

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Невинномысский технологический институт (филиал)

***МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ***

по выполнению практических работ  
по дисциплине «Физическая химия»  
для студентов заочной формы обучения  
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2020

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Физическая химия». Указания предназначены для студентов заочной формы обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология. Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

*Составители*

*Л.В. Москаленко, канд. техн. наук, доцент.*

*Е.В. Вернигорова, ассистент*

*Отв. редактор*

*А.И. Свидченко, канд. техн. наук, доцент.*

## Содержание

		Стр.
	<b>ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА</b>	
1	Расчет тепловых эффектов химических реакций по стандартным теплотам образования	
2	Расчет тепловых эффектов химических реакций методом термохимических уравнений	
3	Расчет тепловых эффектов химических реакций при любой заданной температуре (по закону Кирхгофа)	
4	Расчет энтропии в различных процессах	
5	Расчет изменения энергии Гиббса в различных процессах	
6	Расчет изменения энергии Гиббса по значениям стандартных энтальпий и энтропий	
	<b>ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ</b>	
7	Расчет констант равновесия	
8	Определение направления процесса по уравнению изотермы химической реакции	
9	Расчет теплового эффекта по уравнению изобары химической реакции	
	<b>ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА</b>	
10	Односторонние реакции первого порядка	
11	Зависимость скорости реакции от температуры. Расчет энергии активации	
	<b>ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ</b>	
12	Применение уравнения Клаузиуса -Клапейрона к процессам испарения и возгонки	
13	Диаграммы состояния двухкомпонентных систем	
	<b>РАСТВОРЫ</b>	
14	Способы выражения концентраций растворов	
15	Законы предельно разбавленных растворов	
	<b>ОСНОВНЫЕ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.</b>	
16	Электрическая проводимость растворов электролитов. Расчет константы диссоциации электролита	
17	Электрическая проводимость растворов электролитов. Определение растворимости и произведения растворимости малорастворимого соединения	
18	Электролиз	
19	Электродвижущие силы электрохимических элементов	

## Практическое занятие 1. Расчет тепловых эффектов химических реакций по стандартным теплотам образования

**Стандартная теплота образования** ( $\Delta H_{f,298}^0$ ) – тепловой эффект химической реакции образования **1 моль** вещества из простых веществ при стандартных условиях.

Индекс  $f$  обозначает «formation – образование».

Стандартные условия:  $T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$ ,  $p = 1\text{атм} = 760\text{ мм рт.ст.} = 1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$ .

Например, образование сульфата алюминия из простых веществ можно теоретически представить в виде следующей реакции:

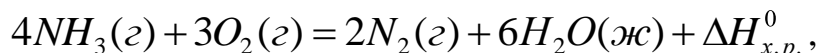


Численные значения  $H_{f,298}^0$  для различных веществ приводятся в справочниках. Для простых веществ ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{Cl}_2$ ) стандартные теплоты образования равны нулю ( $\Delta H_{f,298}^0 = 0$ ).

**Первое следствие из закона Гесса:** тепловой эффект химической реакции равен разности между суммарными теплотами образования продуктов реакции и суммарными теплотами образования исходных веществ:

$$\Delta H_r^0 = \sum_j \nu_j \Delta H_{f, \text{прод}}^0 - \sum_i \nu_i \Delta H_{f, \text{исх}}^0. \quad (1.1)$$

Например, для реакции



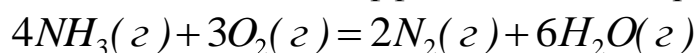
тепловой эффект химической реакции можно рассчитать:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= 6\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) + 2\Delta H_f^0(\text{N}_2) - 4\Delta H_f^0(\text{NH}_3) - 3\Delta H_f^0(\text{O}_2) \\ &= 6 \cdot (-285,8) + 2 \cdot 0 - 4 \cdot (-45,9) - 3 \cdot 0 = -1531,2\text{кДж}. \end{aligned}$$

## Примеры решения задач

### Пример:

Вычислите тепловой эффект химической реакции



по стандартным теплотам образования при 298 К: а) при  $p=const$ ;

б) при  $V=const$ .

### Решение:

1. Согласно справочным данным

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , Дж/моль
$NH_3(g)$	-45,9
$O_2(g)$	0
$N_2(g)$	0
$H_2O(g)$	-241,8

Тепловой эффект химической реакции при  $p=const$  можно рассчитать:

$$\begin{aligned}\Delta H_r^0 &= 6\Delta H_f^0(H_2O_{(g)}) + 2\Delta H_f^0(N_2) - 4\Delta H_f^0(NH_3) - 3\Delta H_f^0(O_2) = \\ &= 6 \cdot (-241,8) + 2 \cdot 0 - 4 \cdot (-45,9) - 3 \cdot 0 = -1267,2 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

2. При  $V=const$ :

$$\Delta U = \Delta H - \Delta \nu RT$$

$$\Delta \nu = \sum \nu_{\text{прод}}^{\text{газ}} - \sum \nu_{\text{исх}}^{\text{газ}} = (2 + 6) - (4 + 3) = 1$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta \nu RT = -1267200 - 1 \cdot 8,314 \cdot 298 = -1269678 \text{ Дж} = -1269,7 \text{ кДж}$$

## Задачи для самостоятельного решения

Согласно своему Задачу вычислите тепловой эффект химической реакции по стандартным теплотам образования при 298 К:

а) при  $p = const$ ;

б) при  $V = const$ .

Стандартные теплоты образования участников реакции возьмите из справочных данных (Приложение 1).

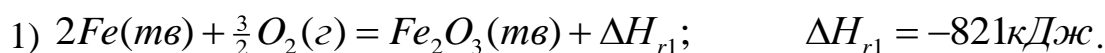
Вариант	Уравнение реакции
1.	$4NH_3(\text{г}) + 5O_2(\text{г}) = 4NO(\text{г}) + 6H_2O(\text{г})$
2.	$4HCl(\text{г}) + O_2(\text{г}) = 2H_2O(\text{г}) + 2Cl_2(\text{г})$
3.	$CaCO_3(\text{м}) = CaO(\text{м}) + CO_2(\text{г})$
4.	$Fe_3O_4(\text{м}) + H_2(\text{г}) = 3FeO(\text{м}) + H_2O(\text{г})$
5.	$Ca(OH)_2(\text{м}) + CO_2(\text{г}) = CaCO_3(\text{м}) + H_2O(\text{г})$
6.	$2CO(\text{г}) + SO_2(\text{г}) = S(\text{ромб}) + 2CO_2(\text{г})$
7.	$2NO_2(\text{г}) + O_3(\text{г}) = O_2(\text{г}) + N_2O_5(\text{г})$
8.	$CH_4(\text{г}) + 2O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г}) + 2H_2O(\text{ж})$
9.	$2AgNO_3(\text{м}) = 2Ag(\text{м}) + 2NO_2(\text{г}) + O_2(\text{г})$
10.	$H_2(\text{г}) + CO_2(\text{г}) = H_2O(\text{г}) + CO(\text{г})$
11.	$3H_2(\text{г}) + CO(\text{г}) = H_2O(\text{г}) + CH_4(\text{г})$
12.	$4CO(\text{г}) + 2SO_2(\text{г}) = S_2(\text{г}) + 4CO_2(\text{г})$
13.	$H_2S(\text{г}) + CO_2(\text{г}) = H_2O(\text{г}) + COS(\text{г})$
14.	$H_2S(\text{г}) + CO(\text{г}) = H_2O(\text{г}) + CS_2(\text{г})$
15.	$2H_2S(\text{г}) + CO_2(\text{г}) = 2H_2O(\text{г}) + CS_2(\text{г})$
16.	$4H_2S(\text{г}) + 2SO_2(\text{г}) = 4H_2O(\text{г}) + 3S_2(\text{г})$
17.	$CH_4(\text{г}) + 2H_2S(\text{г}) = CS_2(\text{г}) + 4H_2(\text{г})$
18.	$FeO(\text{м}) + CO(\text{г}) = Fe(\text{м}) + CO_2(\text{г})$
19.	$S(\text{ромб}) + 2CO_2(\text{г}) = SO_2(\text{г}) + 2CO(\text{г})$
20.	$CO_2(\text{г}) + 4H_2(\text{г}) = CH_4(\text{г}) + 2H_2O(\text{ж})$
21.	$4FeS_2(\text{м}) + 11O_2(\text{г}) = 2Fe_2O_3(\text{м}) + 8SO_2(\text{г})$
22.	$2SO_2(\text{г}) + O_2(\text{г}) = 2SO_3(\text{г})$
23.	$4NO(\text{г}) + 6H_2O(\text{ж}) = 5O_2(\text{г}) + 4NH_3(\text{г})$
24.	$NH_4Cl(\text{м}) = NH_3(\text{г}) + HCl(\text{г})$
25.	$2N_2(\text{г}) + 6H_2O(\text{ж}) = 3O_2(\text{г}) + 4NH_3(\text{г})$
26.	$Mg(OH)_2(\text{м}) = MgO(\text{м}) + H_2O(\text{г})$
27.	$S(\text{ромб}) + H_2O(\text{ж}) = SO_2(\text{г}) + 2H_2(\text{г})$
28.	$4H_2(\text{г}) + CO_2(\text{г}) = 2H_2O(\text{ж}) + CH_4(\text{г})$
29.	$CH_4(\text{г}) + CO_2(\text{г}) = 2CO(\text{г}) + 2H_2(\text{г})$
30.	$Ca(OH)_2(\text{м}) = CaO(\text{м}) + H_2O(\text{г})$

