{10}H_8$ в 20,0 г бензола, t = 4,88 °С. Ответ: $K_{зам}$ = 5,07.

5. Определите степень диссоциации хлоруксусной кислоты в растворе, содержащем 0,945 г $CH_2CLCOOH$ в 100 г H_2O. Понижение температуры замерзания $\Delta T_{зам}$ = 0,206°. Ответ: α = 0,11.

Практическое занятие 3.
ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В гетерогенных системах связь между числом независимых степеней свободы (С), числом фаз (Ф) и числом компонентов (К) выражается правилом фаз Гиббса:

$$С = К - Ф + 2.$$

Для равновесий: твердое вещество ↔ пар или жидкое вещество ↔ пар, находящихся при достаточно высокой температуре и при условии, что пар подчиняется закону идеального газа зависимость между давлением пара (Р) и температурой описывается уравнением Клаузиуса-Клайперона

$$d\ln p/dT = \Delta H_{ф.п}/RT^2 .$$

Для приближенных расчетов можно предположить, что $\Delta H_{ф.п}$ не зависит от температуры и для равновесия жидкое вещество ↔ пар равна теплоте испарения ($\Delta H_{исп}$ при нормальной температуре кипения ($T_{нтк}$). При этих условиях, интегрирование последнего уравнения приводит к тому, что температуру кипения при давлении р или давление при температуре Т можно определить по уравнению:

$$\ln p = \ln p_o - (1/T - 1/T_{нтк})\, \Delta H_{кип}/R$$

где p_o = 1,01 10^5 Па.

Задание. Вычислите давление насыщенного пара вещества А при температуре Т и определите температуру кипения данного вещества при давлении р. Сделайте вывод о влиянии давления на температуру кипения. Теплота испарения ($\Delta H_{исп}$) при нормальной температуре кипения ($T_{нтк}$) приведена в табл .

Таблица

№ варианта	Вещество	$T_{нтк}$,К	$\Delta H_{исп}$ при $T_{нтк}$, Дж/моль	Т,К	Р, Па
1,14	C_6H_5OH (фенол)	455	45,9	355	$2\ 10^5$
2,15	HNO_3	357	38,2	300	$3\ 10^5$
3,16	Br_2	331,5	29,6	270	$4\ 10^5$
4,17	H_2O	373	40,7	300	$2\ 10^5$
5,18	CS_2	319,5	26,8	250	$3\ 10^5$
6,19	CCl_4	350	30	300	$4\ 10^5$
7,20	Hg	630	59,3	550	$2\ 10^5$
8,21	*м*-ксилол	417	42,7	250	$3\ 10^5$
9,22	толулол	383	38	230	$4\ 10^5$
10,23	*м*-крезол	476	См. [6]	380	$2\ 10^5$
11,24	C_2H_5OH этанол	351,5	39,5	280	$3\ 10^5$
12,25	C_3H_6O ацетон	329,3	30,8	300	$4\ 10^5$
13,26	Гексан	342	См. [6]	273	$5\ 10^5$

Практическое занятие 4.
Расчеты по диаграммам кипения.
Расчеты по диаграммам кипения с азеотропами

Согласно закону Рауля для идеальных или очень разбавленных растворов зависимость давления насыщенных паров растворителя (p) над раствором от мольной доли растворителя (x_p) описывается уравнением:

$$p = p^o x_p,$$

где p^o – парциальное давление над чистым растворителем.

Парциальное давление паров растворителя над раствором прямо пропорционально его мольной доле в растворе.

Если оба компонента раствора летучие вещества, то закон Рауля справедлив для каждого из них:

$$p_i = p_i^o x_i$$

Закон Рауля можно сформулировать иначе. Относительное понижение давления пара какого-либо компонента над раствором равно мольной доле другого компонента в растворе:

$$(p_A^o - p_A)/ p_A^o = x_B$$

Обе формулы идентичны.

Если оба компонента летучие вещества, то закон Рауля выполняется для каждого из компонентов:

$$p_A = p_A^o x_A \quad и \quad p_B = p_B^o x_B.$$

Общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений:

$$p = p_B + p_A = p_A^o x_A + p_B^o x_B = p_B^o + (p_A^o - p_B^o) x_A.$$

В реальных разбавленных растворах для растворителя соблюдается закон Рауля, а для растворенного вещества выполняется закон Генри :

$$P_B = K x_B,$$

где К- константа Генри.

В реальных растворах энергия взаимодействия разнородных молекул (U_{AB}) неравна энергии взаимодействия однородных молекул (U_{AA}, U_{BB}).

1. Если $U_{AB} < U_{AA}$, то их переход в пар облегчается и давление повышается, т. е. образуются реальные растворы с положительным отклонением от закона Рауля.

2. Если $U_{AB} > U_{AA}$, то их переход в пар затруднен, давление уменьшается, и образуются реальные растворы с отрицательным отклонением от закона Рауля.

Законы Коновалова.

Первый закон.

a) Повышение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе приводит к увеличению его содержания в паровой фазе.
b) Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, богаче тем компонентом, добавление которого в жидкость приводит к увеличению полного давления или уменьшению температуры кипения.

На различии состава пара и жидкости основан способ разделения двух компонентов методом фракционной перегонки. Исходную жидкость состава x_1 нагревают до температуры кипения, при которой происходит испарение и образуется пар. Он после охлаждения образует жидкость состава x_2. Дальнейшее нагревание этой жидкости состава x_2 в точке кипения будет испаряться и образует жидкость состава x_3 и т. д. Таким образом, пар обогащается первым компонентом, а жидкость - вторым, поэтому в результате фракционной перегонки

более летучий компонент (x_1) будет отгоняться в виде пара, а менее летучий компонент (x_2) - в виде конденсата.

Второй закон.

При больших отклонениях от закона Рауля на диаграмме жидкость - пар наблюдаются экстремумы. «Экстремумы на диаграмме жидкость - пар соответствуют такому равновесию жидкости и пара, при котором их составы одинаковы».

В точках экстремума образуется нераздельно кипящая жидкость, которая называется **азеотропом.** Диаграммы состояния в случае образования азеотропа можно рассматривать как две диаграммы. Азеотропную смесь путем фракционной перегонки разделить нельзя.

Правило рычага: Отношение масс равновесных фаз обратно пропорционально отношению длин отрезков, на которые коннода делится точкой общего состава системы:

$$\frac{m_{ж}}{m_{г}} = \frac{(x_{г} - x)}{(x - x_{ж})},$$

где $m_ж$ и $m_г$ – массы жидкой и газовой фазы, $x_ж$, $x_г$ и x – концентрации вещества в жидкой газовой и исходной смеси соответственно.

Отклонение растворов от идеального состояния можно учитывать заменой концентраций в термодинамических уравнениях *активностями*. Они подбираются так, чтобы после замены концентраций активностями термодинамические равновесия в идеальных растворах удовлетворяли опытным данным, когда раствор как угодно отличается от идеального.

Активность можно назвать эффективной концентрацией, при которой реальный раствор приобретает термодинамические свойства данного идеального раствора. Введением активности учитывается взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества, например эффект гидратации и другие взаимодействия в растворе. Активность растворителя *a* в растворе равна отношению давлений его насыщенного пара над раствором и над чистым растворителем: $a = p/p_o$.

Величина активности, особенно в концентрированных растворах, может сильно отличаться от величины концентрации. Мерой отклонения поведения растворенного вещества от законов идеальных растворов служит *коэффициент активности,* связывающий активность *a* и концентрацию:

$$a = x\,\gamma$$

где *x*- мольная доля растворенного веществ; *γ* - рациональный коэффициент активности.

Пример 1. Рассчитайте состав раствора бензол-толуол, который при нормальном давлении кипит при температуре 100 ^{o}C , а также состав пара над данным раствором. Раствор считать идеальны, а давление параов бензола и толуола при 100 ^{o}C равны ($p_Б^o$)1,8 10^5 и ($p_Т^o$) 0,74 10^5 Па, соответственно.

Решение. Мольную долю бензола в растворе находим по закону Рауля

$$p = p_Т^o + (p_Б^o - p_Т^o)\, x_Б$$

$$1{,}013\ 10^5 = 0{,}74\ 10^5 + (1{,}8\ 10^5 - 0{,}74\ 10^5)\, x_Б, \text{ откуда } x_Б = 0{,}257.$$

Мольная доля толуола в растворе равна $x_Т = 1 - 0{,}257 = 0{,}743$.

Мольная доля бензола в газовой фазе рана

$$x_Б = p_Б/p = p_Б^o\, x_Б/p = 0{,}257 \cdot 1{,}8\ 10^5/1{,}013 \cdot 10^5 = 0{,}456,$$

а мольная доля толуола $x_Т = 1 - 0{,}456 = 0{,}544$.

Лабораторная работа № 4
ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ БИНАРНОЙ СМЕСИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: определение температур кристаллизации смеси метилстеарат-парафин различного состава и построение диаграммы температура – состав; изучение фазового равновесия данной двухкомпонентной системы.

Общие сведения

Вещество может находиться в следующих агрегатных состояниях: газообразном, жидком, твердом или кристаллическом. Термодинамическая система, внутри которой нет поверхностей раздела, называется гомогенной. Термодинамическая система, имеющая поверхности раздела, называется гетерогенной.

Фазой (Ф) называется часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми физико-химическими свойствами.

Составляющие вещества каждой фазы называются компонентами.

ЧИСЛО НЕЗАВИСИМЫХ ТЕРМОДИНАЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ (температура, давление, электрическое или магнитное поле, поле тяготения и др.), состояние фаз равновесной системы, изменение которых в некоторых

пределах не вызывает исчезновения одних и образование других фаз, называется ЧИСЛОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ (C).

При равновесии связь между числом фаз, компонентов и термодинамических степеней свободы (C) выражается правилом фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + n,$$

где n – число внешних факторов, оказывающих влияние на термодинамическое состояние системы.

Если из внешних факторов на систему оказывает влияние только температура, то $n = 1$.

Для изучения равновесия кристаллы – жидкий раствор широко применяются диаграммы плавкости, выражающие зависимость температур плавления смесей от их состава. Вид диаграмм плавкости определяется взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях.

Для построения диаграмм плавкости применяется метод термического анализа, основанный на изменении температуры нагреваемой или охлаждаемой системы во времени.

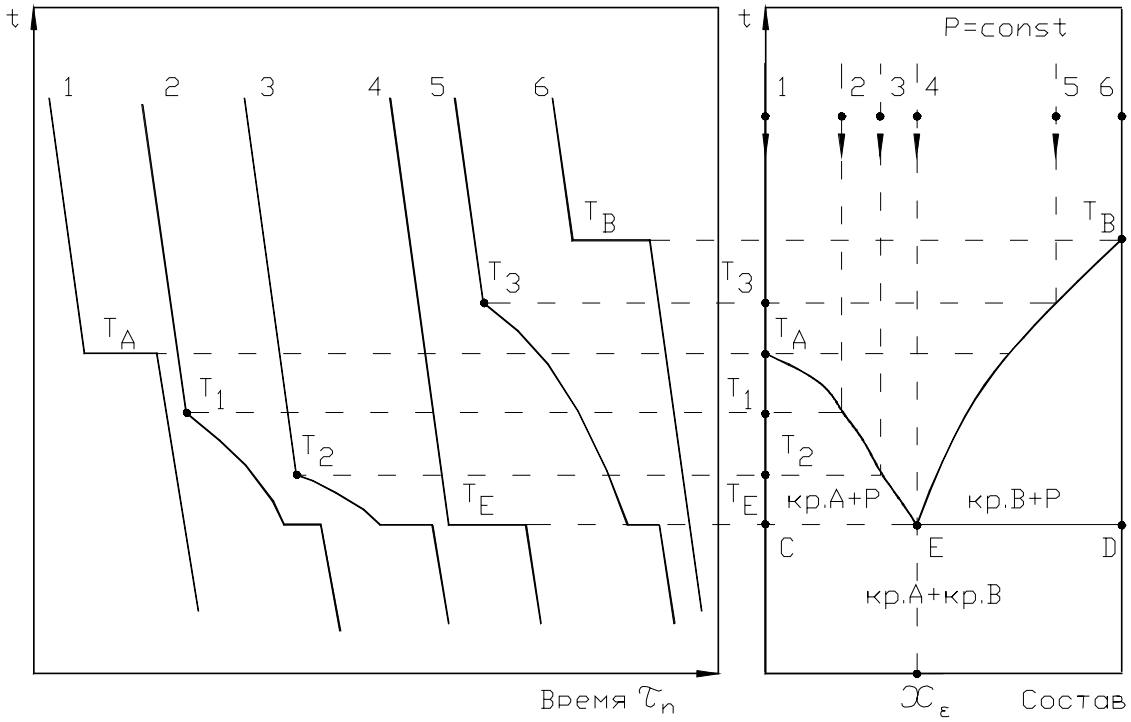
Для построения кривых охлаждения готовят смеси из двух компонентов различного состава. Каждую смесь расплавляют, а затем медленно охлаждают и отмечают температуру в зависимости от времени охлаждения. При изменении фазового состояния системы на кривых охлаждения появляются изломы или горизонтальные участки. В зависимости от природы системы и ее состава кривые охлаждения имеют различный вид.

Рассмотрим процесс охлаждения смесей различного состава, диаграмма плавкости которых изображена на рис. 1. При охлаждении расплава чистого компонента A до температуры его кристаллизации T_A наблюдается понижение температуры расплава ($C = 1 – 1 + 1 = 1$). При температуре T_A начинается выпадение кристаллов компонента A из расплава, при этом составы твердой и жидкой фаз сохраняются одинаковыми. Выделяющаяся теплота кристаллизации компенсирует потерю теплоты в окружающую среду, благодаря чему температура в процессе кристаллизации сохраняется постоянной. На кривой охлаждения 1 наблюдается температурная остановка ($C = 1 – 2 + 1 = 0$). По окончании кристаллизации компонента A температура вновь начнет понижаться ($C = 1 – 1 + 1 = 1$).

При охлаждении расплава, содержащего оба компонента (точка 2), плавное понижение температуры наблюдается до температуры T_1, при которой из расплава начнет кристаллизоваться компонент A.

Вследствие выделения теплоты кристаллизации скорость охлаждения системы уменьшается, и на кривой охлаждения 2 появляется излом. При кри-

сталлизации компонента *A* наблюдается замедленное понижение температуры ($C = 2 - 2 + 1 = 1$) и изменение состава расплава до эвтектического. При эвтектической температуре кристаллизуется эвтектика, состоящая из кристаллов компонентов *A* и *B*. На кривой охлаждения 2 наблюдается температурная оснастка ($C = 2 - 3 + 1 = 0$) до тех пор, пока не закристаллизуется вся эвтектика, после чего температура начнет понижаться ($C = 2 - 2 + 2 = 1$).



а) б)

Рис. 1. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) неизоморфной смеси без образования химических соединений

Кривая охлаждения расплава эвтектического состава (точка 4) – плавное понижение температуры, которое наблюдается до эвтектической температуры, при которой происходит полная кристаллизация эвтектики.

Процесс охлаждения расплава (точка 5) аналогична процессу охлаждения расплавов 2 и 3, а расплава (точка 6) – процессу охлаждения расплава 1. Различие состоит лишь в том, что из расплавов 5 и 6 кристаллизуется компонент *B*.

Для построения диаграммы плавкости по кривым охлаждения точки изломов на кривых охлаждения смесей разного состава сносятся на диаграмму температура – состав, как это показано на рис. 1, и диаграмма разбивается на отдельные области.

Это простейший вид диаграммы плавкости, характерный для систем, в которых при охлаждении расплава любого состава кристаллизуются чистые компоненты (рис. 1).

На этой диаграмме точки T_A и T_B изображают температуры плавления (кристаллизации) чистых компонентов *A* и *B*. Если к компоненту *A* добавить компонент *B*, то температуры начала кристаллизации компонента *A* из расплава будут ниже T_A (кривая T_AE). Аналогично, прибавление компонента *A* к компоненту *B* приводит к понижению температуры начала кристаллизации из расплава компонента *B* (кривая T_AE), линии T_AE и T_BE называются линиями ликвидуса.

В отличие от чистых компонентов, большинство бинарных смесей кристаллизуется (плавится) не при постоянной температуре, а в определенном интервале температур, который определяется составом системы. Наинизшая температура, при которой заканчивается кристаллизация расплава любого состава (или начинается плавление системы), называется эвтектической температурой. Линия *CD* отвечает эвтектической температуре, ниже которой не может существовать линий ликвидуса солидуса (точка *E* называется эвтектической точкой, а расплав, состав которого изображен точкой *E*, называется эвтектическим расплавом).

Смесь кристаллов компонентов *A* и *B*, выпавшая из этого расплава при эвтектической температуре, называется эвтектической смесью, или просто эвтектикой.

Линии ликвидуса и солидуса делят все поле на ряд областей, которые указаны на диаграмме.

Существуют системы, в которых образуются как устойчивые химические соединения, не разлагающиеся при плавлении, так и химические соединения, разлагающиеся при плавлении.

Оборудование: пробирки со смесями, термометр и секундомер.