## Практическое занятие 2 Расчет тепловых эффектов химических реакций методом термохимических уравнений

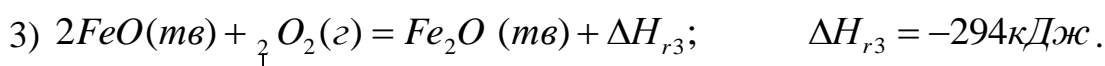
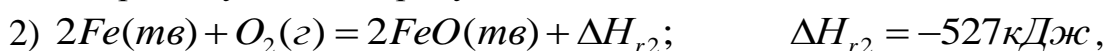
**Термохимическое уравнение** – уравнение, в котором указывается агрегатное состояние веществ и тепловой эффект химической реакции.

Методом алгебраического сложения или вычитания термохимических уравнений можно определить тепловой эффект требуемой реакции, если известны тепловые эффекты других реакций получения этого продукта. Термохимические уравнения можно складывать, вычитать, умножать на любой коэффициент, то есть выполнять любые алгебраические действия.

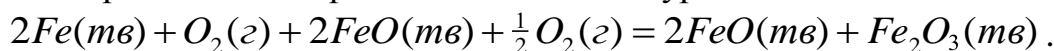
Покажем применение метода термохимических уравнений на примере ряда реакций окисления железа. При окислении железа возможно образование оксида железа (III) по реакции:



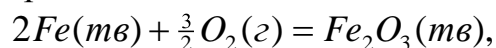
Эта же реакция может осуществляться другим путем с образованием промежуточного продукта оксида железа (II):



Проведем алгебраическое сложение уравнений 2 и 3:



После сокращения одинаковых слагаемых получим:

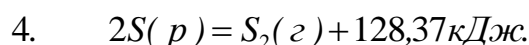
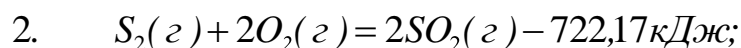
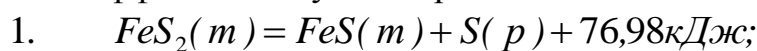


$$\Delta H_{r1} = \Delta H_{r2} + \Delta H_{r3} = -527 - 294 = -821 \text{ кДж}.$$

### Примеры решения задач

#### Пример:

Рассчитайте теплоту окисления 1 моль  $FeS_2$ , протекающего по реакции  $2FeS_2(m) + O_2(z) = Fe_2O_3(m) + 4SO_2(z) + \Delta H_x$ , если известны тепловые эффекты следующих реакций:

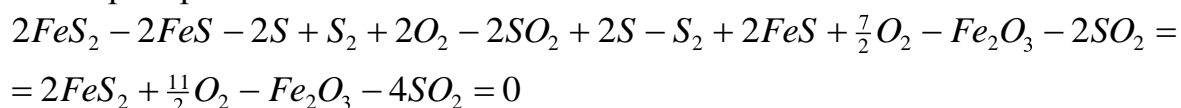


**Решение:**

Для вычисления  $\Delta H_x$  проведем следующие алгебраические действия с термохимическими уравнениями: уравнение (1) умножим на 2, прибавим уравнение (2), прибавим уравнение (4) и прибавим уравнение (3), деленное на два, получим уравнение (х).

$$(x) = (1) \cdot 2 + (2) + (4) + (3) : 2$$

Проверим это:



Аналогичные алгебраические действия проведем и с тепловыми эффектами:

$$\Delta H_x = 2 \cdot 76,98 + (-722,17) + 128,37 + (-2430,2) : 2 = -1654,94 \text{ кДж}$$

Рассчитаем теплоту окисления 1 моль  $FeS_2$

1654,94 кДж	выделяется при окислении	2 моль $FeS_2$
$x$ , кДж		1 моль $FeS_2$

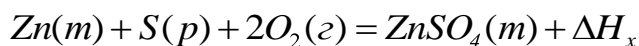
$$x = -827,47 \text{ кДж}$$



## Задачи для самостоятельного решения

### Задача 1.

Вычислите теплоту образования сульфата цинка  $ZnSO_4(m)$ , протекающего по реакции



если известны тепловые эффекты следующих реакций:

1.  $ZnS(m) = Zn(m) + S(p) + 200,5 \text{ кДж}$ ;
2.  $ZnS(m) + 3O_2(z) = 2ZnO(m) + 2SO_2(z) - 893,5 \text{ кДж}$ ;
3.  $ZnSO_4(m) = ZnO(m) + SO_3(z) + 235 \text{ кДж}$ ;
4.  $2SO_2(z) + O_2(z) = 2SO_3(z) - 198,2 \text{ кДж}$ .

Ответ:  $\Delta H_x = -981,35 \text{ кДж}$

### Задача 2.

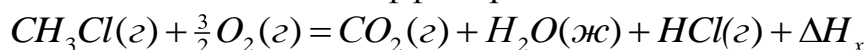
По приведенным термохимическим уравнениям рассчитайте теплоту образования диборана  $B_2H_6(z)$ :

1.  $B_2H_6(z) + 3O_2(z) = B_2O_3(m) + 3H_2O(z) - 2035,6 \text{ кДж}$ ;
2.  $2B(m) + \frac{3}{2} O_2(z) = B_2O_3(m) - 1273,5 \text{ кДж}$ ;
3.  $H_2(z) + \frac{1}{2} O_2(z) = H_2O(z) - 241,8 \text{ кДж}$ .

Ответ:  $\Delta H_x = 36,7 \text{ кДж}$ .