Реагенты: смеси метилстеарат-парафин с массовой долей парафина 100, 80, 60, 40, 20, 10 и 0 %

Экспериментальная часть

Для исследования используется система метилстеарат-парафин. При работе смесь массой 30–50 г заданного состава помещают в стеклянную пробирку и смесь расплавляют на водяной бане. После этого в расплав смеси помещают термометр, чтобы он не касался дна и стенок пробирки, и

по секундомеру через каждые 5…10 с записывают показания термометра в табл. 1.

Таблица 1

Содержание парафина в смеси, %	Температура смеси при времени, с.								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
100									
80									
60									
40									
20									
10									
0									

После затвердения смеси производят еще 5–6 измерений, затем смесь расплавляют, вынимают термометр из пробирки 1 и опыт прекращают. Аналогичные измерения проводят со всеми смесями различного состава.

По данным табл. 1 строят кривые охлаждения в координатах: температура – время, по которым определяют температуру излома – начала кристаллизации каждой смеси и эвтектической остановке.

Полученные данные сводят в табл. 2. По данным табл. 2 строят диаграмму температура – состав и проводят ее анализ, пользуясь правилом фаз Гиббса.

Таблица 2

Содержание парафина в смеси, %	100	80	60	40	20	10	0
Температура начала застывания, °С							
Температура эвтектики, °С							

Контрольные вопросы

1. Что такое фаза, компонент, степень свободы?
2. Сформулируйте правило фаз Гиббса.
3. В чем заключается физико-химический метод анализа?
4. Что такое правило рычага?
5. Что происходит в эвтектической точке?
6. Что такое диаграмма состояния?

Лабораторная работа № 5
ОПРЕДЕЛЕНИЕ *pH* РАСТВОРОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ. СВОЙСТВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Цель работы: приобрести навыки расчета и приготовления буферных растворов, а также измерения *pH* растворов потенциометрическим методом с использованием *pH*-метра.

Общие сведения

В организме часто встречаются равновесия, в которых участвуют кислоты и основания, – кислотно-основные равновесия (включая гидролиз солей).

Растворы, содержащие одновременно слабые кислоты и сопряженные им основания, обладают свойством достаточно стойко сохранять постоянство концентрации ионов водорода как при добавлении к ним сильных кислот и оснований, так и при разведении. Такие растворы называют буферными. Буферным растворам (системам) принадлежит важная роль в сохранении постоянства *pH* жидких сред организма (поддержания кислотно-основного равновесия).

Концентрацию ионов водорода и *pH* в буферных растворах можно рассчитать по формулам:

$$\left[\mathrm{H}^+\right] = \mathrm{K}_\text{в} c(\text{соль})_\text{основ}\, c(\text{основания}),$$

$$pH = p\mathrm{K}_\text{в} - p\mathrm{K}_\text{основ} + \lg\frac{c(\text{основан})}{c(\text{соли})},$$

где $\mathrm{K}_\text{а}$ – константа кислотности слабой кислоты; c(кислота) – концентрация слабой кислоты в буфере; c(соль) – концентрация в буфере соли слабой кислоты.

Концентрацию ионов водорода и *pH* в буферных растворах, содержащих слабые основания и их соли, образованные с сильной кислотой, можно рассчитать по формулам:

$$\left[\mathrm{H}^+\right] = \mathrm{K}_\text{в} c(\text{соль})_\text{основ}\, c(\text{основания}),$$

$$pH = p\mathrm{K}_\text{в} - p\mathrm{K}_\text{основ} + \lg\frac{c(\text{основан})}{c(\text{соли})},$$

где $К_в$ – ионное произведение воды (10^{-14}); $К_{основ}$ – константа диссоциации слабого основания; *c*(основ) – концентрация слабого основания в буфере; *c*(соль) – концентрация в данном буфере соли.

Способность буферных систем удерживать на определенном уровне концентрацию ионов водорода является ограниченной. Количественной характеристикой этой способности является буферная емкость. Буферную емкость выражают количеством вещества эквивалента сильной кислоты (или основания), которое следует добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить *pH* на единицу:

$$Б = \frac{n(1/zX)}{(pH_1 - pH_2) \cdot V(Б)},$$

где Б – буферная емкость, моль/л; $n(1/zX)$ – количество вещества эквивалента кислоты или щелочи, прибавленное к объему буфера *V*(Б); pH_1 – водородный показатель до добавления сильной кислоты (щелочи); pH_2 – водородный показатель после прибавления к буферу кислоты (щелочи).

Количество вещества эквивалента кислоты (щелочи) можно определить титриметрически.

К определенному объему буферного раствора *V*(Б) с известным водородным показателем pH_1 прибавляют определенный объем кислоты *V*(к) с известной молярной концентрацией до значения водородного показателя pH_2. Тогда в расчете на 1 л буфера количество вещества эквивалента прибавленной кислоты $n(1/zX)$ будет равно

$$Б = \frac{n(1/zX)}{(pH_1 - pH_2) \cdot V(Б)},$$

Преобразуем эту формулу и получаем расчетную формулу для буферной емкости по результатам анализа:

Измерение *pH* растворов осуществляется с использованием стеклянного электрода (рис. 1). Применение стеклянного электрода основано на том, что содержащиеся в структуре стекла катионы (калия, лития или натрия) могут обмениваться с катионами раствора (H^+), в то время как анионы стекла не могут обмениваться с раствором.

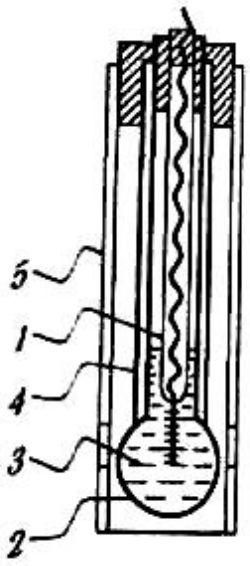


Рис. 1. Стеклянный электрод: 1 – внутренний электрод;
2 – мембрана; 3 – внутренний раствор; 4 – толстостенная трубка;
5 – защитная трубка для шарикового электрода

Таким образом, между стеклом и раствором устанавливается разность потенциалов, обусловленная неодинаковым распределением катионов водорода между стеклом и раствором. Непосредственно измерить эту разность потенциалов не представляется возможным, но можно измерить разность потенциалов между двумя растворами, расположенными по разные стороны стеклянной мембраны. Если внутри стеклянного шарика находится раствор с известной концентрацией ионов водорода, то разность потенциалов будет зависеть только от концентрации ионов водорода в исследуемом растворе.

Измерение *pH* раствора осуществляется на приборе *pH*-метре, который измеряет ЭДС гальванической цепи:

$$\text{Ag, AgCl} \mid \text{HCl(0,1 моль/л)} \Big| \begin{matrix}\text{Стеклянная} \\ \text{мембрана}\end{matrix} \Big| \text{H}^+ \parallel \text{KCl(нас. раствор)} \mid \text{AgCl, Ag.}$$

ЭДС (ΔE) этой цепи определяется следующим уравнением:

$$\Delta E = E_{\text{хсэс}} - E^{\text{o}}_{\text{ст}} - \text{K} \lg[\text{H}^+],$$

где $E_{\text{хсэс}}$ – потенциал хлорсеребряного электрода сравнения (0,222В); $E^{\text{o}}_{\text{ст}}$ и К – постоянные стеклянного электрода, которые зависят от марки стекла.

Таким образом, ЭДС находится в линейной зависимости от *pH* раствора:

$$\Delta E = \text{const} + \text{K}\, pH.$$

Оборудование: *pH*-метр, бюретки, пипетки, колбы, химические стаканы.

Реагенты: раствор уксусной кислоты, ацетат натрия, раствор хлороводородной кислоты и раствор гидроксида натрия.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. *Приготовление буферных смесей с различным значением pH.* В три стакана из бюретки с раствором уксусной кислоты (c = 0,1 моль/л) и раствором ацетата натрия с той же концентрацией приливают растворы в объемах, указанных в табл. 1.

Таблица 1

	Пробирка		
	№ 1	№ 2	№ 3
Объем раствора кислоты, мл	27	15	3
Объем раствора соли, мл	3	15	27
Соотношение [кислота]:[соль]	9:1	1:1	1:9
Значение *pH*, найденное в опыте			
Значение *pH*, вычисленное			

Перемещайте полученные растворы и произведите измерение их *pH*. Запишите значения *pH* для каждого из растворов в табл. 1. Рассчитайте *pH* и также запишите их в табл. 1. Сравните действительные значения *pH* с рассчитанным значением. Растворы сохраните для проведения следующих опытов. Определите $К_{дис}$ кислоты на основе опытных значений *pH* данных буферных систем.

Опыт 2. *Влияние разбавления на pH буферной смеси*. Возьмите два чистых мерных стакана на 50 мл и отберите в них из пробирки № 2 5,0 и 10,0 мл буферного раствора. Доведите объем в стаканах водой до метки. Определите *pH* полученных растворов на *pH*-метре.

Изменяется ли *pH* при разведении буферного раствора?

Опыт 3. *Действие на буферные растворы кислот и щелочей. Определение буферной емкости.* Возьмите 4 чистых стакана. В один из них отберите пипеткой 30 мл буферного раствора, приготовленного в опыте 1 из стакана № 1, во второй 30 мл буферного раствора, приготовленного в опыте 1 из стакана и № 3. В третий стакан налейте 30 мл дистиллированной воды, в четвертый стакан налейте 30 мл 0,9 % раствора NaCl. Определите *pH* полученных растворов на *pH*-метре. Результаты измерений запишите в табл. 2.

Таблица 2

Номер стакана	Содержание стакана	Значение *pH*		
		Исходное	После прибавления	
			HCl 0,05 моль/л	NaOH 0,05 моль/л
1	Ацетатный буфер № 1			–
2	Ацетатный буфер № 3		–	
3	Вода		–	
4	Раствор NaCl			–

Прибавьте в стаканы № 1 и 4 по 3 мл раствора HCl (c = 0,05 моль/л). Запишите новые значения *pH* растворов.

В стаканы № 2 и 3 прибавляйте по 3,0 мл раствора NaOH (c = 0,05 моль/л). Запишите новые значения *pH* растворов.

Сформулируйте выводы из опыта, основанные на наблюдениях.

Для опытов с буферными растворами рассчитайте значение буферной емкости.

Контрольные вопросы

1. Приведите примеры буферных систем с *pH* больше и меньше 7 при равных концентрациях кислоты и сопряженного основания.

2. В каком направлении изменится *pH* буферной системы NH_4Cl / NH_3 при добавлении NH_4Cl?

3. Какой из двух буферных растворов характеризуется меньшим значением *pH*: а) NaH_2PO_4 / Na_2HPO_4; б) NH_4Cl / NH_3, – если в обоих случаях соотношение [кислота] : [соль] одинаково?

4. Как изменится буферная емкость при разведении буферов? Изменяется ли при этом pH?

Практическое занятие 5.
ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Гетерогенные равновесия играют в жизнедеятельности организма важную роль. Один из примеров такого равновесия – это формирование костной ткани в живом организме, неорганическую основу которой составляет фосфат кальция. При неблагоприятных условиях возможны нарушения нормально протекающих процессов, приводящие к патологии и образованию твердой фазы в тканях организма – образование камней в желче- и мочевыводящих системах, отложение уратов при подагре и др.

Поэтому изучение гетерогенных равновесий необходимо для понимания закономерностей образования и растворения малорастворимых соединений в живых организмах.

Равновесие между неоднородными частями системы не подчиняется за-

кону действующих масс. $CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2$ - это гетерогенная реакция диссоциации карбоната кальция, которая протекает при высокой температуре в замкнутом сосуде. Здесь $CaCO_3$ и CaO находятся в твердом состоянии, а CO_2 - в газообразном. Если бы эта реакция протекала как гомогенная реакция в газовой фазе, то можно было бы написать:

$$K_p = p_{CaO}\, p_{CO_2}/p_{CaCO_3},$$

где p_{CaCO_3}, p_{CO_2} и p_{CaO} - упругости паров соответственно $CaCO_3$; CO_2 и CaO. Однако упругости паров твердых веществ являются при данной температуры величинами постоянными, поэтому

$$K = p_{CaO}/p_{CaCO_3}.$$

Если подставить это выражение в предыдущее выражение, то получится

$$K_p = K\, p_{CO_2} \text{ или } K_p/K = p_{CO_2}.$$

Это равенство показывает, что давление может иметь только одно определенное значение при данной температуре. Это давление называется давлением диссоциации $CaCO_3$, или упругостью диссоциации. Оно не зависит от концентрации $CaCO_3$ и CaO в данной системе.

Произведение растворимости. Гетерогенное равновесие «осадок $\overset{\leftarrow}{\rightarrow}$ насыщенный раствор» подчиняется правилу произведения растворимости. В насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций ионов, возведенных в степень стехиометрических коэффициентов есть величина постоянная при данной температуре. Для электролита, диссоциация которого описывается уравнением:

$$A_mB_{n(т)} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} mA^+ + nB^-$$

произведение растворимости записывается в виде:

$$ПР\ A_mB_n = [A^+]^m \cdot [B^-]^n$$

Если в насыщенном растворе малорастворимого соединения произведение концентраций ионов, возведенных в степень стехиометрических коэффициентов, превышает произведение растворимости:

$$ПР\ A_mB_n < [A^+]^m \cdot [B^-]^n,$$

то наблюдается смещение равновесия в сторону образования твердой фазы и наблюдается образование осадка.

Если же произведение растворимости не превышено:

$$ПР\ A_mB_n > [A^+]^m \cdot [B^-]^n$$

то образования осадка не происходит. Следует отметить, что ПР – величина безразмерная, а концентрации ионов при этом выражаются в моль/л.

Пример 1. произведение растворимости $Ag_2Cr_2O_7$ равно $2{,}0 \cdot 10^{-7}$. вычислить концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе $Ag_2Cr_2O_7$ в моль/л и г/л.

Решение. Запишем уравнение диссоциации соли:

$$Ag_2Cr_2O_7 \overset{\rightarrow}{\leftarrow} 2Ag^+ + Cr_2O_7^-$$

и выражение для произведения растворимости:

$$ПР(Ag_2Cr_2O_7) = [Ag^+]^2[Cr_2O_7^-]$$

Пусть концентрация насыщенного раствора $Ag_2Cr_2O_7$ равна х моль/л. Т.к. соль – электролит сильный (хотя и малорастворимый), то она полностью распадается на ионы и концентрация их составит в соответствии с уравнением:

$$\overset{X}{Ag_2Cr_2O_7} \underset{\leftarrow}{\rightarrow} \overset{2X}{2Ag^+} + \overset{X}{Cr_2O_7^{2-}}$$

подставим концентрации в произведение растворимости:

$(2x)^2 \cdot x = 2x^3 = ПР(Ag_2Cr_2O_7) = 2{,}0 \cdot 10^{-7}$

тогда $x = \sqrt[3]{\frac{2{,}0 \cdot 10^{-7}}{2}} = 3{,}7 \cdot 10^{-3}$ моль/л

и концентрация ионов серебра:

$[Ag+] = 2x = 7{,}4 \cdot 10^{-3}$ моль/л $= 7{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot M(Ag+) = 7{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot 108 = 0{,}7992$ г/л.

Пример 2. Произведение растворимости сульфата кальция равно $6{,}1 \cdot 10^{-5}$. выпадет ли осадок при смешивании равных объемов 0,01 М раствора хлорида кальция и 0,02 М раствора сульфата натрия?

Решение. После смешивания объем раствора станет в 2 раза больше объема каждого из взятых растворов, в связи с чем концентрации растворенных веществ уменьшатся в 2 раза и составят:

$C(CaCl_2) = 0{,}005$ моль/л

$C(Na_2SO_4) = 0{,}01$ моль/л

Концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе:

$[Ca^{2+}] = C(CaCl_2) = 0{,}005 = 5 \cdot 10^{-3}$

$[SO_4^{2-}] = C(Na_2SO_4) = 0{,}01 = 1 \cdot 10^{-2}$

а произведение концентраций будет равно:

$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-5} < ПР$

произведение растворимости не превышено, следовательно осадок не выпадет.

Пример 3. произведение растворимости сульфата стронция равно $3{,}6 \cdot 10^{-7}$. сравнить растворимость сульфата стронция в чистой воде и растворе, содержащем сульфат натрия в концентрации 0,3 моль/л.

Решение. Соль диссоциирует по уравнению:

$$SrSO_4 \rightarrow Sr^{2+} + SO_4^{2-}$$

Пусть растворимость соли в чистой воде составит х моль/л, тогда $[Sr^{2+}] = [SO_4^{2-}] =$ х моль/л в соответствии с уравнением диссоциации и $ПР = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}] = x \cdot x = x^2 = 6 \cdot 10^{-4}$,

откуда $x = \sqrt{3{,}6 \cdot 10^{-7}} = 6{,}0 \cdot 10^{-4}$ *моль / л* – такова растворимость сульфата стронция в чистой воде.

В растворе сульфата стронция в сульфате натрия концентрация SO_4^{2-} складывается из концентрации сульфата стронция и концентрации сульфата

натрия. Но, поскольку сульфат натрия, в отличие от сульфата стронция, растворим хорошо, то вкладом сульфата стронция можно пренебречь и
$[SO_4^{2-}] = C(Na_2SO_4) = 0{,}3$ моль/л
т.к. ПР соли для данной температуры величина постоянная, то:

$$\left[Sr^{2+}\right] = \frac{ПРSrSO_4}{\left[SO_4^{2-}\right]} = \frac{3{,}6 \cdot 10^{-7}}{0{,}3} = 1{,}2 \cdot 10^{-6}\, моль/л$$

Из уравнения диссоциации сульфата стронция следует, что $C(SrSO_4) = [Sr^{2+}] = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, т.е. в растворе сульфата натрия указанной концентрации растворимость сульфата стронция в 500 раз меньше, чем в чистой воде, что свидетельствует о сдвиге гетерогенного равновесия в сторону образования твердой фазы (осадка сульфата стронция). Т.о. можно сделать вывод, что наличие в растворе вещества с одноименным ионом вызывает сдвиг гетерогенного равновесия в сторону образования осадка и уменьшения растворимости малорастворимого соединения по сравнению с чистой водой.

Теория гетерогенного равновесия позволяет понять действие препаратов для коррекции гетерогенного равновесия в организме. Между костной тканью, в состав которой входит гидроксоаппатит $Ca_5(PO_4)_3OH$ и ионами Ca^{2+}, PO_4^{3-}, OH^- в организме существует гетерогенное равновесие. При избытке ионов кальция равновесие нарушается и наблюдается отложение костей кальция. Для корректировки этого процесса применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты Na_2ЭДТА:

$$Na_2ЭДТА^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaNa_2ЭДТА$$

При этом ионы кальция сыворотки крови связываются в прочный комплекс, нарушается равновесие между костной тканью и ионами кальция в сыворотке крови. Потеря ионов кальция возмещается за счет мобилизации кальция из костной ткани и отложений в организме.

Задание.

1. Какой концентрации карбонат-иона следует достичь для образования осадка из раствора нитрата кальция с концентрацией 0,5 моль/л?
2. Раствор сульфата с концентрацией 0,01 моль/л находится в контакте с осадком карбоната кальция. Рассчитайте концентрацию ионов кальция в жидкости над осадком. Вычислите массу кальция, находящегося в виде ионов в 0,5 л этой жидкости.
3. Вычислите массу нитрата свинца, которую надо добавить к водному раствору карбоната натрия с концентрацией 0,01 ммоль/л объемом 200 мл для образования осадка.
4. Какой концентрации иодид-ионов следует достичь, чтобы из насыщенного водного раствора хлорида серебра выпал осадок иодида серебра?
5. Произведение растворимости MgS при 25^0C равно $2{,}0 \cdot 10^{-15}$. Образуется ли осадок MgS при смешении равных объемов 0,004н $Mg(NO_3)_2$ и 0,0006н Na_2S? Степени диссоциации принять за единицу.
6. Вычислите массу серебра, содержащегося в виде ионов в насыщенном водном растворе цианида серебра объемом 500 мл.

7. ПР(PbI_2) при 15^0С равно $8{,}7\cdot10^{-9}$. Вычислите концентрацию ионов Pb^{2+} и I^- в насыщенном растворе PbI_2.
8. Образуется ли осадок $Fe(OH)_3$, если к 1 л 0,006н $FeCl_3$ прибавить 0,125 л 0,0001М раствора КОН?. (ПР($Fe(OH)_3$)=$3{,}8\cdot10^{-38}$). Степень электролитической диссоциации исходных веществ принять равной 1.
9. Вычислите массовую концентрацию ионов свинца (в граммах на литр) в насыщенном растворе хлорида свинца.
10. Растворимость Aq_3PO_4 в воде при 20^0 С равна 0,0065 г/л. Рассчитайте величину произведения растворимости.
11. ПР ($Ca_3(PO_4)_2$) при 25^0 С равно $1\cdot10^{-25}$. Рассчитайте концентрации ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} в насыщенном растворе $Ca_3(PO_4)_2$ при 25^0С.

Лабораторная работа № 6
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: измерение электропроводности раствора электролита NaCl, построение зависимостей удельной и молярной электропроводности от концентрации раствора (c) и от $\sqrt{c}$ соответственно, определение молярной электропроводности при бесконечном разбавлении. Сравнение полученной величины с табличным значением.

Общие сведения

Носителями зарядов в растворах электролитов служат ионы. Поэтому протекание электрического тока, т.е. направленное движение зарядов осуществляется с одновременным переносом массы (возникновением потоков миграции). Во избежание осложнений, связанных с одновременной диффузией, изучение электропроводности растворов проводят при использовании переменного тока высокой частоты. При наложении на раствор переменной разности потенциалов ионы колеблются около некоторого среднего положения, и переноса вещества не происходит.

Как и для обычных металлических проводников, сопротивление растворов рассчитывается по формуле

$$R = \rho\frac{l}{S}, \qquad (1)$$

где ρ – удельное сопротивление; l – длина проводника (расстояние между электродами); S – площадь поперечного сечения проводника (для растворов – площадь электродов).

Величина, обратная удельному сопротивлению

$$æ = \frac{1}{\rho} \qquad (2)$$

называется *удельной электропроводностью*. Из формул (1) и (2) следует, что размерность удельной электропроводности [æ] = $Ом^{-1}м^{-1}$ = См/м и следует ее определение.

Удельной электропроводностью называется электропроводность объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1 $м^2$ и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Зависимости удельной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов представлены на рис. 1.

При $c \to 0$ величина æ стремится к удельной электропроводности чистой воды, которая составляет приблизительно 10^{-5} См/м и обусловлена присутствием ионов H_3O^+ и OH^-, возникающих при частичной диссоциации воды. С ростом концентрации электролита удельная электропроводность æ сначала увеличивается, что объясняется увеличением числа ионов (носителей заряда) в растворе. Однако, чем больше ионов в растворе, тем сильнее проявляется ион-ионное взаимодействие, приводящее к замедлению движения ионов, а также к их ассоциации. Поэтому почти всегда зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита проходит через максимум (рис.1).

Чтобы выделить эффекты ион-ионного взаимодействия, удельную электропроводность æ делят на концентрацию. В случае если в качестве концентрации выбрана молярная концентрация *c*, полученную величину называют молярной электропроводностью

$$\lambda = æ/c. \qquad (3)$$

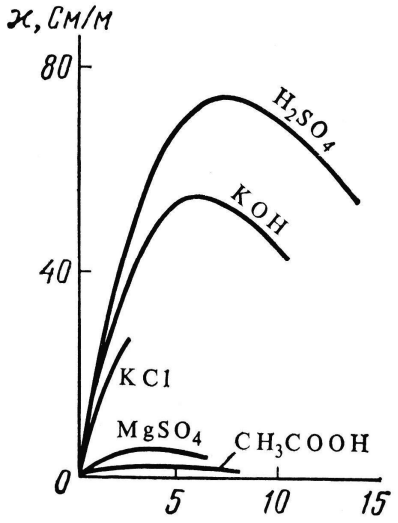


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов

При использовании значения молярной электропроводности, выраженной в $Ом^{-1}м^{-1}$, концентрацию *c* следует выражать в моль/$м^3$. Поскольку общепринятой размерностью молярной концентрации *c* является моль/л, а *c* (моль/$м^3$) = 1000·*c*(моль/л), то это часто учитывают, записывая уравнение:

$$\lambda = æ/(c1000). \qquad (4)$$

Следует отметить, что часто для удобства записи удельную электропроводность выражают в $Ом^{-1}см^{-1}$, тогда в уравнении (3) и концентрация *c* должна быть выражена в моль/$см^3$. А так как *c*(моль/$см^3$) = *c*(моль/л)/1000, уравнение (3) преобразуется к виду:

$$\lambda = æ1000/c. \qquad (5)$$

Таким образом, *молярная электропроводность представляет собой электропроводность раствора электролита, содержащего 1 моль растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга*.

Чем меньше концентрация электролита, тем больший объем его приходится на 1 моль и, следовательно, тем бóльшая площадь электродов покрыта раствором. То есть уменьшение числа носителей тока в единице объема по мере уменьшения концентрации (увеличения разведения) компенсируется увеличением «поперечного сечения» проводника. Поэтому, если бы потоки миграции не зависели от ион-ионного взаимодействия, то λ сохранялась бы постоянной при всех концентрациях. В реальных системах эквивалентная электропроводность зависит от концентрации (рис. 2).

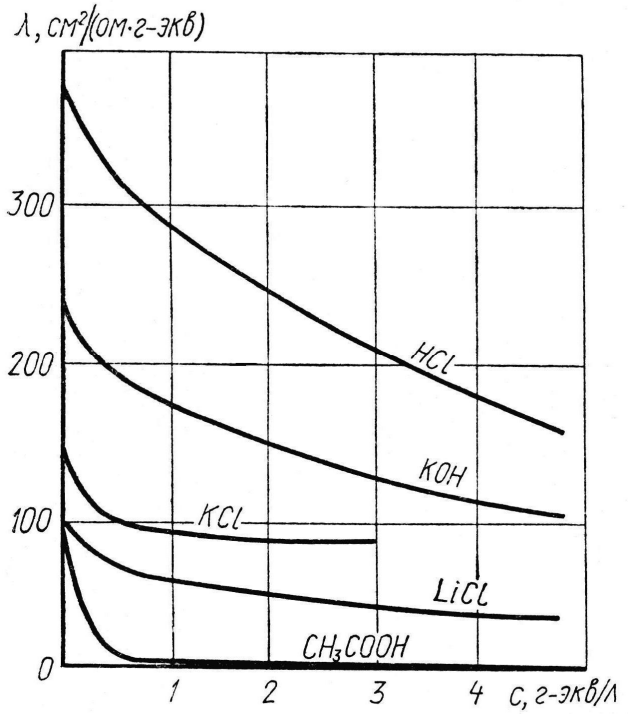


Рис. 2. Зависимости эквивалентной электропроводности
от концентрации водных растворов некоторых электролитов

При $c \to 0$ величина λ стремится к своему предельному значению λ^o, отвечающему отсутствию ион-ионных взаимодействий. Для иллюстрации этого часто используют графическое представление в координатах $\lambda = f(1/c)$ (рис. 3) В растворах слабых электролитов, где ион-ионные взаимодействия приводят

к образованию нейтральных молекул уже при очень низких концентрациях ионов, выход λ на предел экспериментально наблюдать не удается.

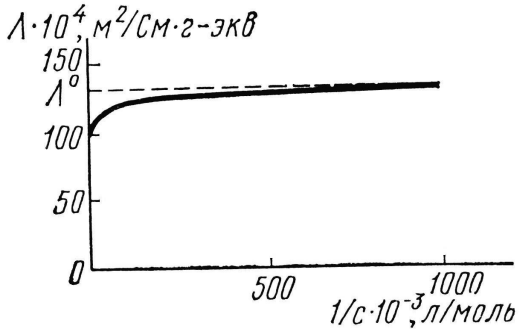


Рис. 3. Зависимость эквивалентной
электропроводности раствора KCl от разбавления

Связь электропроводности при конечной концентрации и бесконечно разбавленного раствора можно представить в виде

$$\lambda = \alpha\, f_\lambda\, \lambda^o, \tag{6}$$

где $f_\lambda = \dfrac{u_+ + u_-}{u_+^o + u_-^o}$ – коэффициент электропроводности.

Из теории Аррениуса следует, что подвижности (u) ионов не зависят от концентрации (т.е. $\lambda_i = \lambda_i^o$ или $u_i = u_i^o$), а отличие λ îò λ^o обусловлено только частичной диссоциацией электролита. Такое приближение приемлемо для слабых электролитов, для которых можно пренебречь ион-ионным взаимодействием, т.е. $f_\lambda \approx 1$. При этом допущении уравнение (6) упрощается:

$$\lambda = \alpha\, \lambda^o. \tag{7}$$

Для слабого 1-1 зарядного электролита константа диссоциации может быть представлена как

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}, \tag{8}$$

а при условии $\alpha << 1$ это соотношение можно упростить:

$$K_a = \alpha^2 c. \tag{9}$$

Выразив из уравнения (9) α, подставим ее в (7) и прологарифмируем:

$$\log\lambda = \text{Const} - 1/2 \log c. \tag{10}$$

Такая зависимость эквивалентной электропроводности для слабых электролитов подтверждается экспериментально.

Для разбавленных растворов сильных 1-1 зарядных электролитов Кольраушем было получено эмпирическое соотношение

$$\lambda = \lambda^o - const\sqrt{c}, \tag{11}$$

находящееся в противоречии с выводами, получаемыми из теории Аррениуса.

Поскольку в растворах электролитов существует как минимум два типа носителей заряда (катионы и анионы) и априори их подвижности (скорости движения) неодинаковы, то, очевидно, что количество электричества, переносимое ионами каждого сорта, не одинаково. Количественной оценкой этого факта является величина, которая называется *числом переноса* данного сорта ионов, представляющая собой *долю электричества, переносимую данным сортом ионов*:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-};\ t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_-}{I_+ + I_-}. \tag{12}$$

Из уравнений (12) очевидно, что сумма чисел переноса всегда равна единице:

$$t_+ + t_- = 1. \tag{13}$$

Для растворов сильных электролитов, учитывая условие электронейтральности $z_+c_+ = |z_-|c_-$ и уравнения (1)–(3), несложно получить:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-};\ t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \tag{14}$$

Из уравнений (14) видно, что числа переноса определяются относительными подвижностями ионов: чем больше подвижность данного сорта ионов, тем большую долю электричества он переносит.

Оборудование. Определение электропроводности растворов электролитов на практике сводится к измерению их сопротивления и последующему расчету проводимости. Принципиально сопротивление растворов электролитов можно измерять как при помощи постоянного, так и переменного тока. В обоих случаях необходимо принимать меры для предотвращения протекания реакций на электродах. Простейшей мерой является частое изменение направления тока, поэтому на практике чаще всего используют метод, основанный на применении переменного тока. Чем выше частота тока, тем меньше вероятность протекания химической реакции. Обычно электропроводность раствора определяют при помощи моста переменного тока или приборов (кондуктометры), построенных на его основе. Ячейка для измерения представляет собой сосуд с впаянными в него платиновыми электродами (рис. 4).

Реагенты: растворы хлорида натрия с концентрацией 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001; 0,0005 моль/л. Растворы готовят путем последовательного разбавления 0,1 моль/л раствора хлорида натрия с помощью пипетки на 25 мл и мерной колбы на 50 мл. То есть берут пипеткой 25 мл 0,1 моль/л раствора, вносят его в мерную колбу на 50 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Полученный раствор тщательно перемешивают. Аналогичным образом готовят и все последующие растворы.

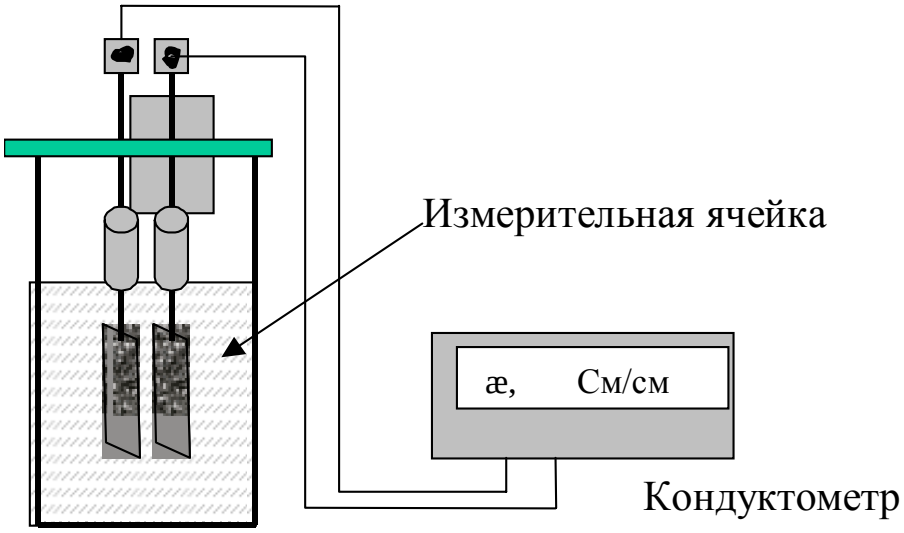


Рис. 4. Схема установки для измерения
электропроводности водных растворов электролитов

Экспериментальная часть

Измерение сопротивления растворов NaCl различной концентрации. Полученный раствор (см. раздел Реагенты) тщательно перемешивают, 25 мл этого раствора заполняют ячейку и измеряют электропроводность. Оставшиеся 25 мл снова разбавляют для получения менее концентрированного раствора. Стакан и ячейку после измерения ополаскивают дистиллированной водой. Результаты измерений и расчетов заносят в табл. 1. Полученные результаты представляют графически в следующих координатах: æ – $f(c)$, λ – $f(c)$ и λ – $f(\sqrt{c})$. Определяется λ_∞ для NaCl экстраполяцией графика λ – $f(\sqrt{c})$. Сравнивается полученная величина с табличной λ_∞.

Таблица 1

Результаты измерения электропроводности растворов NaCl

C, моль/л	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001	0,0005
$\sqrt{c}$						
æ, $Ом^{-1}см^{-1}$						
λ, $Ом^{-1}см^{2}$/моль						

Контрольные вопросы

1. Чем обусловлена электропроводность некоторых водных растворов?

2. Как изменяется удельная электропроводность растворов в зависимости от концентрации растворенного вещества, каковы причины этого?