### Задача 3.

Рассчитайте тепловой эффект реакции



на основании следующих термохимических уравнений:

1.  $CH_4(z) + Cl_2(z) = CH_3Cl(z) + HCl(z) - 102 \text{ кДж}$ ;
2.  $CH_4(z) + 2O_2(z) = CO_2(z) + 2H_2O(ж) - 890,32 \text{ кДж}$ ;
3.  $\frac{1}{2} H_2(z) + \frac{1}{2} Cl_2(z) = HCl(z) - 92,31 \text{ кДж}$ ;
4.  $H_2(z) + \frac{1}{2} O_2(z) = H_2O(ж) - 285,83 \text{ кДж}$ .

Ответ:  $\Delta H_x = -687,11 \text{ кДж}$ .

### Задача 4.

Рассчитайте тепловой эффект реакции



если известны следующие данные:

1.  $H_2O(g) = H_2O(l) - 44 \text{ кДж}$ ;
2.  $\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) = NH_3(g) - 46,2 \text{ кДж}$ ;
3.  $2NO(g) = N_2(g) + O_2(g) - 182,6 \text{ кДж}$ ;
4.  $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O(l) - 285,83 \text{ кДж}$ .

Ответ:  $\Delta H_x = -225,2 \text{ кДж}$ .

### Задача 5.

Известны тепловые эффекты следующих реакций:

1.  $4NO(g) + 3O_2(g) = N_2O_5(g) - 338,44 \text{ кДж}$ ;
2.  $2NO(g) = N_2(g) + O_2(g) - 182,6 \text{ кДж}$ .

Вычислите теплоту образования  $N_2O_5(g)$ .

Ответ:  $\Delta H_x = -225,2 \text{ кДж}$ .

### Задача 6.

Вычислите теплоту образования карбида вольфрама  $WC(m)$  по следующим данным:

1.  $W(m) + \frac{3}{2} O_2(g) = WO_3(m) - 843 \text{ кДж}$ ;
2.  $WC(m) + \frac{5}{2} O_2(g) = WO_3(m) + CO_2(g) - 1195 \text{ кДж}$ ;
3.  $C(m) + O_2(g) = CO_2(g) - 393,5 \text{ кДж}$ .

Ответ:  $\Delta H_x = -41,5 \text{ кДж}$ .

### Задача 7.

По данным термохимическим уравнениям вычислите теплоту образования карбида кальция  $CaC_2(m)$ :

1.  $CaO(m) + 3C(\text{графит}) = CaC_2(m) + CO(g) + 464,8 \text{ кДж}$ ;
2.  $2Ca(m) + O_2(g) = 2CaO(m) - 1270,2 \text{ кДж}$ ;
3.  $C(\text{графит}) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO(g) - 110,5 \text{ кДж}$ .

Ответ:  $\Delta H_x = -59,8 \text{ кДж}$ .

### Задача 8.

Определите теплоту образования диоксида кремния  $SiO_2(m)$  по тепловым эффектам следующих реакций:

1.  $SiO_2(m) + 2Mg(m) = 2MgO(m) + Si(m) - 292 \text{ кДж}$ ;
2.  $Mg(m) + \frac{1}{2} O_2(g) = MgO(m) - 601,24 \text{ кДж}$ .

Ответ:  $\Delta H_x = -910,48 \text{ кДж}$ .

### Задача 9.

Рассчитайте теплоту сгорания метана, воспользовавшись следующими данными:

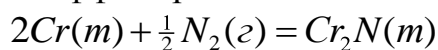
1.  $C(\text{графит}) + 2H_2(\text{г}) = CH_4(\text{г}) - 74,85 \text{ кДж}$ ;
2.  $C(\text{графит}) + O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г}) - 393,51 \text{ кДж}$ ;
3.  $H_2(\text{г}) + \frac{1}{2} O_2(\text{г}) = H_2O(\text{ж}) - 285,83 \text{ кДж}$ .

Вычислите теплоту образования  $N_2O_5(\text{г})$ .

Ответ:  $\Delta H_x = -890,34 \text{ кДж}$ .

### Задача 10.

Рассчитайте тепловой эффект реакции



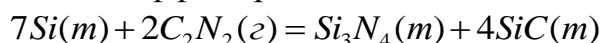
по следующим данным:

1.  $7Cr(m) + C_2N_2(\text{г}) = Cr_3C_2(m) + 2Cr_2N(m) - 6618,4 \text{ кДж}$ ;
2.  $3Cr(m) + 2C(\text{графит}) = Cr_3C_2(m) - 88 \text{ кДж}$ ;
3.  $2C(\text{графит}) + N_2(\text{г}) = C_2N_2(\text{г}) + 308,4 \text{ кДж}$ .

Ответ:  $\Delta H_x = -111 \text{ кДж}$

### Задача 11.

Рассчитайте тепловой эффект реакции



используя следующие термохимические уравнения:

1.  $2C(\text{графит}) + N_2(\text{г}) = C_2N_2(\text{г}) + 308,4 \text{ кДж}$ ;
2.  $Si(m) + C(\text{графит}) = SiC(m) - 113,5 \text{ кДж}$ ;
3.  $3Si(m) + 2N_2(\text{г}) = Si_3N_4(\text{г}) - 750 \text{ кДж}$ .

Ответ:  $\Delta H_x = -1820 \text{ кДж}$ .

### Задача 12.

Рассчитайте тепловой эффект реакции:



используя следующие термохимические уравнения:

1.  $CH_4(\text{г}) + 2O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г}) + 2H_2O(\text{ж}) - 890,32 \text{ кДж}$ ;
2.  $CH_3Cl(\text{г}) + \frac{3}{2} O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г}) + H_2O(\text{ж}) + HCl(\text{г}) - 687 \text{ кДж}$ ;
3.  $H_2(\text{г}) + \frac{1}{2} O_2(\text{г}) = H_2O(\text{ж}) - 285,83 \text{ кДж}$ ;
4.  $\frac{1}{2} H_2(\text{г}) + \frac{1}{2} Cl_2(\text{г}) = HCl(\text{г}) - 92,31 \text{ кДж}$ .

Ответ:  $\Delta H_x = -102,11 \text{ кДж}$ .

### Задача 13.

При стандартных условиях протекают следующие термохимические реакции:

1.  $C(m) + O_2(z) = CO_2(z) - 405,8 \text{ кДж}$ ;
2.  $CO(z) + \frac{1}{2} O_2(z) = CO_2(z) - 284,5 \text{ кДж}$ ;
3.  $H_2(z) + \frac{1}{2} O_2(z) = H_2O(z) - 246,8 \text{ кДж}$

Рассчитайте тепловые эффекты следующих реакций:

4.  $C(m) + \frac{1}{2} O_2(z) = CO(z) + \Delta H_4$ ;
5.  $C(m) + 2H_2O(z) = CO_2(z) + 2H_2(z) + \Delta H_5$ .

Ответ:  $\Delta H_4 = -121,3 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H_5 = 87,8 \text{ кДж}$ .

### Задача 14.

При стандартных условиях протекают следующие термохимические реакции:

1.  $C(m) + O_2(z) = CO_2(z) - 405,8 \text{ кДж}$ ;
2.  $CO(z) + \frac{1}{2} O_2(z) = CO_2(z) - 284,5 \text{ кДж}$ ;
3.  $H_2(z) + \frac{1}{2} O_2(z) = H_2O(z) - 246,8 \text{ кДж}$

Рассчитайте при тех же условиях тепловые эффекты следующих реакций:

4.  $C(m) + H_2O(z) = CO(z) + H_2(z) + \Delta H_4$ ;
5.  $2CC(z) = CO_2(z) + C(m) + \Delta H_5$ .