3. Что такое молярная электропроводность при бесконечном разбавлении?

4. Сформулируйте закон Кольрауша.

5. Что характеризуют числа переноса?

6. Почему электропроводность измеряют с использованием переменного тока?

Задание. Используя данные об электропроводности растворов вещества А в воде от концентрации при температуре 298 К (табл.): 1) постройте график зависимости удельной и молярной электропроводностей растворов вещества А от разведения V; 2) из графика $1/\lambda$ - λc, вычислите для вещества А молярную электрическую проводимость при бесконечном разбавлении и сопоставьте результат с данным из справочника [8]; 3) путем расчета $K_{дис}$ для 3-5 концентраций проверьте, подчиняются ли растворы вещества А закону разведения Оствальда.

Таблица

Концентрация (с), моль/л	Варианты						
	1,8,15,22	2,9,16	3,10,17	4,11,18,23	5,12,19,24	6,13,20,25	7,14,21,26
	ρ, Ом.м						
	HCN	HNO_2	HOCl	HCOOH	CH_3COOH	C_6H_5OH	NH_4OH
0.1	$3.1\ 10^3$	4.32	927	6.06	19.6	9.75	30.3
0.05	$4.37.10^3$	5.7	1390	8.91	27.6	14.1	43.5
0.03	$5.84.10^3$	7.5	1810	10.3	34.8	18.5	-
0.01	$10.1.10^3$	13.4	3120	18.2	61.0	31.4	104
0.005	$14.3.10^3$	20.4	4560	25.9	87.0	48.8	151
0.003	$18.3.10^3$	26.8	5560	35.8	103	57.9	-
0.001	$31.9.10^3$	52.7	10000	68.5	185	104	1000

Лабораторная работа № 7
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕДОКС-СИСТЕМЫ (OX|RED)

Цель работы: экспериментально определить и сравнить потенциалы медного электрода, погруженного в растворы солей $CuSO_4$ и $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, и окислительно-восстановительный потенциал редокс-системы Fe^{+3}/Fe^{+2}.

Общие сведения

Если пластину металла поместить в раствор, содержащий его ионы, то металл может раствориться, образуя при этом положительные ионы и оставляя электроны на пластине:

$$M_{(\text{т.в.})} \overleftrightarrows M^{2+}_{(\text{вод})} + 2e^{-},$$

т.е. она будет заряжаться отрицательно.

С другой стороны, ионы металла могут адсорбироваться на поверхности пластины, что приводит к положительному заряду пластинки.

Разность потенциала между пластиной металла и раствором зависит от природы металла и концентрации ионов, участвующих в равновесии.

В реакции между $CuSO_4$ и NH_4OH устанавливается следующее равновесие:

$$CuSO_4 + 4\,NH_4OH \overleftrightarrows [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2O.$$

Таким образом, происходит связывание ионов меди в прочный комплексный ион, следовательно, концентрация ионов меди в растворе уменьшается, что вызывает изменение потенциала данного электрода.

Природа металла также оказывает воздействие на величину электродного потенциала. Цинк приобретает более отрицательный потенциал, чем медь, т.к. более склонен к растворению и переходу в ионное состояние, чем к осаждению в виде металла.

Все электроды делятся на три типа: электроды первого рода, обратимые по отношению к катиону; электроды второго рода, обратимые по отношению к аниону; окислительно-восстановительные электроды.

Примером электрода первого рода может служить любая металлическая пластинка, погруженная в раствор, содержащий катионы, одноименные с материалом электрода. К электродам второго рода относятся металлические электроды, покрытые трудно растворимой солью этого металла и опущенные в насыщенный раствор этой же соли с добавкой другой хорошо растворимой соли, имеющей общий анион с анионом трудно растворимой соли. Примером такого электрода могут служить хлорсеребряный и каломельный электроды. Потенциал электродов, обратимых по отношению к катиону, рассчитывается по уравнению

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln a, \text{ или } E = E^0 + \frac{2{,}3RT}{nF}\lg a,$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал (В); R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль); T – абсолютная температура; n – количе-

ство электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; F – постоянная Фарадея (96500 Кулон); a – активность потенциалопределяющих ионов в растворе электролита (моль/л).

Если потенциал электрода определяется активностью анионов (например, хлор-ионами), то уравнение электродного потенциала примет вид

$$E = E^0 - \frac{2{,}3RT}{nF}\lg a,$$

т.е. с ростом активности потенциалопределяющих ионов (анионов) потенциал электрода сдвигается в отрицательную сторону.

В данной работе в качестве электрода сравнения используется хлорсеребряный электрод. Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем трудно растворимой соли AgCl и опущенную в насыщенный раствор KCl. Согласно реакции, протекающей на хлорсеребряном электроде,

$$Ag^+ + Cl^- \overset{\leftarrow}{\underset{\rightarrow}{}} AgCl.$$

Потенциал его рассчитывается по уравнению

$$E = E^0 + \frac{2{,}3RT}{nF}\lg a.$$

Для трудно растворимой соли AgCl активность ионов серебра равна активности ионов хлора $\left(\sqrt{\text{ПР}}\right)$, а тогда

$$E = E^0 + \frac{2{,}3RT}{nF}\lg\frac{\text{ПР}}{a},$$

или

$$E = E^0 + \frac{2{,}3RT}{nF}\lg\text{ПР} - \frac{2{,}3RT}{nF}\lg a.$$

Обозначая $E^0 + \frac{2{,}3RT}{nF}\lg\text{ПР} = E'$, получим

$$E = E' - \frac{2{,}3RT}{nF}\lg a,$$

т.е. потенциал хлорсеребряного электрода определяется активной концентрацией ионов хлора.

Если ячейка составлена из стандартного электрода с известным потенциалом (в нашем случае потенциал хлорсеребряного электрода (ХСЭС) равен +0,222 В) и электрода, потенциал которого неизвестен (Cu или Zn

электроды), то по изменению значения ЭДС ячейки можно найти значение неизвестного электродного потенциала.

Пример. Учитывая, что Zn^{2+}, Zn, а также Cu^{2+} и Cu являются электродами относительно катиона, а Ag, AgCl, Cl^- – относительно аниона, можем легко рассчитать значения потенциалов отдельных электродов. При этом происходят следующие окислительно-восстановительные реакции:

$$Cu^{2+} + 2e^- \overset{\leftarrow}{\underset{\rightarrow}{}} Cu_{(\text{тв})};$$

$$Zn^{2+} + 2e^- \overset{\leftarrow}{\underset{\rightarrow}{}} Zn_{(\text{тв})};$$

$$AgCl + e^- \overset{\leftarrow}{\underset{\rightarrow}{}} AgCl^-.$$

Поскольку в комплексной соли $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ медь оказывается в связанной форме, величина стандартного потенциала изменяется, т.к. изменяется концентрация ионов меди в растворе.

В нестандартных условиях электродный потенциал не равен стандартному электродному потенциалу, и в этом случае значение первого описывается уравнением Нернста, которое соотносит значения электродных потенциалов со значениями стандартных электродных потенциалов:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln a, \quad \text{или} \quad E = E^0 + \frac{2{,}3RT}{nF}\lg a.$$

На медной пластине, погруженной в раствор ионов меди, возникает потенциал, равный

$$E = 0{,}337 + \frac{8{,}314 \cdot T}{2 \cdot 96500}\ln a_{Cu^{2+}}.$$

Для разбавленных растворов активности в уравнениях могут быть заменены концентрациями, т.к. коэффициент активности в разбавленных растворах стремится к единице:

$$E = 0{,}337 + \frac{2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot T}{2 \cdot 96500}\lg\left[Cu^{2+}\right].$$

Зная концентрацию $[Cu^{2+}]$ в растворе и потенциал электрода сравнения (хлорсеребряного электрода (+222 мВ)), можно легко найти потенциал отдельного электрода.

Окислительно-восстановительные системы составляются из различных окислительно-восстановительных полуэлементов или электродов. Каждый окислительно-восстановительный электрод или полуэлемент состоит из инертного электрода (платина, уголь), опущенного в раствор окисли-

тельно-восстановительной системы. Окислительно-восстановительный потенциал при этом равен

$$E = E_o + RT / zF \ln\{[Me^{+x}] / [Me^{+y}]\},$$

и если потенциал зависит от концентрации ионов водорода, то

$$E = E_o + RT / zF \ln\{[Me^{+x}][H^+]^n / [Me^{+y}]\}.$$

В данной работе используется следующий окислительно-восстановительный электрод: $Pt|Fe^{3+}/Fe^{2+}$ – окислительно-восстановительный электрод. Этот электрод состоит из инертного электрода, опущенного в окислительно-восстановительную систему, состоящую из смеси ионов одного и того же металла в двух степенях окисления. С этой целью используют растворы солей железо-аммиачных квасцов $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ 0,001 М и соли Мора $FeSO_4(NH_4)_2SO_46H_2O$ 0,1 М.

Может быть использован и раствор, содержащий дихромат и хромат (III) ионы. Этот электрод состоит из инертного электрода, опущенного в смесь растворов солей хромовокислого калия K_2CrO_4 0,1 М и хромовых квасцов 0,001 М.

Оборудование: милливольтметр (pH-метр), медные пластинки, химические стаканы, хлорсеребряный электрод сравнения.

Реагенты: растворы сульфата меди с концентрациями 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 моль/л, растворы солей железо-аммиачных квасцов $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ 0,001 М и соли Мора $FeSO_4(NH_4)_2SO_46H_2O$ 0,1 М, или растворы солей хромовокислого калия K_2CrO_4 0,1 М и хромовых квасцов 0,001 М.

Ход работы

Опыт 1. Определение потенциала отдельного электрода. Перед началом работы переключатели прибора устанавливаются в положение «*t*°» и «–1–19», после чего прибор включается в сеть и прогревается в течение 30 мин.

Приготовить по 100 мл растворов сульфата меди концентрациями 0,05; 0,1; 0,25 моль/л и 200 мл раствора с концентрацией 0,5 моль/л.

К 100 мл 0,5 М раствора сульфата меди добавить 10 мл 25 % раствора NH_4OH.

По значениям константы нестойкости комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ рассчитать концентрацию ионов меди в растворе комплексной соли.

Погрузить в стаканчик с раствором сульфата меди концентрацией 0,05 моль/л хлорсеребряный и медный электроды.

Нажать кнопку «mV» и кнопку выбранного диапазона измерений.

Нажать (–) или отжать (+) кнопки «АНИОНЫ/КАТИОНЫ (+/–)» в зависимости от полярности измеряемого потенциала.

После установления показаний (через 2–3 мин.) снять отсчет по шкале прибора.

Аналогичные измерения провести с остальными растворами.

Из полученных экспериментальных данных вычесть потенциал электрода сравнения (+222 мВ) и занести результаты в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация $CuSO_4$, моль/л	$E_{эксп}$, В	$E_{теор}$, В	Относительная погрешность, %
0,05			
0,1			
0,25			
0,5			
Раствор комплексной соли ($[Cu^{2+}]$ =)			

Построить график зависимости потенциала медного электрода от концентрации ионов меди в растворе. Решить контрольные задания.

Опыт 2. Определение окислительно-восстановительного потенциала редокс-системы (Ox|Red) Для приготовления электролита в стеклянный стаканчик наливают смесь, состоящую из равных объемов растворов соли Мора и железо-аммиачных квасцов. В полученную смесь погружают инертный электрод.

Может быть использован и раствор, содержащий дихромат и хромат (III) ионы. Этот электрод состоит из инертного электрода, опущенного в смесь растворов солей хромовокислого калия K_2CrO_4 0,1 М и хромовых квасцов 0,001 М. При составлении поулэлемента смешивают 25 мл 0,1 М раствора хромовокислого калия с 5 мл 0,001 М раствора хромовых квасцов. Полученный раствор тщательно перемешивают и в случае помутнения (выпадение основных солей хрома), подкисляют 1–2 каплями серной кислоты. В полученную окислительно-восстановительную систему погружают инертный электрод.

Определение потенциалов отдельных электродов. Для выяснения скачка потенциала в каждом отдельном окислительно-восстановительном полуэлементе необходимо составить гальваническую цепь, состоящую из исследуемого электрода и стандартного электрода сравнения – хлорсеребряного электрода сравнения:

$$Pt|Me^{x+}|Me^{y+}|KCl|AgCl|Ag.$$

Измеряют ЭДС (ΔE) такого элемента на высокоомном милливольтметре (pH-метре). Измерив суммарное значение ЭДС такой цепи, вычисляют искомую величину электродного потенциала:

$$E_{Me^{x+}/Me^{y+}} = \Delta E + E_{хсэс}$$

Для выяснения влияния добавок на величину окислительно-восстановительного потенциала добавки следует делать небольшими порциями: жидкие добавки – из капельницы по каплям, твердые – по 0,1–0,2 г. Каждая последующая порция добавки производится только после того, как убеждаются в постоянстве значения потенциала электрода. Добавки вводятся при непрерывном и тщательном размешивании. В качестве добавок к системе $Pt|Fe^{3+}/Fe^{2+}$ используют: концентрированную серную кислоту и твердый уксуснокислый натрий (лиганд – добавку производят до окрашивания раствора в красный цвет – уксусное железо). После введения каждой порции добавки измеряют ЭДС системы.

Добавкой к $Pt|Cr^{6+}/Cr^{3+}$ электродам служит концентрированная серная кислота, которая добавляется по каплям. После каждой капли кислоты измеряют ЭДС системы. Добавку делают до тех пор, пока от внесенной добавки кислоты потенциал электрода не будет постоянным. Затем вычерчивается кривая зависимости потенциала электрода от количества прибавленных капель кислоты.

Полученные результаты вносят в табл. 2.

Таблица 2

Электродная система	Потенциал электрода, мВ	
	Измеренный	Рассчитанный
$Pt|Me^{x+}|Me^{y+}|$		
Добавка		

Объясните полученные результаты.

Контрольные вопросы

1. Объясните возникновение скачка потенциалов на границе металл – раствор его соли. От каких параметров зависит численное значение электродного потенциала?

2. Как определяется численное значение электродного потенциала? Что такое электрод сравнения?

3. Цинковый электрод погружен в 0,1 М раствор $ZnSO_4$. Вычислите, как изменится потенциал цинка, если раствор $ZnSO_4$ разбавить в 10 и в 100 раз.

4. Что такое ряд напряжений металлов?

5. Какая разница между концентрацией раствора и активностью? Когда эти понятия тождественны?

6. Какую роль выполняют стандартные электроды сравнения? Назовите типы электродов.

7. Можно ли ЭДС гальванического элемента измерять при помощи вольтметра? Если нет, то почему?

8. Какие элементы называются окислительно-восстановительными?

9. Что называют стандартным окислительно-восстановительным потенциалом?

10. Объясните влияние добавок на окислительно-восстановительный потенциал. В каких случаях потенциал электрода зависит от *pH* среды? Как влияют комплексообразователи на электродный потенциал окислительно-восстановительных систем?

Задание 8.

Вариант 1.Определите, идет ли взаимодействие дихромата калия с Na_2S при pH=3

$S + 2e \leftrightarrow S^{2-}$ $E^0 = -0,447В$

$Cr_2O^{2-}_7 + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $E^0 = 1,33В$

$\alpha(Cr_2O^{2-}_7) = \alpha(Cr^{3+}) = \alpha(S^{2-}) = 1$, где α-активность.

Вариант 2.Определите, идет ли взаимодействие дихромата калия с Na_2S при pH=1

$S + 2e \leftrightarrow S^{2-}$ $E^0 = -0,447В$

$Cr_2O^{2-}_7 + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $E^0 = 1,33В$

$\alpha(Cr_2O^{2-}_7) = \alpha(Cr^{3+}) = \alpha(S^{2-}) = 1$, где α-активность.

Вариант 3.Определите, идет ли взаимодействие дихромата калия с Na_2S при pH=5

$S + 2e \leftrightarrow S^{2-}$ $E^0 = -0,447В$

$Cr_2O^{2-}_7 + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $E^0 = 1,33В$

$\alpha(Cr_2O^{2-}_7) = \alpha(Cr^{3+}) = \alpha(S^{2-}) = 1$, где α-активность.

Вариант 4.Определите, идет ли взаимодействие дихромата калия с $Fe(SO_4)$ при pH=5

$Fe^{+3} + e \leftrightarrow Fe^{+2}$ $E^0 = 0,771В$

$Cr_2O^{2-}_7+14H^++6e^-\leftrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$ $E^0=1,33В$

$\alpha(Cr_2O^{2-}_7)= \alpha(Cr^{3+})= \alpha(Fe^{+3})= \alpha(Fe^{+2})=1$, где α-активность.

Вариант 5.Определите, идет ли взаимодействие дихромата калия с $Fe(SO_4)$ при pH=3

$Fe^{+3} + e \leftrightarrow Fe^{+2}$ $E^0= 0,771В$

$Cr_2O^{2-}_7+14H^++6e^-\leftrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$ $E^0=1,33В$

$\alpha(Cr_2O^{2-}_7)= \alpha(Cr^{3+})= \alpha(Fe^{+3})= \alpha(Fe^{+2})=1$, где α-активность.

Вариант 6.Определите, идет ли взаимодействие дихромата калия с $Fe(SO_4)$ при pH=1

$Fe^{+3} + e \leftrightarrow Fe^{+2}$ $E^0= 0,771В$

$Cr_2O^{2-}_7+14H^++6e^-\leftrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$ $E^0=1,33В$

$\alpha(Cr_2O^{2-}_7)= \alpha(Cr^{3+})= \alpha(Fe^{+3})= \alpha(Fe^{+2})=1$, где α-активность.

Вариант 7.Считая активности всех веществ и ионов, кроме H^+, равными 1, определите, при каком максимальном pH дихромат калия может окислять в растворе иодид-ионы.

Вариант 8. Считая активности всех веществ и ионов, кроме H^+, равными 1, определите, при каком максимальном pH дихромат калия может окислять в растворе бромид-ионы.

Вариант 9. Определите, идет ли взаимодействие дихромата калия с H_2SO_3 при pH=3

$SO_4^{2-}+2H^++2e^-\leftrightarrow SO^{2-}_3+H_2O$ $E^0=0,22В$

$Cr_2O^{2-}_7+14H^++6e^-\leftrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$ $E^0=1,33В$

$\alpha(Cr_2O^{2-}_7)= \alpha(Cr^{3+})= \alpha(SO^{2-}_3)= \alpha(SO^{2-}_4)=1$, где α-активность.

Вариант 10. Определите, идет ли взаимодействие дихромата калия с H_2SeO_3 при pH=3

$SeO^{2-}_4+2H^++2e^-\leftrightarrow SeO^{2-}_3+H_2O$ $E^0=1,15В$

$Cr_2O^{2-}_7+14H^++6e^-\leftrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$ $E^0=1,33В$

$\alpha(Cr_2O^{2-}_7)= \alpha(Cr^{3+})= \alpha(SeO^{2-}_3)= \alpha(SeO^{2-}_4)=1$, где α-активность.

Вариант 11. Определите, идет ли взаимодействие дихромата калия с H_2SO_3 при pH = 6

$SO_4^{2-}+2H^++2e^-\leftrightarrow SO^{2-}_3+H_2O$ $E^0=0,22В$

$Cr_2O^{2-}_7+14H^++6e^-\leftrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$ $E^0=1,33В$

$\alpha(Cr_2O^{2-}_7)= \alpha(Cr^{3+})= \alpha(SO^{2-}_3)= \alpha(SO^{2-}_4)=1$, где α-активность.

Вариант 12. Определите, идет ли взаимодействие дихромата калия с H_2TeO_3 при pH=6

$TeO^{2-}_4+2H^++2e\leftrightarrow TeO^{2-}_3+H_2O$ $E^0=0,89В$

$Cr_2O^{2-}_7+14H^++6e^-\leftrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$ $E^0=1,33В$

$\alpha(Cr_2O^{2-}_7)= \alpha(Cr^{3+})= \alpha(SeO^{2-}_3)= \alpha(SeO^{2-}_4)=1$, где α-активность.

Вариант 13. При взаимодействии дихромата калия с раствором хлороводородной кислоты может происходить реакция

$$K_2Cr_2O_7+14HCl\leftrightarrow 2CrCl_3+2KCl+3Cl_2\uparrow+7H_2O$$

1) Пойдет ли реакция в стандартных условиях (с=1 моль*л$^{-1}$, р=1 атм) при Т=298К?

2) Определите константу равновесия этой реакции в стандартных условиях.

3) Определите E^0 $(Cr_2O^{2-}_7/2Cr^{3+})$, если E^0 $(Cl_2/2Cl^-)=1,359В$; F=96500Кл*моль$^{-1}$.

Вариант 14.При взаимодействии цианида натрия с раствором гипохлорида натрия может происходить реакция (реакцию уравняйте):

$$NaCN + O_3 + NaOH \leftrightarrow NaCl + Na_2CO_3 + N_2\uparrow + H_2O + O_2$$

а) Пойдет ли реакция в стандартных условиях (с=1 моль/л, р=1 атм) при Т=298К и pH=1?

б) Определите константу равновесия этой реакции в стандартных условиях.

в) Определите эдс (ΔЕ) этой реакции.

Лабораторная работа № 8
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ ЭЛЕМЕНТА ДАНИЭЛЯ-ЯКОБИ

Цель работы: экспериментально определить и сравнить с расчетным значением ЭДС элемента Даниэля-Якоби.

Общие сведения

Химический источник тока (гальванический элемент) – это прибор, предназначенный для превращения энергии химической реакции в электрическую энергию и состоящий из ионных и электронных проводников, на границе соприкосновения которых возникает разность электрических

потенциалов, или электродвижущая сила (ЭДС). ЭДС (ΔE) определяется как разность между потенциалом анода и катода или разность между большим и меньшим значением электродных потенциалов (B). ЭДС – всегда величина положительная. Превращение энергии химической реакции в электрическую возможно только в том случае, если энергия Гиббса данной реакции меньше нуля, т.е. реакция идет с выделением энергии (самопроизвольно). При этом зависимость между ЭДС и энергией Гиббса имеет следующий вид:

$$\Delta E\, n\, F = -\Delta G.$$

Химические источники тока подразделяются на гальванические батарейки, аккумуляторы и топливные элементы.

Для реакции

$$Me_1 + Me_2^{n+} = Me_1^{n+} + Me_2$$

с учетом, что концентрации (активности) металлов постоянны, Нернстом получено уравнение для расчета ЭДС химического источника тока:

$$\Delta E = E^0_{Me_2^{n=}/Me_2} - E^0_{Me_1^{n=}/Me_1} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Me_2^{n+}]}{[Me_1^{n+}]}.$$

Из данного уравнения видно, что ЭДС гальванического элемента состоит из алгебраической суммы двух потенциалов, образующихся на границе раздела двух фаз металл – раствор его соли. Электрод, на котором происходит реакция окисления и при этом образуются электроны, называется анодом (–). Электрод, на котором происходит реакция восстановления, называется катодом (+).

Оборудование: милливольтметр (*pH*-метр), медные и цинковые пластинки, химические стаканы, хлорсеребряный электрод сравнения.

Реагенты: растворы сульфата меди и цинка с концентрациями 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 моль/л.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Гальванический элемент. Медную и цинковую пластинки опустите в стаканчики с раствором сульфата меди и цинка соответственно. Соедините оба стаканчика изогнутой трубкой, заполненной раствором хлорида калия с примесью клея.

Подсоедините медную и цинковую пластинки с помощью проводов с вольтметром. Измерьте ЭДС гальванического элемента.

Задание 1. Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде, аноде, и суммарную реакцию данного гальванического элемента.

Задание 2. Произведите расчет электродных потенциалов Cu и Zn электродов, опущенных в растворы их солей при температуре 25°С и концентрации солей, равной 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 и 1,0 моль/л. Определите ЭДС данного гальванического элемента и сравните с измеренным значением.

Контрольные вопросы

1. Опишите принцип работы гальванического элемента.
2. Вычислите ЭДС цепи $Ag|AgNO_3(0,1M)||Cd(NO_3)_2$ (0,5M)|Cd при 25 °С.

Лабораторная работа № 9
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

Цель работы: экспериментальное исследование зависимости скорости химической реакции от концентрации и температуры, определение энергии активации и порядок реакции.

Общие сведения

Учение о скоростях химических реакций называется *химической кинетикой*. Реакция называется *гомогенной*, если реагенты находятся в одной фазе, и гетерогенной, если в различных фазах.

При протекании реакции

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad (1)$$

концентрация веществ A и B уменьшается, а C и D возрастает и, следовательно, при постоянном объеме скорости реакции записывается уравнением

$$U = \pm\frac{dc}{\nu d\tau} = k[A]^a[B]^b, \qquad (2)$$

где a или b – стехиометрический коэффициент; c – концентрация исходного вещества, продуктов реакции; τ – время; k – константа скорости химической реакции, численно равна скорости реакции при $[A] = [B] = 1$. Это уравнение есть математическое выражение закона действующих масс. Согласно закону действующих масс скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Измерение скорости химической реакции основано на определении концентрации одного из реагирующих веществ, что делается с помощью химического анализа или с применением физико-химических методов.

Согласно теории химической кинетики по числу молекул, участвующих в элементарном акте химического превращения, различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции.

Подавляющее большинство химических реакций протекает в несколько стадий, скорость их расписывается уравнением

$$U = k[A]^n[B]^m, \tag{3}$$

где n и m – частные порядки по веществам A и B.

Сумма (n + m) определяет порядок реакции в целом.

Значения $a = n$ и $b = m$, если реакция (1) является элементарной, т.е. протекает в одну стадию.

Реакции могут быть нулевого, первого и т.д. порядков.

Скорость реакции первого порядка равна

$$-\frac{dc}{d\tau} = kC. \tag{4}$$

Скорость реакции второго порядка равна

$$-\frac{dc}{d\tau} = kC_1C_2. \tag{5}$$

Интегрируя уравнения (4) и (5), получим

$$k = \frac{1}{\tau}\ln\frac{C^0}{C}; \tag{6}$$

$$k = \frac{1}{\tau(C_2^0 - C_1^0)}\ln\frac{C_1^0(C_2^0 - C_x)}{C_2^0(C_1^0 - C_x)}. \tag{7}$$

Если $C_1 = C_2 = C$, то уравнение (7) примет вид

$$k = \frac{1}{\tau}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C^0}\right). \tag{8}$$

Порядок реакции определяют, используя опытные данные об изменении концентрации реагирующих веществ со временем при избытке одного из реагентов. Порядок реакции удобно определять графическим методом. Так, если реакция первого порядка, то из уравнения (6) следует, что должна соблюдаться линейная зависимость между $\ln C$ и τ. Если реакция

второго порядка, то из уравнения (8) следует, что зависимость между $\frac{1}{C}$ и τ линейна. Если реакция третьего порядка, то $\frac{1}{C^2} - \tau$.

Отложив на оси абсцисс τ, а на оси ординат $\ln C (\lg C)$, $\frac{1}{C}$ или $\frac{1}{C^2}$, для исследуемой реакции получают три линии. Та из них, которая соответствует порядку данной реакции, будет прямой.

Константа скорости химической реакции, как правило, возрастает с увеличением температуры, причем зависимость ее от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$k = \beta \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \tag{9}$$

где β – постоянная; E – энергия активации реакции, т.е. это тот избыток энергии по сравнению со средней величиной при данной температуре, которой должны обладать молекулы, чтобы они могли вступать в реакцию.

Энергия активации может быть рассчитана, если использовать график зависимости $\ln k - \frac{1}{T}$, т.е. $\frac{\partial(\ln k)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E}{R}$. Для определения энергии активации может быть использовано уравнение

$$E = \frac{RT_1T_2 \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{T_2 - T_1}, \tag{10}$$

где k_2 и k_1 – константы скорости реакции при температуре T_2 и T_1.

Оборудование: измерительные бюретки, воронки, мерные колбы и калориметр фотоэлектрический.

Реагенты: растворы 0,02 М перманганата калия, 0,01 М сульфата марганца и 0,1 М щавелевой кислоты.

Порядок выполнения работы

Изучение кинетики окислительно-восстановительной реакции осуществляется на следующей реакции:

$$2\ KMnO_4 + 8\ C_2H_2O_4 = C_2O_4K_2 + 2\ C_2O_4Mn + 10\ CO_2 + 8\ H_2O.$$

В результате протекания данной реакции происходит изменение цвета раствора от малинового к прозрачному.

Перед началом работы необходимо ознакомиться с принципом и правилами работы на фотоэлектрокалориметре.

1. Смешать 2 мл раствора сульфата марганца и 14 мл раствора щавелевой кислоты **раствор № 1**.

2. Замерить температуру в лаборатории.

3. Смешать 8 мл полученного **раствора № 1** с 2 мл перманганата калия. При этом будет заметно изменение окраски раствора. Залить полученный раствор в 3-сантиметровую кюветку.

4. Измерить оптическую плотность с синим светофильтром в кювете с длиной, равной 30 мм. Измерения оптической плотности производить сначала через 0,5 мин, затем через 1–2 мин и далее через 2–4 мин. Измерения прекратить, когда оптическая плотность станет меньше 0,1.

5. Нагреть в отдельных пробирках 8 мл раствора № 1, 2 мл раствора перманганата калия и кювету на водяной бане на 20 °С выше температуры в лаборатории и выдержать при данной температуре 15–20 минут. Смешать растворы, как это было указано в п. 3 и быстро залить полученный раствор в 1-сантиметровую кюветку.

6. Произвести измерение оптической плотности раствора (синий светофильтр) в зависимости от времени. Измерения оптической плотности производить сначала через 0,5 мин, затем через 1–2 мин и далее через 2–4 мин. Измерения прекратить, когда оптическая плотность станет меньше 0,1.

7. Принимая во внимание, что $C = D / Kl$ (K – коэффициент поглощения; l – толщина слоя поглощения жидкости), построить графики зависимости $\ln D - \tau$, $\frac{1}{D} - \tau$, $\frac{1}{D^2} - \tau$, после чего определить порядок реакции и константу скорости реакции.

8. Результаты замеров и вычислений занести в табл. 1.

Таблица 1

τ, мин							
Оптическая плотность (D)							
$\ln D$							
$1 / D$							
$1 / D^2$							

9. Построить график зависимости $D - \tau$ и объяснить полученную зависимость.

10. Рассчитать на основании полученных констант скоростей реакции при двух температурах энергию активации реакции по уравнению (10).

Контрольные вопросы

1. Запишите закон действующих масс. Каков физический смысл константы скорости химической реакции?
2. Что такое порядок реакции?
3. Как зависит константа скорости реакции от температуры?
4. Что такое энергия активации химической реакции?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 6.
КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. КАТАЛИЗ

Для реакции, которая описывается уравнением

$$aA + bB = cC + eE,$$

скорость v выражается уравнением, называемым законом действия масс

$$v = -1/a\ d[A]/dt = -1/b\ d[B]/dt = k[A]^n\ [B]^m,$$

где k - константа скорости химической реакции; a, b, c, e - стехиометрические коэффициенты.

Полный порядок химической реакции p = n + m. Дифференциальная форма кинетического уравнения для реакции первого порядка

$$v = -1/a\ d[A]/dt = k[A],$$

для реакции второго порядка

$$v = -1/a\ d[A]/dt = k[A]^2.$$

Интегральная форма кинетического уравнения для реакции (a = 1) первого порядка

$$k = 1/t\ \ln([A]_o/[A]),$$

для реакции второго порядка

$$k = 1/t\ (1/[A] - 1/[A]_o),$$

где $[A]_o$ и [A] - концентрации вещества A в момент времени t = 0 и t соответственно. Если предположить, что количество вещества, прореагировавшего в реакции, равно x, то последние два уравнения можно записать следующим образом:

для реакции первого порядка $k = 1/t\ \ln[A]_o/([A_o]-x)$,

для реакции второго порядка $k = 1/t\ (1/([A]_o- x) - 1/[A]_o)$.

Степень превращения вещества α находится как отношение концентрации прореагировавшего в реакции вещества x при времени t к исходной концентрации вещества в момент времени t = 0, т.е.

$$\alpha = x/[A]_o = ([A_o] - [A])/[A]_o.$$

Время, в течение которого исходная концентрация вещества уменьшается вдвое, называется время полураспада $t_{1/2}$ и для реакции первого порядка определяется по уравнению

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k,$$

а для реакции второго порядка

$$t_{1/2} = 1/k[A]_o.$$

Зависимость константы скорости, а следовательно, и скорости химической реакции от температуры выражается в дифференциальной форме уравнением Аррениуса

$$dlnk/dT = W/RT^2,$$

а в интегральной форме

$$k = const\ e^{-W/RT},$$

$$lnk_2/k_1 = W\ (1/T_1 - 1/T_2),$$

где k_1 и k_2 - константы скорости химической реакции при температуре T_1 и T_2 соответственно; W - энергия активации.

Энергию активации можно определить из угла наклона прямой зависимости lnk - 1/T.

При изучении кинетики сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют *принцип независимости химических реакций*:

Если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций.

Существуют следующие сложные реакций:

1. *Обратимые реакции* первого порядка:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

Закон действующих масс записывается следующим образом:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B].$$

Если начальные концентрации веществ A и B обозначить, соответственно, *a* и *b* и ввести степень превращения *x* ([A] = *a* - *x*, [B] = *b* + *x*), то кинетическое уравнение приобретает вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}(b + x).$$

Решение этого уравнения можно выразить через степень превращения, соответствующую достижению равновесия:

$$x = x_\infty\left(1 - \exp\left[-(k_1 + k_{-1})t\right]\right) \text{ или } (k_1 + k_{-1})t = \ln\frac{x_\infty}{x_\infty - x},$$

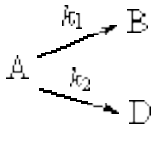
где x_∞ определяется условием равенства скоростей прямой и обратной реакций:

$$\frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \text{ откуда следует: } x_\infty = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}}.$$

При $t \to \infty$ наступает равновесие, которое характеризуется константой:

$$K = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

2. *Параллельные реакции* первого порядка:



3. *Последовательные реакции* первого порядка:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$$

Известны и другие химические сложные химически реакция – *колебательные, сопряженные, каталитические и ферментативные.*

Во многих случаях скорость реакции резко изменяется в присутствии специальных веществ - *катализаторов*. Катализаторы участвуют в реакции, но в результате ее не расходуются. Катализаторы биологических процессов, протекающих в живых организмах, представляют собой белковые молекулы, которые называют *ферментами*, или энзимами.