Ответ:  $\Delta H_4 = 125,5 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H_5 = -163,2 \text{ кДж}$ .

### Задача 15.

Теплота образования этилена  $C_2H_4(z)$  составляет 52,3 кДж/моль. Какова теплота сгорания этилена при 1)  $p = \text{const}$ ; 2)  $V = \text{const}$ , если теплоты образования  $CO_2(z)$  и  $H_2O(ж)$  соответственно равны  $-393,5 \text{ кДж/моль}$  и  $-285,8 \text{ кДж/моль}$ .

Ответ:  $-1125 \text{ кДж/моль}$ ;  $-1130 \text{ кДж/моль}$ .

### Задача 16.

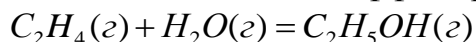
Рассчитайте теплоту образования жидкого сероуглерода  $CS_2(ж)$  по следующим данным:

1.  $S(m) + O_2(z) = SO_2(z) - 296,9 \text{ кДж}$ ;
2.  $CS_2(ж) + 3O_2(z) = CO_2(z) + 2SO_2(z) - 1109 \text{ кДж}$ ;
3.  $C(\text{графит}) + O_2(z) = CO_2(z) - 393,5 \text{ кДж}$ .

Ответ:  $\Delta H = 123,1 \text{ кДж}$ .

**Задача 17.**

Вычислите тепловой эффект реакции

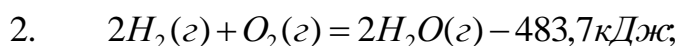
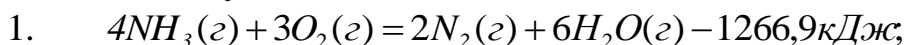


если теплоты образования этилена, водяного пара и газообразного этанола соответственно равны 52,28; -241,8; -235,3 кДж/моль.

Ответ: -45,78 кДж/моль.

**Задача 18.**

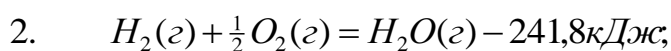
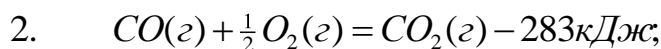
Рассчитайте теплоту образования 1 моль газообразного аммиака на основании следующих данных:



Ответ: -46,05 кДж/моль.

**Задача 19.**

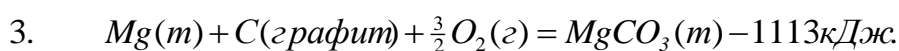
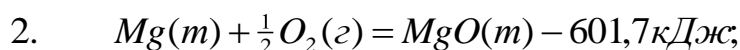
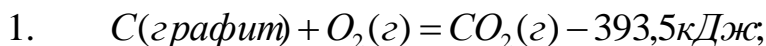
Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, пользуясь следующими данными:



Ответ: 28,02 кДж.

**Задача 20.**

Вычислите теплоту образования  $MgCO_3(m)$  из  $MgO(m)$  и  $CO_2(g)$ , пользуясь следующими данными:



Ответ: -117,8 кДж.

### Практическое занятие 3. Расчет тепловых эффектов химических реакций при любой заданной температуре

По следствиям из закона Гесса можно рассчитать тепловой эффект химической реакции только при стандартной температуре 298 К. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры описывает закон Кирхгофа.

**Закон Кирхгофа:** температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости веществ в результате протекания этого процесса.

Температурным коэффициентом теплового эффекта называется величина, показывающая, как изменится тепловой эффект при изменении температуры на 1 К.

Уравнение Кирхгофа в дифференциальной форме записывается в виде:

– при  $p = const$ :

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p ; \quad (3.1)$$

– при  $V = const$ :

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_v , \quad (3.2)$$

где 
$$\Delta C_p = \sum_j \nu_j C_p^{npod} - \sum_i \nu_i C_p^{ucx} .$$

#### **Расчет тепловых эффектов химических реакций по уравнению Кирхгофа**

Для расчета тепловых эффектов химической реакции при любой температуре уравнение Кирхгофа интегрируют:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p , \quad d\Delta H = \Delta C_p dT ;$$
$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT ;$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT . \quad (3.3)$$

При этом получают следующие уравнения для расчета тепловых эффектов химической реакции при любых температурах:

1. При  $\Delta C_p = const$ :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_1 + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1) . \quad (3.4)$$

2. При  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}) dT = \\ &= \Delta H_1 + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \Delta c' \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

### Примеры решения задач

#### Пример.

Определите тепловой эффект реакции

$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$  при 1200 К по справочным данным:

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$	$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$
$CH_4(g)$	-74,85	14,32	74,66	-	-17,43
$H_2O(g)$	-241,81	30,00	10,71	0,33	---
$CO(g)$	-110,53	28,41	4,10	-0,46	---
$H_2(g)$	0	27,28	3,26	0,50	---

**Решение:**

1. Рассчитываем тепловой эффект реакции при стандартных условиях по следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= \Delta H_{f,298}^0(CO) + 3\Delta H_{f,298}^0(H_2) - \Delta H_{f,298}^0(CH_4) - \Delta H_{f,298}^0(H_2O) = \\ &= -110,53 + 3 \cdot 0 - (-74,85) - (-241,81) = 206,13 \text{ кДж} \end{aligned}$$

2. Рассчитываем изменение эмпирических коэффициентов:

$$\begin{aligned} \Delta a &= a(CO) + 3a(H_2) - a(CH_4) - a(H_2O) = \\ &= 28,41 + 3 \cdot 27,28 - 14,32 - 30,00 = 65,93 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta b &= b(\text{CO}) + 3b(\text{H}_2) - b(\text{CH}_4) - b(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= (4,10 + 3 \cdot 3,26 - 74,66 - 10,71) \cdot 10^{-3} = -71,49 \cdot 10^{-3}; \\ \Delta c &= -c(\text{CH}_4) = 17,43 \cdot 10^{-6} \\ \Delta c' &= c'(\text{CO}) + 3c'(\text{H}_2) - c'(\text{H}_2\text{O}) = (-0,46 + 3 \cdot 0,50 - 0,33) \cdot 10^5 = 0,61 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

3. Рассчитываем тепловой эффект реакции при 1200 К по уравнению (1.51):

$$\begin{aligned} \Delta H_{1200} &= 206130 + 65,39 \cdot (1200 - 298) - \frac{71,49 \cdot 10^{-3}}{2} (1200^2 - 298^2) + \\ &+ \frac{17,43 \cdot 10^{-6}}{3} (1200^3 - 298^3) + 0,61 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{1200} \right) = 323467 \text{ Дж} = 323,5 \text{ кДж} \end{aligned}$$

### Задачи для самостоятельного решения

Согласно своему варианту вычислите тепловой эффект химической реакции при указанной температуре. Стандартные теплоты образования участников реакции и коэффициенты уравнения  $C_p^0 = f(T)$  возьмите из справочных данных (Приложение 1).