Простейшая схема ферментативного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса фермента (E) с реагирующим веществом (*субстратом*, S) и разрушение этого комплекса с образованием продуктов реакции (P):

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

Применение квазиравновесного приближения к этой схеме (при условии $k_2 << k_{-1}$) с учетом уравнения материального баланса $[E] = [E]_0 - [ES]$ (индекс "0" обозначает начальную концентрацию) позволяет выразить скорость образования продукта через начальную концентрацию фермента и текущую концентрацию субстрата:

$$w = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_S + [S]},$$

где $K_S = k_{-1} / k_1 = [E]. [S] / [ES]$ - субстратная константа. При увеличении концентрации субстрата скорость реакции стремится к предельному значению: $w_{max} = k_{2.} [E]_0$. Скорость реакции связана с максимальной скоростью соотношением:

$$w = \frac{d[P]}{dt} = \frac{w_{max}[S]}{K_S + [S]}.$$

Задание. Вариант №1. Константа скорости некоторой реакции первого порядка равна 2,06 10^{-3} мин$^{-1}$. Определите, сколько процентов исходного вещества разложится за 25 мин и сколько времени потребуется для разложения 95%.

Вариант №2. В реакции второго порядка A + B = 2D начальные концентрации веществ A и B равны по 1,5 моль/л. Скорость реакции при концентрации вещества A равной 1,0 моль/л равна 2,0 10^{-4} моль/л с. Определите константу скорости и скорость реакции при концентрации вещества B 0,5 моль/л.

Вариант № 3. Разложение перекиси водорода в спиртовом растворе – реакция первого порядка. Начальная скорость реакции при температуре 40 ^{o}C и концентрации H_2O_2 0,156 моль/л равна 1,14 10^{-5} моль/лс. Рассчитайте константу скорости.

Вариант №4. Константа скорости реакции второго порядка между этиленом и водородом при температуре 400 ^{o}C равна 0,391 см^3/моль л. Рассчитайте скорость реакции при этой температуре и давлении водорода 1,5 Па и давлении этилена 0,5 Па.

Вариант №5. Установлено, что реакция второго порядка (один реагент) завершается на 75% за 92 мин при исходной концентрации 0,24 моль/л. Какое время потребуется, чтобы при тех же условиях концентрация реагента достигла 0,16 моль/л?

Вариант №6. Реакция второго порядка A + B = C + D проводится в растворе с начальными концентрации веществ A и B соответственно 0,06 и 0,08 моль/л. Через 60 мин концентрация вещества A уменьшилась до 0,025 моль/л. Рассчитайте константу скорости и периоды полупревращения (распада) веществ A и B.

Вариант №7. При определенной температуре).01 моль/л раствор элилацетата омыляется 0,002 моль/л раствором КОН на 10% за 23 мин. Через сколько минут он будет омылен до такой же степени 0,005 моль/л раствором.? Данная реакция имеет второй порядок, а щелочь диссоциирована полностью.

Вариант №8. Для обратимой реакции первого порядка

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$K_{равн}$ = 8, а k_1 = 0.4 с$^{-1}$. Вычислите время, при котором концентрации веществ A и B станут равными, если начальная концентрация вещества B равна 0.

Вариант №9. Пиролиз ацетальдегида в газовой фазе характеризуется энергией активации 190 кДж*моль$^{-1}$. В присутствии катализатора - паров йода - энергия активации уменьшается до 136 кДж*моль$^{-1}$. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии паров йода при 200 С.

Вариант №10.Составьте систему кинетических уравнений для схемы Михаэлиса ферментативной реакции и числительно решите её при значениях параметров: $к_1$=0,83*10^5, $к_{-1}$=10^{-4}, $к_2$=10^4, $[S]_0$=1, $[E]_0$=10^{-4}. Постройте графики зависимости концентраций всех веществ от времени.

Вариант №11. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна 0.035 моль*л$^{-1}$. Скорость реакции при концентрации субстрата 0.110 моль*л$^{-1}$ равна 1.15*10^{-3} моль$^{-1}$*с$^{-1}$. Найдите максимальную скорость этой реакции.

Вариант №12. Начальная скорость окисления сукцината натрия в фума-

рат натрия под действием фермента сукциноксидазы была измерена для ряда концентраций субстрата:

[S], моль*л$^{-1}$	0.01	0.002	0.001	0.0005	0.00033
r*10^{6}, моль*л$^{-1}$*с$^{-1}$	1.17	0.99	0.79	0.62	0.50

Вариант № 13. Начальная скорость выделения O_2 при действии фермента на субстрат была измерена для ряда концентраций субстрата:

[S], моль*л$^{-1}$	0.050	0.017	0.010	0.005	0.002
r,мм^{3}*мин$^{-1}$	16.6	12.4	10.1	6.6	3.3

Вариант №14. Для обратимой реакции первого порядка

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$K_{равн}$ = 10, а k_1 = 0.2 с$^{-1}$. Вычислите время, при котором концентрации веществ А и В станут равными, если начальная концентрация вещества В равна 0.

Вариант №15. В реакции второго порядка A + B = D начальные концентрации веществ А и В равны, соответственно 2 и 3 моль/л. Скорость реакции при концентрации вещества А равной 1,5 моль/л равна 1,2 10^{-3} моль/л с. Определите константу скорости и скорость реакции при концентрации вещества В 1,5 моль/л.

Вариант №16. Период полураспада радиоактивного азота равен 9,93 мин. Какая часть его разложится в течение одного часа?

Вариант №17. Вычислите энергию активации реакции, скорость которой при повышении температуры от 27 до 37 ^{o}С возрастает в 2 раза.

Вариант №18. Для химической реакции А → В константа скорости k = 0,5, исходная концентрация вещества А 1,0 моль/л. Вычислите степень превращения вещества А за время 1час, если реакция идет по второму порядку.

Вариант №19. Превращение вещества А идет по первому порядку и при температуре 333 К прошло за 10 мин на 75%. Вычислите константу скорости реакции.

Вариант №20. Вещество А превращается в В. Определите энергию активации этой реакции и константу скорости реакции при температуре 318^{o} К, если известны следующие данные:

Т,^{o} К	313	323	333
k,мин$^{-1}$	0,026	0,048	0,089

Постройте график зависимости lnk -1/T.

Вариант №21. Найдите графически энергию активации реакции разложения вещества А и константу скорости данной реакции при температуре 323 ^{o}К, если имеется следующая зависимость константы скорости от температуры:

Т, ^{o}К	273	298	318	328	338
k,с$^{-1}$	7,9 10^{-7}	3,46 10^{-5}	4,98 10^{-4}	1,5 10^{-3}	4,9 10^{-2}

Вариант №22. Вещество разлагается двумя параллельными путями с константами скорости k_1 и k_2. Какова разность энергий активации этих двух реакций, если при 10 °С $k_1/k_2 = 10$, а при 40 °С $k_1/k_2 = 0.1$?

Вариант №23. Для реакции $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ константа скорости при температуре 282,6 К равна 2,307 л/(моль. мин), а при температуре 318,1 К - 21,65 л/(моль. мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 343 К.

Вариант №24. Для реакции $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ константа скорости при температуре 986 К равна 6,72 л/(моль. мин), а при температуре 1165 К - 977,0 л/(моль. мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053,0 К.

Вариант №25. Реакция 1-го порядка при температуре 25 °С завершается на 30% за 30 мин. При какой температуре реакция завершится на 60% за 40 мин, если энергия активации равна 30 кДж/моль?

Вариант №26. Константа скорости реакции первого порядка равна $4.02 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$ при 393 К и $1.98 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$ при 413 К. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель для этой реакции.

Вариант №27. В необратимой реакции 1-го порядка за 20 мин при 125 °С степень превращения исходного вещества составила 60%, а при 145 °С такая же степень превращения была достигнута за 5.5 мин. Найдите константы скорости и энергию активации данной реакции .

Вариант №28.Энергия активации некоторой реакции в 1,5 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости второй реакции увеличилась в a раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости первой реакции при нагревании от T_1 до T_2?

Вариант №29.Для реакции $I^- + OCl^- = Cl^- + OJ^-$, проходящей при 25 °С в щелочной среде, получены следующие значения начальной скорости (v_o) при различных концентрациях I^- и OCl^-:

v_o, моль/л с	$[J^-]$, моль/л	$[ClO^-]$, моль/л
$1{,}72\ 10^{-4}$	0,002	0,002
$8{,}62\ 10^{-5}$	0,001	0,002
$4.32\ 10^{-4}$	0,001	0,001

Определите порядок реакции по каждому реагенту и суммарный порядок реакции.

Вариант №30. Для реакции $I^- + OCl^- = Cl^- + OJ^-$, проходящей при 25 °С в щелочной среде, получены следующие значения начальной скорости (v_o) при различных концентрациях I^- и OCl^-:

v_o, моль/л с	$[J^-]$, моль/л	$[ClO^-]$, моль/л
$1{,}72\ 10^{-4}$	0,002	0,002
$8{,}62\ 10^{-5}$	0,001	0,002
$4.32\ 10^{-4}$	0,001	0,001

Определите константу скорости реакции для данных условий эксперимента.

Практическое занятие 7.
Кинетика гетерогенных процессов

Гетерогенные процессы протекают на поверхности раздела фаз. В системах состоящих из нескольких компонентов на поверхности раздела фаз имеется различие в составе внутри фазы и на поверхности, что приводит к необходимости его выравнивания, как за счет диффузии, так и за счет конвекции – перемешивания.

Гетерогенные процессы состоят из нескольких стадий:

1. доставка вещества из одной фазы к поверхности раздела;
2. собственно химическая реакция на поверхности раздела фаз;
3. отвод образовавшегося вещества с поверхности раздела фаз.

Доставка вещества из одной фазы к поверхности раздела может осуществляться как за счет конвекции (естественная, обусловлена разной величиной плотности в различных частях системы или принудительной – перемешивания) или диффузии.

Диффузия - перенос частиц разной природы, обусловленный хаотическим тепловым движением молекул (атомов) в одно- или многокомпонентных газовых либо конденсированных средах. Такой перенос осуществляется при наличии градиента концентрации частиц и осуществляется из зоны с большей концентрацией в зону с меньшей концентрацией.

Скоростью диффузии называется количество вещества, проходящее через данное поперечное сечение в единицу времени. Количественно закономерности процесса диффузии описываются двумя законами Фика.

Согласно первому закону Фика скорость диффузии (*dv/dt*) пропорциональна площади поперечного сечения (*S*), градиенту концентрации (*dc/dx*)и выражается уравнением:

$$dv/dt = - DS\, dc/dx,$$

где D – коэффициент диффузии, численно равный скорости диффузии при S= 1 м^2 и $dc/dx = 1моль/м^4$.

Знак минус (-) указывает на то, что вещество перемещается в сторону

убывания его концентрации. Первый закон Фика применим только к стационарным процессам, т.е. к процессам в которых градиент концентрации не изменяется во времени.

С увеличением температуры коэффициент диффузии возрастает вследствие уменьшения вязкости среды. Зависимость коэффициента диффузии от температуры выражается уравнением

$$D = D_o\, e^{(-W/RT)},$$

где $D_o = \dfrac{RT}{6\pi\eta_o r N_A}$, W – энергия активации процесса диффузии, η_o – коэффициент динамической вязкости, который в первом приближении не зависит от температуры, r – радиус диффундирующей частицы.

Энергия активации процесса диффузии равна 5-20 кДж/моль, т.е. приблизительно в 10 меньше энергии активации химической реакции. Это приводит к тому, что при повышении температуры на 10 ^{o}C коэффициент диффузии, а следовательно и скорость реакции увеличивается только в 1,1-1,4 раза.

Второй закон Фика относится к нестационарной диффузии, т.е. к процессам в которых градиент концентраций изменяется во времени:

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2},$$

для линейного процесса диффузии и для диффузии в пространстве

$$\frac{dc}{dt} = D\left(\frac{d^2c}{dx^2} + \frac{d^2c}{dy^2} + \frac{d^2c}{dz^2}\right).$$

Рассмотрим процесс стационарный диффузии, который протекает в перемешиваемом растворе. Согласно «идеальным» законам гидродинамики поток жидкости вблизи поверхности твердого тела толщиной (δ) в несколько молекул не перемешается относительно поверхности. Это приводит к тому, что вещество до этого слоя перемещается за счет принудительной конвекции, а внутри этого слоя за счет диффузии. Как следует из второго закона Фика при стационарной диффузии:

$\frac{dc}{dt} = 0$ и, следовательно, $D\frac{d^2c}{dx^2} = 0$, что приводит к равенству $\frac{dc}{dx} = const$.

Интегрирование последнего уравнения:

$$\int_{c_s}^{c_o} dc = const \int_0^{\delta} dx,$$

приводит к зависимости

$$c_s - c_o = \delta \text{ const или } (c_s - c_o)/\delta = \text{const},$$

где c_s и c_o концентрация вещества на поверхности раздела фаз и в объеме.

Из последнего уравнения видно, что в диффузионном слое концентрация меняется линейно с расстоянием от поверхности твердого тела.

Из первого закона Фика для рассматриваемого случая следует, что скорость диффузии, отнесенная к единице поверхности равна

$$\upsilon = - dv/(dtS) = D\, dc/dx,$$

тогда мы имеем

$$\int_0^{\delta} \upsilon dx = \int_{c_s}^{c_0} D dc$$

или после интегрирования, получим

$$\upsilon = \frac{D}{\delta}(c_o - c_s),$$

Если реакция на поверхности протекает очень быстро, то $c_s = 0$ и в этом случае уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$\upsilon = \frac{D}{\delta} c_o.$$

Таким образом, скорость стационарного процесса лимитируемого процессом диффузии, подчиняется уравнению реакции первого порядка $k = \frac{D}{\delta}$. Толщина диффузного слоя имеет порядок от 0,001 до 0,01 см и уменьшается с увеличением скорости движения жидкости.

При растворении твердого слоя в перемешиваемой жидкости у поверхности твердого тела поддерживается концентрация равная концентрации насыщенного раствора, которая больше концентрации в объеме раствора.

Задачи.

Задача 1. На дно цилиндрического сосуда, залитого водой, помещен слой сахара. Сахар, растворяясь, диффундирует в объем раствора. Над сахаром раствор насыщен и концентрация его c_s постоянна. Высота столба жидкости 20 см и D = 0,25 см^2/сут. Рассчитайте количество сахара, которое перейдет в раствор с 1 см^2 поверхности за 16 сут, если c_s = 2,565 моль/л.

Решение. Из первого закона Фика:

$$\frac{dv}{dt} = -DS\frac{dc}{dx}$$

выражаем скорость растворения сахара:

$$v = DS\frac{c_s - c_V}{\delta},$$

где c_s – концентрация сахара на поверхности раздела фаз, c_V – концентрация сахара в объеме (примем равной за 0); δ – высота столба жидкости.

Учитывая, что скорость процесса равна количеству вещества прореагировавшего, полученного или растворившегося за единицу времени, получим:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = DS\frac{C_s}{\delta}$$

$$\Delta n = DS\frac{Cs}{\delta}\Delta t = \frac{0.25\ см^2/сут \cdot 1\ см^2 \cdot 2.565\ моль/л \cdot 16\ сут}{20\ см \cdot 1000} = 5.13\cdot 10^{-4}\ моль$$

$$m_{сахара} = nM = 5.13\cdot 10^{-4}\cdot 342 = 0.175\ г$$

Задача 2. Рассчитайте радиус молекулы белка, если его коэффициент диффузии в растворе сахара D= 6,39·10^{-7} см^2/с, Т = 298 К. Считайте, что молекулы белка имеют сферическую форму.

Решение. Радиус молекулы белка рассчитываем по формуле:

$$r = \frac{RT}{6\pi\eta DN_A} = \frac{8.314\ Дж/моль\cdot К\cdot 298\ К}{6.39\cdot 10^{-11}\ м^2/с\cdot 6.02\cdot 10^{23}\ моль^{-1}\cdot 6\cdot 3.14\cdot 1.227\cdot 10^{-3}\ Па\cdot с} =$$

$$= 2.78\cdot 10^{-9}\ м$$

Задача 3. Таблетка бензойной кислоты с площадью поверхности *S= 2* см^2 помещена в раствор бензойной кислоты. Объем раствора 20 л,

концентрация 0,003 моль/л. Раствор размешивали, в результате чего за 5 мин растворилось 0,001 моль C_6H_5COOH. Можно принять, что практически концентрация раствора при этом не изменилась. Концентрация кислоты в насыщенном растворе c_s = 0,024 моль/л (298 К). Коэффициент диффузии бензойной кислоты D = 0,75 см^2/сут. Вычислите константу скорости растворения k, скорость диффузии в, толщину приповерхностного слоя δ.

Решение. На границе приповерхностного слоя и поверхности таблетки концентрация постоянна и равна c_8. Концентрация в объеме раствора в течение рассматриваемого времени тоже постоянна, поэтому поток вещества через приповерхностный слой можно считать стационарным и

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_s - c_V}{\delta}$$

Для стационарного потока уравнение примет вид:

$$\frac{\Delta n}{t} = DS\frac{c_s - c_V}{\delta}$$

$$k = \frac{D \cdot S}{\delta \cdot V}$$

$$\frac{DS}{\delta} = \frac{\Delta n}{t \cdot (c_s - c_V)}$$

$$k = \frac{\Delta n}{t \cdot (c_s - c_V) \cdot V} = \frac{0.001 \cdot 60 \cdot 24}{5 \cdot (0.024 - 0.003) \cdot 20 \cdot 10^3} = 0.6857\ сут^{-1}$$

$$\delta = \frac{DS(c_s - c_V)}{\Delta n} \cdot t = 1.09 \cdot 10^{-4}\ см.$$

Лабораторная работа №10
Определение катодного выхода по току при электролизе растворов солей различных металлов

Цель работы: ознакомление с методом определения катодного выхода по току при электрохимическом осаждении никеля и его зависимости от плотности тока.

Общие сведения

I. Понятие электролиза

Электролизом называются процессы окисления и восстановления веществ, происходящие на поверхности электродов под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника тока. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую, т.е. под действием электрического тока происходит превращение одних веществ в другие.

Пример 1. Рассмотрим электролиз раствора сульфата меди с растворимым медным анодом. В водном растворе $CuSO_4$ подвергается диссоциации:

$$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-};$$

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-.$$

Под действием электрического тока катионы меди и H^+ движутся к отрицательному, а анионы SO_4^{2-} и OH^- – к положительному электроду.

Электрод, на котором идет процесс присоединения электронов ионами (процесс восстановления), называется катодом, и он имеет заряд (–). Электрод, на котором идет процесс отдачи электронов веществом (процесс окисления), называется анодом, и он имеет заряд (+).

При электролизе катод заряжен отрицательно, а анод – положительно, т.е. распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется при работе гальванического элемента. Причина этого в том, что процессы, протекающие при электролизе, обратные процессам, идущим при работе гальванического элемента.

На электродах протекают следующие реакции:

$$\text{катод: } Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0;$$

$$\text{анод: } Cu^0 - 2e \rightarrow Cu^{2+},$$

т.е. при электролизе на катоде будет выделяться медь, а на аноде будет происходить растворение меди.

Рассмотрим процесс электролиза сульфата меди с применением нерастворимого (графитового) анода.

Анод нерастворимый: $2OH^- \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2 + 2\bar{e}$.

Катодный процесс не зависит от анодного, поэтому на катоде будет идти процесс восстановления меди:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0.$$

На аноде протекают реакции окисления, т.е. отдача электронов восстановителем аноду. В нашем случае на аноде может протекать несколько процессов. В случае применения нерастворимых анодов (графитовых, платиновых и др.) на аноде могут протекать реакции окисления различных веществ, в частности гидроксид-ионов:

$$2OH^- \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2 + 2\bar{e};$$

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2\ O_2 + 2\bar{e}.$$

Находящийся в электролите ион SO_4^{2-} на аноде не окисляется. Если в растворе находятся галоидные ионы (Cl^-, Br^-, I^-), то они будут окисляться совместно с кислородом.

В случае применения растворимых анодов уменьшение концентрации катионов металла при их восстановлении на катоде восполняется за счет растворения анодов. Это очень важно в производственных условиях – состав электролита автоматически поддерживается в заданных технологических режимах.

Пример 2. При прохождении тока через раствор $CuCl_2$ катионы меди под действием электрического поля движутся к отрицательному электроду, а анионы Cl^- – к положительному.

Мы видим, что, как и в случае работы гальванического элемента, электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом, а электрод, на котором происходит окисление, называется анодом.

При электролизе катод заряжен отрицательно, а анод – положительно, т.е. распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется в работе гальванического элемента. Причина этого в том, что процессы, протекающие при электролизе, обратны процессам, идущим при работе гальванического элемента

II. Законы электролиза

Таким образом, прохождение постоянного электрического ток в электролитах всегда сопровождается выделением на электродах химических составных частей электролита (продуктов электролиза). Выше мы рассмотрели процесс электролиза с качественной стороны, т.е. обсудили вопрос о том, какие вещества могут выделяться на электродах при различных условиях.

С количественной стороны процесс электролиза был впервые изучен в 30-х гг. XIX в. Фарадеем, который установил на опыте два основных закона электролиза.

Первый закон Фарадея. Количество вещества, восстановленного на катоде или окисленного на аноде, прямо пропорционально количеству пропущенного электричества:

$$m = KQ = KIt, \qquad (1)$$

где m – масса вещества; Q – количество пропущенного электричества; I – сила тока; t – время электролиза; K – электрохимический эквивалент, различный для разных веществ. Он равен массе данного вещества, выделяемой при электролизе зарядом q = 1 Кулон. Обычно K выражается в граммах (килограммах)

на кулон.

Значения электрохимических эквивалентов для некоторых веществ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Вещество	Молярная масса M, г/моль	Валентность Z	Электрохимический эквивалент K, $\cdot 10^{10}$ г/Кл
Серебро	107,9	1	11,18
Медь	63,57	2	3,294
Водород	1,008	1	0,1045
Кислород	16,000	2	0,8293
Хлор	35,46	1	3,674

Второй закон Фарадея касается величины электрохимического эквивалента. Фарадей обратил внимание на то, что электрохимические эквиваленты различных веществ всегда пропорциональны молярной массе вещества M и обратно пропорциональны валентности вещества Z. Отношение M/Z называется эквивалентной массой.

Второй закон Фарадея: электрохимический эквивалент прямо пропорционален химическому эквиваленту (Э) данного вещества:

$$k = \frac{cM}{Z} = c\text{Э}. \qquad (2)$$

В этой формуле коэффициент пропорциональности C имеет одно и то же значение для всех веществ. Обозначим $1/C = F$, тогда

$$k = \frac{\text{Э}}{F}. \qquad (3)$$

Величина F получила название постоянной Фарадея. Опыт показывает, что

$$F = 96{,}4845 \cdot 10^3 \text{ Кл/моль} \approx 96500 \text{ Кл/моль}.$$

Второй закон Фарадея чаще формулируют по-другому (справочник по физике Яворского): электрохимические эквиваленты различных веществ относятся как их химические эквиваленты (т.е. $m_\text{Э}$). Действительно, из уравнения (12.3) следует, что

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\text{Э}_1}{F} : \frac{\text{Э}_2}{F} = \frac{\text{Э}_1}{\text{Э}_2}. \qquad (4)$$

Однако трудность в том, что из этой формулировки закона Фарадея не

вывести.

Объединенный закон Фарадея. Оба закона Фарадея можно выразить одной формулой. Подставляя выражение (3) в выражение (1) находим:

$$m = \frac{Э \cdot Q}{F} = \frac{Э \cdot I \cdot t}{96500}. \quad (5)$$

Следствие 1. Следовательно, если через любой электролит проходит заряд, равный постоянной Фарадея, то масса вещества, выделившегося на каждом из электродов, численно равна его эквивалентной массе.

Если в результате электролиза образуются газы, закон Фарадея имеет вид

$$V = \frac{V_Э \cdot I \cdot t}{96500}, \quad (6)$$

где $V_Э$ – эквивалентный объем выделившегося газа.

Пример. Сколько выделится меди и водорода при электролизе сульфата меди, если сила тока 2 А, а время электролиза 2 ч?

1. $m(\mathrm{Cu}) = \frac{m_Э(\mathrm{Cu})It}{96500}$; $m_Э = \frac{M(\mathrm{Cu})}{B(\mathrm{Cu})} = 64/2 = 32$ г/моль;

$$t = 2 \cdot 60 \cdot 60 = 7200 \text{ с};$$

$$m(\mathrm{Cu}) = \frac{32 \cdot 2 \cdot 7200}{96500} = 4{,}8 \text{ г}.$$

2. При выделении газа обычно определяют его объем:

$$V(\mathrm{H_2}) = \frac{V_Э(\mathrm{H_2})It}{96500} = \frac{5600 \cdot 2 \cdot 7200}{96500} = 836 \text{ мл};$$

$$V_Э(\mathrm{H_2}) = 5{,}6 \text{ (л)} = 5600 \text{ (мл)}.$$

Следствие 2. Из объединенного закона Фарадея следует, что равные количества электричества выделяют при электролизе эквивалентные (т.е. одинаковое число их эквивалентов) количества различных веществ:

$$\frac{m_1}{Э_1} = \frac{m_2}{Э_2}. \quad (7)$$

Но отношение $m/Э$ представляет собой число эквивалентов вещества, следовательно, $n_1 = n_2$. Выражение (7) иногда записывают и по-другому:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Э_1}{Э_2}. \quad (8)$$

Соотношение (7) и (8) также иногда рассматривается в качестве мате-

матического выражения второго закона Фарадея.

Пример. Какой объем кислорода выделится на аноде при электролизе раствора сульфата натрия, если на катоде выделилось 44,8 мл водорода?

Соотношение (7) для газов имеет вид:

$$\frac{V(\mathrm{H_2})}{V_Э(\mathrm{H_2})} = \frac{V(\mathrm{O_2})}{V_Э(\mathrm{O_2})};$$

$$V_Э(\mathrm{H_2}) = 11{,}2 \text{ л/моль},$$

$$V_Э(\mathrm{O_2}) = 5{,}6 \text{ л/моль}.$$

Обозначив $V_Э$ за x, имеем:

$$x = \frac{44{,}8 \cdot 5{,}6}{11{,}2} = 22{,}4 \text{ л}.$$

Объединение законов Фарадея с точки зрения представлений об ионной проводимости электролитов. Представление об ионной проводимости электролитов позволяет не только качественно понять явление электролиза, но и объяснить законы Фарадея. Действительно, пусть число ионов, выделившихся на каком-либо электроде в процессе электролиза, равно ν, а заряд каждого из ионов есть q_1. Тогда полный заряд Q, прошедший через электролит, есть $Q = q_1 \cdot \nu$. Если масса одного иона равна m_1, то масса, выделившаяся на электроде, есть $m = m_1 \cdot \nu$. Исключая из этих уравнений ν, находим

$$m = \frac{m_1}{q_1} Q, \tag{9}$$

т.е. первый закон Фарадея.

Из (9) следует, что электрохимический эквивалент $K = m_1/q_1$ или (если умножить числитель и знаменатель на число частиц в 1 моле вещества, т.е. на постоянную Авогадро $N_A = 6{,}024 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$) $K = M/q_1N$. С другой стороны, согласно объединенному закону Фарадея $K = M/(ZF)$. Сравнивая оба выражения для K, получаем

$$q_1 = \frac{ZF}{N} \tag{10}$$

Следовательно, заряд электрохимического иона в растворе пропорционален валентности Z вещества, т.е. ионы двухвалентных веществ имеют вдвое больший заряд, нежели одновалентные ионы; ионы трехвалентных веществ – втрое больший и т.д.

Полученный результат показывает, что заряды ионов кратны между собой. Наименьший заряд (е) имеют ионы одновалентных веществ, заряд двухвалентного иона равен 2е, Z-валентных – равен Zе, но дробные части е не на-

блюдаются. Отсюда Гельмгольц и Стоней, независимо друг от друга, в 1881 г. впервые сделали заключение, что электрохимические заряды имеют атомарную природу, т.е. разделены на определенные атомарные количества. Значение элементарного заряда получается из (12.10) при $Z = 1$:

$$e = \frac{F}{N} = \frac{96500}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 1{,}60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$$

Это значение прекрасно согласуется со значением заряда электрона, полученным позднее другими методами.

III. Последовательность электродных процессов

На процесс электролиза и характер конечных продуктов большое влияние оказывают различные факторы. Электролиз зависит от:

1) природы растворителя;
2) материала электродов;
3) плотности тока на электродах и др.

При рассмотрении электролиза водных растворов нельзя упускать из виду, что кроме ионов электролита во всяком водном растворе имеются еще ионы, которые являются продуктами диссоциации воды: ОН– и Н+. В электрическом поле ионы водорода перемещаются к катоду, а ионы ОН– – к аноду. Таким образом, у катода могут разряжаться как катионы электролита, так и катионы водорода. Аналогично, у анода может происходить разряд как анионов электролита, так и гидроксид-ионов. Кроме того, молекулы воды также могут подвергаться электрохимическому окислению или восстановлению.

На катоде протекает реакция восстановления. Чем больше восстановительная способность катиона, тем больше его электродный потенциал. Поэтому на катоде в первую очередь протекает реакция восстановления ионов, которые имеют наибольшую величину стандартного электродного потенциала.

Для катодного восстановления при электролизе водного раствора электролита все металлы можно разделить на три группы:

1 группа. Катионы металлов, имеющих больший стандартный электродный потенциал, чем у водорода. Эти ионы металлов находятся в ряду напряжений правее водорода. На катоде указанные ионы разряжаются в первую очередь и разряд ионов H^+ не проходит.

2 группа. Ионы металлов, потенциал которых отрицательнее потенциала водорода. Эти ионы металлов находятся в ряду напряжений между водородом и марганцем включительно. Стандартный потенциал иона H^+ больше стандартных потенциалов указанных ионов, и из водных растворов ионы водорода должны были бы восстанавливаться в первую очередь. Однако вследствие незначительной концентрации ионов водорода в воде потенциал выделения водорода становится более электроотрицательным, чем у марганца,

цинка, железа и последующих металлов. Поэтому на катоде одновременно восстанавливаются и катион металла и водород.

3 группа. Ионы металлов, потенциал которых существенно более отрицателен, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся металлы, стоящие в ряду напряжений левее марганца. В водных растворах разряд этих ионов на катоде не происходит, т.к. на катоде восстанавливаются ионы водорода.

Металлы этой группы могут быть получены лишь электролизом их расплавленных солей, в которых ионы водорода отсутствуют.

Вследствие очень малой концентрации H^+ ($[H^+] = 10^{-7}$) процесс восстановления водорода происходит в основном за счет недиссоциированных молекул воды.

Таблица 2

Последовательность катодных процессов, протекающих при электролизе

Li^+	Na^+	Al^{3+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	H^+	Cu^{2+}	Au^{3+}
–3,04	–2,71	–1,66	–1,18	–0,25	0,00	+0,34	+1,50
$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$			$Ni^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ni$ $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$			$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$	

Если же водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения величины электродного потенциала соответствующего металла. Так, из смеси катионов Ag^+, Cu^{2+}, Fe^{2+} сначала будут восстанавливаться катионы серебра, затем катионы меди и последними – катионы железа (таблица 2).

На аноде протекают процессы окисления. При электролизе веществ используют **инертные (нерастворимые аноды)** из графита, платины, иридия, которые не изменяются в процессе электролиза, и **растворимые аноды** из цинка, никеля, серебра, меди и других металлов, которые растворяются, т.е. окисляются в процессе электролиза легче, чем анионы.

На нерастворимом аноде в процессе электролиза происходит окисление анионов или молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот (S^{2-}, I^-, Br^-, Cl^-) при их достаточной концентрации легко окисляются. Если же раствор содержит анионы кислородных кислот (SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}), а также фторид-ион F^-, то на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды с выделением кислорода (таблица 3).

Таблица 3

Последовательность анодных процессов, протекающих при электролизе

Бескислородные анионы	Кислородосодержащие анионы

Cu^{2-}	I^-	Br^-	Cl^-	H_2O	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	F^-
0,34	0,536	1,065	1,358	1,229	2,01			2,86
$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\bar{e}$				$2H_2O \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+ + 4\bar{e}$				

В случае растворимого анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трех (таблица 3): электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, разряд анионы и электрохимическое окисление металла анода (так называемое анодное растворение металла). Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если металл анода расположен в ряду стандартных потенциалов раньше обеих других электрохимических систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла. В противном случае будет идти выделение кислорода или разряд аниона.

Электролиз с растворимым анодом применяется для очистки металлов. Рассмотрим процесс электрохимического рафинирования (очистки) меди, применяемого в промышленности. При рафинировании анодом служит очищаемый металл (черновая медь), катодом – тонкий лист чистой меди. Предположим, черновая медь включает в себя примеси цинка, железа, серебра и золота. На катоде в первую очередь будут окисляться (растворяться) металлы с более электроотрицательным потенциалом: цинк, железо, медь. Металлы с более положительным потенциалом (серебро и золото) будут выпадать из анода в виде шлама.

На катоде в первую очередь выделяется медь, имеющая наиболее положительный потенциал. Цинк и железо, стоящие левее меди в ряду напряжений, будут оставаться в растворе.

IV. Совместное протекание реакций на катоде

Не всегда весь ток, проходящий через электрод, расходуется на интересующий нас (полезный) процесс выделения металла. Поэтому возникает вопрос о соотношении плотностей тока двух или нескольких параллельных процессов (происходящих одновременно на поверхности катода при некотором заданном потенциале).

Параллельно основному катодному процессу выделения металла могут происходить:

1) электрохимическое восстановление другого металла:

$$M_{(2)}^{z+} + z\bar{e} \rightarrow M_{(2)}^{0};$$

2) выделение водорода:

$$2H_3O^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2H_2O;$$

3) неполное восстановление металла:

$$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+};$$

4) восстановление поверхностных оксидных пленок:

$$M_xO_y + 2yH_3O^+ + 2y\bar{e} \rightarrow xM + 3yH_2O,$$

а также другие процессы. Некоторые из них являются чисто химическими, т.е. происходят без участия электрического тока.