Вариант	Уравнение реакции	T, K
1.	$2N_2(\text{г}) + 6H_2O(\text{ж}) = 3O_2(\text{г}) + 4NH_3(\text{г})$	750
2.	$Mg(OH)_2(\text{м}) = MgO(\text{м}) + H_2O(\text{г})$	630
3.	$S(\text{ромб}) + H_2O(\text{ж}) = SO_2(\text{г}) + 2H_2(\text{г})$	960
4.	$4H_2(\text{г}) + CO_2(\text{г}) = 2H_2O(\text{ж}) + CH_4(\text{г})$	870
5.	$CH_4(\text{г}) + CO_2(\text{г}) = 2CO(\text{г}) + 2H_2(\text{г})$	590
6.	$4NH_3(\text{г}) + 5O_2(\text{г}) = 4NO(\text{г}) + 6H_2O(\text{г})$	700
7.	$4HCl(\text{г}) + O_2(\text{г}) = 2H_2O(\text{г}) + 2Cl_2(\text{г})$	600
8.	$CaCO_3(\text{м}) = CaO(\text{м}) + CO_2(\text{г})$	550
9.	$Fe_3O_4(\text{м}) + H_2(\text{г}) = 3FeO(\text{м}) + H_2O(\text{г})$	480
10.	$Ca(OH)_2(\text{м}) + CO_2(\text{г}) = CaCO_3(\text{м}) + H_2O(\text{г})$	830
11.	$2CO(\text{г}) + SO_2(\text{г}) = S(\text{ромб}) + 2CO_2(\text{г})$	740
12.	$2NO_2(\text{г}) + O_3(\text{г}) = O_2(\text{г}) + N_2O_5(\text{г})$	530
13.	$CH_4(\text{г}) + 2O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г}) + 2H_2O(\text{ж})$	640
14.	$2AgNO_3(\text{м}) = 2Ag(\text{м}) + 2NO_2(\text{г}) + O_2(\text{г})$	750
15.	$H_2(\text{г}) + CO_2(\text{г}) = H_2O(\text{г}) + CO(\text{г})$	810
16.	$3H_2(\text{г}) + CO(\text{г}) = H_2O(\text{г}) + CH_4(\text{г})$	920
17.	$4CO(\text{г}) + 2SO_2(\text{г}) = S_2(\text{г}) + 4CO_2(\text{г})$	450
18.	$H_2S(\text{г}) + CO_2(\text{г}) = H_2O(\text{г}) + COS(\text{г})$	580
19.	$H_2S(\text{г}) + CO(\text{г}) = H_2O(\text{г}) + CS_2(\text{г})$	630
20.	$2H_2S(\text{г}) + CO_2(\text{г}) = 2H_2O(\text{г}) + CS_2(\text{г})$	780
21.	$4H_2S(\text{г}) + 2SO_2(\text{г}) = 4H_2O(\text{г}) + 3S_2(\text{г})$	850
22.	$CH_4(\text{г}) + 2H_2S(\text{г}) = CS_2(\text{г}) + 4H_2(\text{г})$	540
23.	$FeO(\text{м}) + CO(\text{г}) = Fe(\text{м}) + CO_2(\text{г})$	940
24.	$S(\text{ромб}) + 2CO_2(\text{г}) = SO_2(\text{г}) + 2CO(\text{г})$	400
25.	$CO_2(\text{г}) + 4H_2(\text{г}) = CH_4(\text{г}) + 2H_2O(\text{ж})$	800
26.	$4FeS_2(\text{м}) + 11O_2(\text{г}) = 2Fe_2O_3(\text{м}) + 8SO_2(\text{г})$	900
27.	$2SO_2(\text{г}) + O_2(\text{г}) = 2SO_3(\text{г})$	500
28.	$4NO(\text{г}) + 6H_2O(\text{ж}) = 5O_2(\text{г}) + 4NH_3(\text{г})$	440
29.	$NH_4Cl(\text{м}) = NH_3(\text{г}) + HCl(\text{г})$	880

## Практическое занятие 4. Расчет энтропии в различных процессах

Рассмотрим, как рассчитывается энтропия в различных процессах.

### 1. Расчет изменения энтропии в процессе фазового перехода

Процессы фазового перехода (плавление, испарение, возгонка) проходят при постоянной температуре ( $T = const$ ). Изменение энтропии рассчитывают по уравнениям:

$$\Delta S = n \frac{\Delta U_{\phi.n.}}{T} \quad (\text{при } V = const); \quad (4.1)$$

$$\Delta S = n \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T} \quad (\text{при } p = const), \quad (4.2)$$

где  $\Delta U_{\phi.n.}$  и  $\Delta H_{\phi.n.}$  – теплоты фазового перехода,  $T$  – абсолютная температура фазового перехода,  $n$  – число моль.

### 2. Расчет изменения энтропии при нагревании жидких или твердых тел от $T_1$ до $T_2$

а) процесс протекает при постоянном объеме и теплоемкости ( $V, C_V = const$ ):

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.3)$$

б) процесс протекает при постоянном давлении и теплоемкости ( $p, C_p = const$ ):

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.4)$$

в) процесс протекает при постоянном давлении ( $p = const$ ), теплоемкость зависит от температуры ( $C_p = a + bT + cT^2$ ):

$$\Delta S = n \left[ a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) \right]. \quad (4.5)$$

### 3. Расчет изменения энтропии при нагревание идеального газа от $T_1$ до $T_2$

а) процесс протекает при постоянной теплоемкости газа ( $C_V = const$ ):

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (4.6)$$

б) при протекании процесса теплоемкость зависит от температуры ( $C_V = a + bT + cT^2$ ):

$$\Delta S = n \left[ a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) \right] + nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.7)$$

#### 4. Расчет изменения энтропии в обратимо работающем электрохимическом элементе

Изменение энтропии при необратимой химической реакции, протекающей при постоянном давлении и температуре, например, в обратимо работающем электрохимическом элементе рассчитывается по уравнению:

$$\Delta S = \frac{\Delta H + W'}{T} = \frac{\Delta H + zFE}{T}, \quad (4.8)$$

где  $\Delta H$  – тепловой эффект химической реакции;  $W'$  – максимально полезная работа химической реакции, то есть работа химической реакции, которую можно определить, например, по ЭДС обратимо работающего электрохимического элемента ( $W' = zFE$ );  $z$  – число электронов, участвующих в электродной реакции на одну реагирующую частицу;  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл;  $E$  – электродвижущая сила электрохимического элемента.

#### Примеры решения задач

##### Пример 4.1

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 1 моль  $Cd$  от 25 до 727°C, если температура и теплота плавления кадмия соответственно равны 321°C и 6109 Дж/моль. Зависимость изменения теплоемкости от температуры для  $Cd(m)$  выражена уравнением:

$$C_p^{Cd(m)} = 22,22 + 12,30 \cdot 10^{-3} T \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \quad C_p^{Cd(ж)} = 29,83 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

##### Решение:

Данный процесс состоит из трех стадий: 1) нагревания твердого кадмия до температуры плавления; 2) плавление кадмия; 3) нагревания жидкого кадмия.

1) Изменение энтропии в 1 стадии:

$$\Delta S_1 = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) = 22,22 \ln \frac{594}{298} + 12,3 \cdot 10^{-3} (594 - 298) = 16,18 \text{ Дж/К}.$$

2) Изменение энтропии в процессе фазового перехода:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}} = \frac{6109}{594} = 10,28 \text{ Дж/К} .$$

3) Изменение энтропии в 3 стадии:

$$\Delta S_3 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 29,83 \ln \frac{1000}{594} = 19,28 \text{ Дж/К} .$$

4) Общий прирост энтропии составит:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 16,18 + 10,28 + 19,28 = 45,74 \text{ Дж/К} .$$

### **Пример 4.2**

Рассчитайте изменение энтропии для превращения 0,2 моль воды в пар при изменении температуры от 0°C до 150°C, если удельная теплота испарения воды составляет 2,255 кДж/г. Теплоемкость жидкой воды от температуры не зависит  $C_p^{H_2O(\text{ж})} = 75,30 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$ . Зависимость изменения теплоемкости от температуры для водяного пара выражена уравнением:  $C_p^{H_2O(\text{г})} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$ .