Если вторым процессом является выделение водорода или иной побочный электрохимический процесс, то говорят о величине катодного выхода металла по току ($ВТ_к$), имея в виду долю электрического заряда, расходуемого на основной (полезный, целевой) процесс:

$$ВТ_к(\%) = \frac{Q_{осн}}{\sum Q} \cdot 100\%. \qquad (11)$$

Для экспериментального определения катодного выхода по току катод взвешивают до начала и после окончания электролиза, а в процессе электролиза определяют количество прошедшего электричества (с помощью либо электронного интегратора, электрохимического кулонометра, либо амперметра и секундомера). Выход по току равен отношению реального прироста массы электрода Δm к массе осадка, вычисленной по закону Фарадея:

$$ВТ_к = \frac{\Delta mnF}{QA}. \qquad (12)$$

Если для каких-то условий электролиза величина $ВТ_к$ заранее определена, то для вычисления массы осадка или толщины покрытия величину $ВТ_к$ можно ввести в уравнение закона Фарадея

$$h = \frac{ВТ_к iAt}{dnF}, \qquad (13)$$

где h – толщина покрытия, мкм; i – сила тока, А; t – время электролиза, с; d – плотность металла, г/см^3.

Оборудование: источник постоянного тока, амперметр, гальваническая ванночка на 0,25-0,5 литра, кулонометр и реостат, аналитические весы.

Реагенты: электролит никелирования, катоды из медной фольги, никелевые аноды.

Ход работы

1. Собрать установку согласно схеме (рис. 1).
2. Залить раствор электролита в электролитическую ячейку.
3. Взвесить на аналитических весах катод (с точностью до 0,0001 г).
4. Погрузить катод и аноды в электролит.

5. Включить источник тока и цифровой кулонометр в сеть. Переключатель диапазонов измерений на кулонометре установить в положение «$\times 10^3$».

6. Включить тумблер «сеть» на источнике тока. Установить вращением ручек реостата и источника тока силу тока, соответствующую плотности тока, равной 1 А/дм^2. Одновременно с включением тока включить секундомер и нажать кнопку «Сброс» на цифровом кулонометре.

7. Электролиз проводить в течение 20–30 мин.

8. После окончания электроосаждения выключить источник тока и остановить секундомер.

9. Вынуть катод из раствора, промыть дистиллированной водой, промокнуть фильтровальной бумагой и высушить. Взвесить катод на аналитических весах с точностью 0,0001 г.

10. Снять показания кулонометра.

11. Рассчитать массу осажденного металла.

12. Повторить операции 3–12 для плотностей тока 0,5 и 1,5 А/дм^2.

13. Произвести расчет катодного ВТ по формулам для каждого опыта:

$$\text{ВТ}_\text{к} = \frac{\Delta mnF}{QA} \cdot 100\% \text{ и } \text{ВТ}_\text{к} = \frac{\Delta mnF}{I\tau A} \cdot 100\%.$$

14. Сравнить полученные результаты.

15. Внести результаты эксперимента в таблицу 4.

16. Построить график зависимости катодного выхода по току никеля от катодной плотности тока, объяснить характер полученной зависимости.

17. Выключить все приборы из сети, убрать рабочее место.

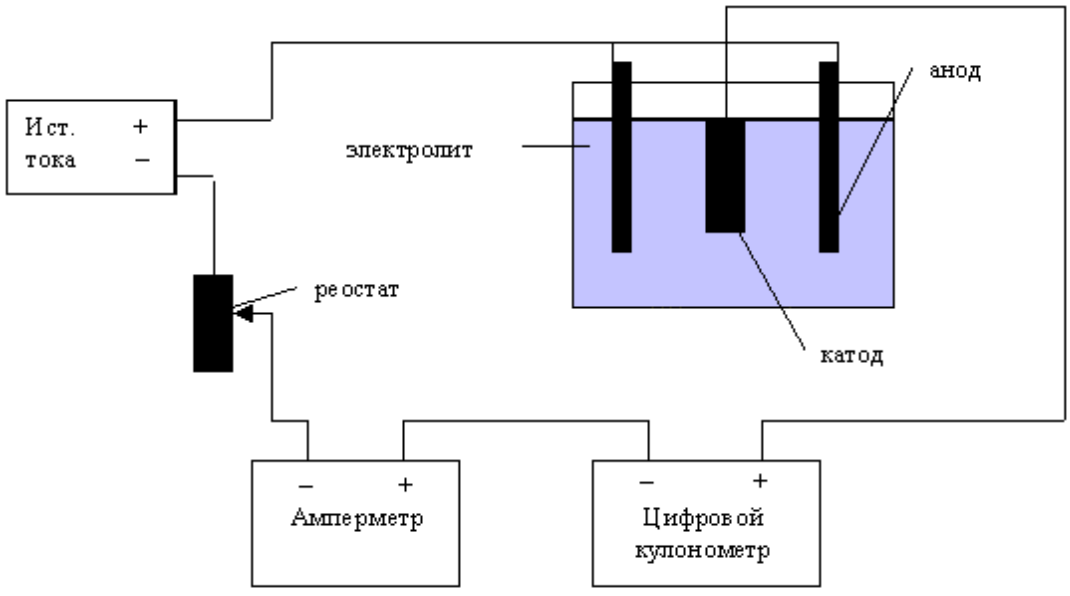


Рис. 1

Содержание отчета

Таблица 4

i_k, А/дм^2	0,5	1,0	1,5
ВТ, %			

Выводы:

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте первый и второй законы Фарадея.
2. Каков физический смысл постоянной Фарадея?
3. Какие процессы могут протекать на поверхности катода при электроосаждении металлов из водных растворов их солей?
4. Какой физический смысл имеет величина катодного выхода металла по току?

Практическое занятие 8.
ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Электрохимическая кинетика является разделом химической кинетики и основывается на ее общих законах. К особенностям электрохимической кинетики относится то, что реакции протекают на границе раздела фаз (электронный проводник - ионный проводник) и с участием электронов

$$Ox + ze = Red,$$

где Ox и Red окисленная и восстановленная форма вещества соответственно, z – число принимаемых электронов.

Процессы на электродах состоят из нескольких стадий:

- подвод электроактивной частицы к поверхности электрода;
- собственно электрохимическая стадия (передача электрона);
- отвод образовавшегося продукта с поверхности электрода.

Доставка электроактивной частицы к поверхности электрода может осуществляться не только за счет диффузии, естественной конвекции или механического перемешивания раствора, но и за счет миграции под действием электрического поля.

Отклонение потенциала электрода от равновесного (E_p) под действием электрического тока (E_i) называется перенапряжением (η):

$$\eta = E_i - E_p$$

В данном случае плотность тока i (i=J/s, где J – ток, А; s – площадь по-

верхности электрода) служит мерой скорости электрохимической реакции. Перенапряжение зависит от плотности тока, концентрации электроактивной частицы, температуры, перемешивания и многих других факторов.

В случае если наиболее медленной стадией является стадия передачи электрона, т.е. собственно электрохимическая стадия и при перенапряжении более 50 мВ между плотностью тока и перенапряжением имеются следующие зависимости:

$$i_к = i_o \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta_к}{RT}\right),$$

$$i_a = i_o \exp\left(\frac{\beta z F \eta_a}{RT}\right),$$

где $i_к$ и i_a катодная и анодная плотность тока соответственно, i_o – плотность тока обмена, который устанавливается на электроде при равновесном потенциале, α и β – коэффициенты переноса (α + β=1), $\eta_к$ и η_a - катодное и анодное перенапряжение соответственно, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура в Кельвинах.

Логарифмирование последних уравнений приводит к уравнению Тафеля, которое было получено экспериментальным путем:

$$\eta = a + b\ lni.$$

В случае если наиболее медленной стадией является доставка электроактивной частицы к поверхности катода или отвода с поверхности анода, то поляризационная кривая (зависимость перенапряжения от плотности тока) будет описываться уравнением следующего вида:

$$\eta_к = \frac{RT}{zF}\ln\left(1-\frac{i_к}{i_{пр}}\right),$$

$$\eta_a = \frac{RT}{zF}\ln\left(1+\frac{i_a}{i_{пр}}\right)$$

где $i_{пр}$ – предельная плотность тока на катоде или аноде.

Электрохимические реакции, протекающие на электродах, могут быть осложнены химической реакцией, которые протекают в объеме электролита и предшествуют или следуют за стадией передачи электрона. Следует отметить, что передача нескольких электронов, также может протекать стадийно.

Пример 1. Вычислите плотность тока анодного растворения никеля при 25 ^{o}C, если перенапряжение на аноде равно 0,1 В, а плотность тока обмена на никеле в этом растворе равно 1 10^{-8} А/см^2. Анодное растворение никеля описывается теорией замедленного разряда-ионизации и коэффициент α = 0,5.

Решение. Подставив численные значения в уравнение

$$i_a = i_o \exp\left(\frac{\beta z F \eta_a}{RT}\right),$$

получим, что ток растворения равен 4,92 10^{-7} А/см^2.

Пример 2. Рассчитать перенапряжение при 25 ^{o} С на никелевом катоде площадью 50 см^2 в тот момент времени, когда через ячейку с 1 моль/л раствором хлорида никеля проходит ток в 175 раз превосходящий плотность тока обмена. Катодное выделение никеля описывается теорией замедленного разряда-ионизации.

Решение. Плотность тока на катоде равен,

$$i_к = i_o \frac{175 i_o}{50} = 3{,}5 i_o .$$

Поскольку плотность тока и ток обмена одного порядка, то перенапряжение определяем по уравнению:

$$\eta_к = -\frac{RT}{zF}\left(\frac{i_к}{i_o}\right)$$

Пример 3. Зависимость перенапряжения от плотности тока для двухэлектродной катодной реакции при 298 К следующая:

I,А/см^2	2 10^{-4}	10 10^{-4}	20 10^{-4}	50 10^{-4}	80 10^{-4}	1,2 10^{-2}	1,6 10^{-2}	2 10^{-2}
η, В	-0,212	-0,258	-0,277	-0,307	-0,317	-0,326	-0,334	-0,341

Определите коэффициент *a* и *b* в уравнении Тафеля и кинетические параметры α и i_o приняв, что процесс теорией замедленного разряда-ионизации.

Решение. Построим зависимость η - $lni_к$ и определим из графика *a* и *b*. Значение α и i_o определим соответственно по уравнениям:

$$b = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{и} \quad a = -b \ln i_o .$$

Задание. Варианты. 1.,16. Ток величиной в 2,2 А проходит через раствор медного купороса в течение 2 часов. Какова масса выделившейся меди?

Варианты. 2.,17. Сколько граммов серной кислоты образуется при электролизе раствора медного купороса в течение 3 *ч* 10 *мин* током 0,56 А?

Варианты. 3., 18. Вычислить электрохимический эквивалент цинка, если при электролизе раствора соли током 2,8 А за 5 *мин* 32 *сек* выделилось 0,314 *г* цинка.

Варианты. 4., 19. Через раствор $FeCl_2$ пропускали ток в 3 А в течение 12 *мин,* а через раствор $FeCl_3$ – ток в 4 А (в это же время). В каком из растворов выделилось больше железа? Ответ мотивируйте.

Варианты. 5., 20. Через соединенные последовательно растворы $SnCl_2$ и $SnCl_4$ пропускали в течение 10 *мин* электрический ток в 3 А. Вычислить количества олова и хлора, выделившихся из каждого раствора в отдельности.

Варианты. 6., 21. Вычислить количество PbO_2, которое выделиться на аноде при электролизе соли свинца в азотнокислом растворе током в 0,16 А в

течение 45 *мин*. Какие реакции протекают на электродах?

Варианты. 7., 22. Через раствор йодистого бария пропускают ток 18 *мин* силой в 5,2 А. Какие реакции протекают на электродах? Какие вещества и в каком количестве выделяются на электродах?

Варианты. 8., 23. Сколько времени надо пропускать ток через раствор соли серебра, чтобы покрыть с двух сторон пластинку размером ($см^2$) 4х6 слоем серебра толщиной в 0,02 *мм*, если сила тока 0,6 А, а плотность серебра 10,5 $г/см^3$?

Варианты. 8., 24. Сколько времени потребуется для разложения 1 *моль* воды током в 6 А?

Варианты. 10., 25. Сколько времени нужно пропускать ток в 4 А через раствор серебряной соли, чтобы покрыть предмет с поверхностью стороны в 90 $см^2$ слоем серебра толщиной 0,005 *мм* (плотность серебра 10,5 $г/см^3$)?

Варианты. 11., 26. Ток в 4,8 А выделяет из раствора платиновой соли 1,517 *г* платины в течение 10 *мин* 25 *сек*. Вычислить химический эквивалент платины.

Варианты. 12., 27. Какой силы ток надо пропускать через 0,12 *н* раствор $Bi(NO_3)_3$, чтобы в течение 30 *мин* полностью выделить металл из 40 $см^3$ раствора?

Варианты. 13., 28. Через раствор соли серебра пропущен ток в течение 1 *ч*. При этом выделилось 0,4830 *г* серебра. Амперметр показывал 0,09 А. Какова относительная ошибка в его показаниях?

Варианты. 14., 29. При электролизе раствора медного купороса образовалось 6,35 *г* меди. Какой газ и в каком количестве (по объему) выделился на аноде, если он был измерен при 25 ºС над водой при давлении 99980 $н/м^2$? Давление водяных паров при этой температуре равно 3172,6 $н/м^2$. Сколько времени продолжался электролиз, если сила тока 0,2 А?

Варианты. 15., 30. Каковы объемы выделившихся кислорода и водорода при 27 ºС и нормальном давлении, если через раствор серной кислоты пропускали ток 0,2 А в течение 40 *мин*?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая и коллоидная химия: Учебник/ Под ред. проф. А.П. Беляева. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.- 704 с.
2. Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия : учебник для фарм. вузов и факультетов / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова ; под ред. К. И. Евстратовой. – М. : Высш. шк., 1990. – 487 с.
3. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия : учебник / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд, А. З. Книжник. – М. : Высшая школа, 2000.
4. Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия : учебник / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова. – М. : Высшая школа, 1990.
5. Практикум по физической и коллоидной химии : учебное пособие / Е. В. Бугреева [и др.]. – М. : Высшая школа, 1990.
6. Задачи по физической химии : учебное пособие / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. – М. : Экзамен, 2003. – 320 с.
7. Киреев, В. А. Курс физической химии / В. А. Киреев. – М., 1956. – 832 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – Л. : Химия. Ленингр. отд., 1972. – 198 с.
9. Харитонов, Ю. А. Физическая химия : учебник / Ю. А. Харитонов. – М. : ГЕОТАР-Медиа, 2009. – 608 с.
10. Сборник задач по теоретической электрохимии: Учебное пособие для вузов./Кукоз Ф.И., Кудрявцева И.Д. Гончаров В.М., Рыбянец К.А.; Под ред. Кукоза Ф.И.- М.: Высш. Школа, 1982.- 160 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

Практическое занятие 1. Основы химической термодинамики

Практическое занятие 2. Второй закон термодинамики. Энтропия

Лабораторная работа № 1 Определение константы равновесия гомогенной реакции в растворе

Лабораторная работа № 2 Определение коэффициента распределения третьего компонента между двумя несмешивающимися жидкостями

Лабораторная работа № 3 Определение изотонического коэффициента сильного электролита криометрическим методом

Практическое занятие 3. Фазовое равновесие однокомпонентных систем

Практическое занятие 4. Расчеты по диаграммам кипения. Расчеты по диаграммам кипения с азеотропами

Лабораторная работа № 4 Диаграмма плавкости бинарной смеси лекарственных веществ

Лабораторная работа № 5 Определение *pH* растворов потенциометрическим методом. Свойства буферных растворов

Практическое занятие 5. Гетерогенные равновесия

Лабораторная работа № 6 Электропроводность растворов электролитов

Лабораторная работа № 7 Определение потенциалов отдельных электродов и окислительно-восстановительных потенциала редокс-системы (Ox|Red)

Лабораторная работа № 8 Электрохимические гальванические элементы. Определение электродвижущей силы элемента Даниэля-Якоби

Лабораторная работа № 9 Изучение кинетики окислительно-восстановительной реакции

Практическое занятие 6. Кинетика химических реакций. Катализ

Практическое занятие 7. Кинетика гетерогенных процессов

Лабораторная работа №10 Определение катодного выхода по току при электролизе растворов солей различных металлов

Практическое занятие 8.Законы электролиза. Кинетика электрохимических процессов

Список литературы

Учебное издание

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

***Методические указания к практическим занятиям и лабораторному практикуму для студентов медицинского факультета, обучающихся по специальности*: «Фармация»**

Составители:

ПЕРЕЛЫГИН Юрий Петрович

КИРЕЕВ Сергей Юрьевич

Редактор А. Г. Темникова

Верстка Стаценко А. А.

Подписано в печать 17.03.15. Формат $60\times84^{1}/_{16}$.
Усл. печ. л. 3,25.
Заказ № 100. Тираж 50.

Издательство ПГУ

Пенза, Красная, 40, т.: 56-47-33

ПензГУ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания к практическим занятиям и лабораторному практикуму
***для студентов медицинского факультета, обучающихся по специальности*: «Фармация»**

Пенза
Издательство ПГУ
2015