#### **Решение:**

Данный процесс состоит из трех стадий: 1) нагревания жидкой воды от 0°C до температуры испарения 100°C; 2) испарения воды при 100°C; 3) нагревания водяного пара от 100°C до 150°C.

1) Изменение энтропии в 1 стадии:

$$\Delta S_1 = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 0,2 \cdot 75,30 \cdot \ln \frac{373}{273} = 4,70 \text{ Дж/К} .$$

2) Изменение энтропии в процессе фазового перехода:

$$\Delta S_2 = \frac{n \cdot \Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}} = \frac{0,2 \text{ моль} \cdot 2255 \text{ Дж/г} \cdot 18 \text{ г/моль}}{373} = 21,76 \text{ Дж/К} .$$

3) Изменение энтропии в 3 стадии:

$$\Delta S_3 = n \left[ a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) \right] = 0,2 \cdot \left[ 30 \ln \frac{423}{373} + 10,71 \cdot 10^{-3} (423 - 373) \right] = 0,86 \text{ Дж/К} .$$

4) Общий прирост энтропии составит:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 4,70 + 21,76 + 0,86 = 27,32 \text{ Дж/К} .$$

## Задачи для самостоятельного решения

### Задача 1.

Рассчитайте изменение энтропии 1 моль бензола при переходе из жидкого состояния при  $25^{\circ}\text{C}$  в пар при  $100^{\circ}\text{C}$ , если температура кипения бензола  $80,2^{\circ}\text{C}$ , удельная теплота испарения  $393,3$  Дж/г. Молярная теплоемкость жидкого бензола  $C_p^{C_6H_6(ж)} = 136,1$  Дж/(моль·К), а молярная теплоемкость паров бензола  $C_p^{C_6H_6(г)} = -33,90 + 471,87 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К).

### Задача 2.

Вычислите изменение энтропии при нагревании 1 моль твердого брома от температуры плавления  $-7,32^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$ , если удельная теплота плавления  $67,78$  Дж/г, скрытая удельная теплота испарения  $188,5$  Дж/г, температура кипения  $59^{\circ}\text{C}$ , молярная теплоемкость жидкого брома  $C_p^{Br_2(ж)} = 75,71$  Дж/(моль·К), а молярная теплоемкость паров брома  $C_p^{Br_2(г)} = 37,20 + 0,71 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К).

### Задача 3.

Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моль ацетона от  $25^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$ , если температура кипения бензола  $56^{\circ}\text{C}$ , удельная теплота испарения  $514,6$  Дж/г. Молярная теплоемкость жидкого ацетона  $C_p^{C_3H_6O(ж)} = 125$  Дж/(моль·К), а молярная теплоемкость паров ацетона  $C_p^{C_3H_6O(г)} = 22,47 + 201,8 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К).

### Задача 4.

Рассчитайте изменение энтропии при превращении  $0,1$  кг воды, взятой при  $0^{\circ}\text{C}$ , в пар при  $120^{\circ}\text{C}$ . Удельная теплота испарения воды при  $100^{\circ}\text{C}$   $2,255$  кДж/г, удельная теплоемкость жидкой воды  $4,184$  Дж/(г·К), удельная теплоемкость пара при постоянном давлении  $19,958$  Дж/(г·К).

### Задача 5.

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 2 моль метанола от  $25^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$ , если температура кипения метанола  $64,7^{\circ}\text{C}$ , удельная теплота испарения  $1100,4$  Дж/г. Молярная теплоемкость жидкого метанола  $C_p^{CH_3OH(ж)} = 81,56$  Дж/(моль·К), а молярная теплоемкость паров метанола  $C_p^{CH_3OH(г)} = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К).

### Задача 6.

Определите изменение энтропии в результате процесса нагревания 1 моль FeS- $\alpha$  от 10°C до 450 К, учитывая, что при 411 К совершается фазовый переход FeS- $\alpha$  в FeS- $\beta$ , сопровождаемый тепловым эффектом 4,39 кДж/моль. Молярные изобарные теплоемкости FeS- $\alpha$  и FeS- $\beta$  составляют:

$$C_p^{FeS-\alpha} = 21,71 + 110,5 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Дж/( моль} \cdot \text{К)};$$

$$C_p^{FeS-\beta} = 50,62 + 11,43 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Дж/( моль} \cdot \text{К)}.$$

### Задача 7.

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 1 моль этанола C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH от 25°C до 100°C, если температура кипения этанола 78,3°C, удельная теплота испарения 863,6 Дж/г. Молярная теплоемкость жидкого этанола  $C_p^{C_2H_5OH(ж)} = 111,4 \quad \text{Дж/( моль} \cdot \text{К)}$ , а молярная теплоемкость паров этанола  $C_p^{C_2H_5OH(г)} = 19,07 + 212,7 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Дж/( моль} \cdot \text{К)}$ .

### Задача 8.

Как изменится энтропия при нагревании 1 моль моноклинной серы от 25°C до 200°C, если температура плавления серы 119,3°C, удельная теплота плавления моноклинной серы 45,3 Дж/г, молярная теплоемкость твердой серы  $C_p^{S(монокл)} = 23,64 \quad \text{Дж/( моль} \cdot \text{К)}$ , а молярная теплоемкость жидкой серы  $C_p^{S(ж)} = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Дж/( моль} \cdot \text{К)}$ .

### Задача 9.

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 1 моль толуола C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> от 25°C до 150°C, если температура кипения толуола 110,6°C, удельная теплота испарения 347,3 Дж/г. Молярная теплоемкость жидкого толуола  $C_p^{C_7H_8(ж)} = 166 \quad \text{Дж/( моль} \cdot \text{К)}$ , а молярная теплоемкость паров толуола  $C_p^{C_7H_8(г)} = -33,88 + 557,0 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Дж/( моль} \cdot \text{К)}$ .

### Задача 10.

Вычислите изменение энтропии при нагревании 1 моль хлорида натрия от 20°C до 850°C, если температура его плавления 800°C, молярная теплота плавления 31,0 кДж/моль. Молярная теплоемкость твердого хлорида натрия составляет  $C_p^{NaCl(тв)} = 45,96 + 16,32 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Дж/( моль} \cdot \text{К)}$ , а молярная теплоемкость жидкого равна  $C_p^{NaCl(ж)} = 66,53 \quad \text{Дж/( моль} \cdot \text{К)}$ .

### Задача 11.

Рассчитайте изменение энтропии для процесса превращения 1 кг застывшей при  $-39^\circ\text{C}$  ртути в пар при температуре  $400^\circ\text{C}$ , если известны следующие данные: температура плавления ртути  $-39^\circ\text{C}$ ; удельная теплота плавления  $11,72$  Дж/г; температура кипения ртути  $356,9^\circ\text{C}$ ; удельная теплота испарения  $287,44$  Дж/г. Теплоемкости жидкой и газообразной ртути примите равными соответственно  $27,82$  Дж/(моль·К) и  $20,79$  Дж/(моль·К), считая их независимыми от температуры.

### Задача 12.

Рассчитайте изменение энтропии при охлаждении 2 моль газообразного аммиака от  $25^\circ\text{C}$  до  $-50^\circ\text{C}$ . Теплоемкость газообразного аммиака равна  $C_p^{NH_3(g)} = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К), теплоемкость жидкого аммиака примите равной  $80,75$  Дж/(моль·К). Температура кипения аммиака составляет  $-33,35^\circ\text{C}$ , теплоту испарения примите равной  $26,68$  кДж/моль.

### Задача 13.

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 100 мл бензола с плотностью  $0,879$  г/см<sup>3</sup> от  $10^\circ\text{C}$  до  $120^\circ\text{C}$ . Температура кипения бензола  $80,2^\circ\text{C}$ , удельная теплота испарения  $393,3$  Дж/г. Молярная теплоемкость жидкого бензола  $C_p^{C_6H_6(l)} = 59,5 + 255,01 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К), молярная теплоемкость паров бензола  $C_p^{C_6H_6(g)} = -21,09 + 400,12 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К).

### Задача 14.

Рассчитайте изменение энтропии при охлаждении, сжижении и дальнейшем охлаждении до  $10^\circ\text{C}$  76 г газообразного  $\text{CS}_2$ , взятого при  $60^\circ\text{C}$ , если молярная теплоемкость газообразного  $\text{CS}_2$   $C_p^{CS_2(g)} = 52,09 + 6,69 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К), теплоемкость жидкого  $\text{CS}_2$  равна  $75,65$  Дж/(моль·К), температура кипения  $46,3^\circ\text{C}$ , теплота испарения при температуре кипения равна  $27,5$  кДж/моль.

### Задача 15.

Вычислите изменение энтропии в процессе нагревания 213 г сульфата натрия от  $25^\circ\text{C}$  до  $1500$  К. Теплоемкость твердого  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  равна  $C_p^{Na_2SO_4(m)} = 82,32 + 154,36 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К), теплоемкость жидкого  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  равна  $197,4$  Дж/(моль·К), температура плавления  $1157$  К, теплота плавления  $24,06$  кДж/моль.

### Задача 16.

Как изменится энтропия при превращении 2 моль водяного пара, взятого при 120°C, в лед при 0°C? Удельная теплота испарения воды при 100°C 2,255 кДж/г, удельная теплота плавления при 0°C составляет 333,46 Дж/г; молярная теплоемкость жидкой воды 75,31 Дж/(моль·К), молярная теплоемкость водяного пара

$$C_p^{H_2O(g)} = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Дж/( моль} \cdot \text{К)}.$$

### Задача 17.

Вычислите изменение энтропии при охлаждении и конденсации 1 моль паров бензола, взятых при 100°C, и последующего охлаждения до 50°C. Температура кипения бензола 80,2°C, молярная теплота испарения 30,88 кДж/моль. Молярная теплоемкость жидкого бензола  $C_p^{C_6H_6(l)} = 59,5 + 255 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К), молярная теплоемкость паров бензола  $C_p^{C_6H_6(g)} = -21,09 + 400,12 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К).

### Задача 18.

Рассчитайте изменение энтропии в процессе превращения 23,4 г льда, взятого при -10°C, в пар при 100°C. Удельная теплота испарения воды при 100°C 2,255 кДж/г, молярная теплоемкость жидкой воды 75,31 Дж/(моль·К), теплота плавления льда составляет 333,46 Дж/г, молярная теплоемкость льда  $C_p^{H_2O(s)} = 4,41 + 109,5 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К).

### Задача 19.

Ледяная уксусная кислота плавится при 16,7°C (удельная теплота плавления 193,7 Дж/г), кипит при 118,1°C (удельная теплота испарения 405,85 Дж/г). Вычислите изменение энтропии в процессе превращения 1 моль твердой  $CH_3COOH$  в жидкость при 289,7 К, а затем в пар, нагретый до 400 К. Молярные теплоемкости жидкой и газообразной кислоты примите равными соответственно 123,4 Дж/(моль·К) и 66,5 Дж/(моль·К).

### Задача 20.

Жидкий н-гексан  $C_6H_{14}$ , массой 137,6 г нагревается от -15°C до 95°C (температура кипения 68,7°C). Вычислите изменение энтропии, если молярная теплота испарения 29,08 кДж/моль, молярная теплоемкость н-гексана в жидком состоянии равна 195 Дж/(моль·К), а в газообразном  $C_p^{C_6H_{14}(g)} = 8,66 + 505,85 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К).



### Задача 21.

Рассчитайте изменение энтропии в результате нагревания 2 моль SnS- $\alpha$  от 20°C до 1000 К, учитывая, что при 875 К совершается фазовый переход SnS- $\alpha$  в SnS- $\beta$ , сопровождаемый тепловым эффектом 0,67 кДж/моль. Молярные изобарные теплоемкости SnS- $\alpha$  и SnS- $\beta$  составляют:

$$C_p^{SnS-\alpha} = 35,7 + 31,3 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$C_p^{SnS-\beta} = 40,96 + 15,65 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

### Задача 22.

Расплавленный титан (480 г), взятый при 2000 К, охлаждается до 1941 К ( $T_{пл}$ ) (молярная теплота плавления 15,1 кДж/моль), кристаллизуется, образуя Ti- $\beta$ , а при дальнейшем охлаждении до 1155 К совершает фазовый переход Ti- $\beta$  в Ti- $\alpha$  с теплотой равной 4,2 кДж/моль. Вычислите изменение энтропии титана, если известны следующие данные: молярная теплоемкость жидкого титана составляет 35,59 Дж/(моль·К), молярная теплоемкость Ti- $\beta$  равна 29,93 Дж/(моль·К).

### Задача 23.

Моноклинная сера, массой 64 г, нагревается от 100°C до 250°C (температура плавления 119,3°C). Рассчитайте изменение энтропии, если молярная теплота плавления серы моноклинной составляет 1,4 кДж/моль, молярные теплоемкости моноклинной и жидкой серы соответственно равны:

$$C_p^{S(m)} = 23,64 \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$C_p^{S(j)} = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

### Задача 24.

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 6 моль жидкого аммиака от -40°C до 25°C, теплоемкость жидкого аммиака примите равной 80,75 Дж/(моль·К), теплоемкость газообразного аммиака  $C_p^{NH_3(g)} = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К), температура кипения аммиака составляет 239,7К, теплоту испарения примите равной 26,68 кДж/моль.

### Задача 25.

Температура кипения углекислого газа при атмосферном давлении равна -78,4°C, теплота испарения 25,23 кДж/моль. Рассчитайте изменение энтропии при охлаждении 4 моль CO<sub>2</sub> от 30°C до -78,4°C и его

последующего сжижения, теплоемкость газообразного  $\text{CO}_2$  зависит от температуры  $C_p^{CO_2(g)} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К).

### Задача 26.

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 200 г серебра от 298 К до его температуры плавления 1234 К, если известно, что теплота плавления составляет 11,3 кДж/моль, теплоемкость серебра  $C_p^{Ag(m)} = 23,97 + 5,27 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К).

### Задача 27.

Газообразный тетрахлорметан  $\text{CCl}_4$ , взятый в количестве 5 моль при 400 К, охлаждается до температуры кипения 349,9 К, конденсируется и далее охлаждается до 18°C. Рассчитайте изменение энтропии, если его молярная теплота составляет 30 кДж/моль, молярные теплоемкости жидкого и газообразного тетрахлорметана соответственно равны:

$$C_p^{CCl_4(ж)} = 131,7 \text{ Дж/(моль·К)}$$

$$C_p^{CCl_4(г)} = 59,36 + 97,00 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль·К)}$$

### Задача 28.

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 2 моль  $\text{Cd}$  от 30°C до 800°C, если температура и теплота плавления кадмия соответственно равны 321°C и 6109 Дж/моль. Зависимость изменения теплоемкости от температуры для твердого и жидкого кадмия выражены уравнениями:

$$C_p^{Cd(m)} = 22,22 + 12,30 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль·К)}; C_p^{Cd(ж)} = 29,83 \text{ Дж/(моль·К)}$$

### Задача 29.

Вычислите изменение энтропии при нагревании 1 моль хлорида натрия от 25°C до 1073 К, если температура его плавления 800°C, удельная теплота плавления 516,7 Дж/г. Молярная теплоемкость равна

$$C_p^{NaCl(m)} = 45,96 + 16,32 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль·К)}$$

## Практическое занятие 5. Расчет изменения энергии Гиббса в различных процессах

**Цель:** Научиться рассчитывать изменение энергии Гиббса в различных процессах

Изменение энергии Гиббса в обратимом процессе можно рассчитать по уравнению:

$$dG = Vdp - SdT . \quad (5.1)$$

Из уравнения (5.1) следует, что энергия Гиббса увеличивается с ростом давления и уменьшается с повышением температуры.

Энергия Гиббса является функцией состояния системы и величиной аддитивной. Если процесс является сложным и необратимым, то его (мысленно) разбивают на обратимые стадии, рассчитывают изменение энергии Гиббса для каждой из обратимых стадий и находят изменение энергии Гиббса в сложном необратимом процессе:

$$\Delta G_{\text{необр}} = \sum \Delta G_{\text{обр}} . \quad (5.2)$$

Рассмотрим, как рассчитывается изменение энергии Гиббса в различных процессах.

### *1. Расчет изменения энергии Гиббса в изотермическом процессе расширения или сжатия $n$ моль идеального газа*

При расширении или сжатии  $n$  моль идеального газа при постоянной температуре изменение энергии Гиббса рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} . \quad (5.3)$$

### *2. Расчет изменения энергии Гиббса в изотермическом процессе расширения или сжатия жидких и твердых тел*

При изотермическом расширении или сжатии  $n$  моль жидких или твердых тел изменение энергии Гиббса рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G = nV(p_2 - p_1) . \quad (5.4)$$

### *3. Расчет изменения энергии Гиббса в обратимо работающем электрохимическом элементе*

Изменение энергии Гиббса в обратимо работающем электрохимическом элементе рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G = -zFE . \quad (5.5)$$

## Примеры решения задач

### Пример 5.1

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии  $0,001 \text{ м}^3$  этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) при  $25^\circ\text{C}$  от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $10,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Считайте этилен идеальным газом.

#### Решение:

1. Рассчитаем число моль этилена по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0,001 \text{ м}^3}{8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot 298 \text{ К}} = 0,04 \text{ моль}, \quad \text{Па} \cdot \text{м}^3 = \text{Дж}.$$

2. Рассчитаем изменение энергии Гиббса при сжатии этилена от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $10,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$ :

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 0,04 \text{ моль} \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К} \cdot \ln \frac{10,13 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 228 \text{ Дж}.$$

### Пример 5.2

Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии 3 моль толуола ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) с плотностью  $0,867 \text{ г/см}^3$  от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $5,06 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.

#### Решение:

1. Рассчитаем объем, занимаемый 1 моль толуола:

$$M(\text{C}_7\text{H}_8) = 92 \text{ г/моль}$$

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{92 \text{ г/моль}}{0,867 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3} = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

2. Рассчитаем изменение энергии Гиббса при сжатии толуола от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $5,06 \cdot 10^5 \text{ Па}$ :

$$\Delta G = nV(p_2 - p_1) = 3 \text{ моль} \cdot 1,06 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \cdot (5,06 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5) \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} = 128,7 \text{ Дж}.$$

## Задачи для самостоятельного решения

### Задача 1.

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при сжатии 1 моль тетрахлорметана ( $CCl_4$ ) с плотностью  $1,663 \text{ г/см}^3$  от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $10,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.

### Задача 2.

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии  $0,005 \text{ м}^3$  кислорода при  $0^\circ\text{C}$  от  $0,1013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Считайте кислород идеальным газом.

### Задача 3.

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при сжатии 1 моль нитробензола ( $C_6H_5NO_2$ ) с плотностью  $1,223 \text{ г/см}^3$  от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $6,078 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.

### Задача 4.

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии  $0,002 \text{ м}^3$  хлора при  $25^\circ\text{C}$  от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $10,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Считайте хлор идеальным газом.

### Задача 5.

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при сжатии 1 моль хлороформа ( $CHCl_3$ ) с плотностью  $1,526 \text{ г/см}^3$  от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $8,10 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.

### Задача 6.

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии  $0,01 \text{ м}^3$  водорода при  $100^\circ\text{C}$  от  $0,506 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Считайте водород идеальным газом.

### Задача 7.

Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии 1 моль бензола ( $C_6H_6$ ) с плотностью  $0,879 \text{ г/см}^3$  от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.

**Задача 8.**

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии 7 г азота при 27°C от  $0,506 \cdot 10^5$  Па до  $3,04 \cdot 10^5$  Па. Считайте азот идеальным газом.

**Задача 9.**

Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии 1 моль анилина ( $C_6H_5NH_2$ ) с плотностью  $1,039$  г/см<sup>3</sup> от  $0,506 \cdot 10^5$  Па до  $4,05 \cdot 10^5$  Па. Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.

**Задача 10.**

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии 20 г кислорода при 25°C от  $1,013 \cdot 10^5$  Па до  $15,20 \cdot 10^5$  Па. Считайте кислород идеальным газом.

**Задача 11.**

Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии 1 моль хлорбензола ( $C_6H_5Cl$ ) с плотностью  $1,128$  г/см<sup>3</sup> от  $1,216 \cdot 10^5$  Па до  $9,72 \cdot 10^5$  Па. Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.

**Задача 12.**

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии  $0,01$  м<sup>3</sup> фосгена ( $COCl_2$ ) при 20°C от  $1,013 \cdot 10^5$  Па до  $10,13 \cdot 10^5$  Па. Считайте фосген идеальным газом.

**Задача 13.**

Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии 2 моль нитробензола ( $C_6H_5NO_2$ ) с плотностью  $1,203$  г/см<sup>3</sup> от  $0,506 \cdot 10^5$  Па до  $5,06 \cdot 10^5$  Па. Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.

**Задача 14.**

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии  $0,003$  м<sup>3</sup> оксида углерода ( $CO$ ) при 25°C от  $0,1013 \cdot 10^5$  Па до  $2,026 \cdot 10^5$  Па. Считайте оксид углерода идеальным газом.

**Задача 15.**

Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии 3 моль хлорбензола ( $C_6H_5Cl$ ) с плотностью  $1,106 \text{ г/см}^3$  от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.

**Задача 16.**

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии  $0,001 \text{ м}^3$  сероводорода ( $H_2S$ ) при  $25^\circ\text{C}$  от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Считайте сероводород идеальным газом.

**Задача 17.**

Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии 2 моль гептана ( $C_7H_{16}$ ) с плотностью  $0,684 \text{ г/см}^3$  от  $2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.

**Задача 18.**

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии  $0,005 \text{ м}^3$  диоксида углерода ( $CO_2$ ) при  $50^\circ\text{C}$  от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Считайте диоксид углерода идеальным газом.

**Задача 19.**

Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии 5 моль гексана ( $C_6H_{14}$ ) с плотностью  $0,659 \text{ г/см}^3$  от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $3,039 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.

**Задача 20.**

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии  $0,002 \text{ м}^3$  пропана ( $C_3H_8$ ) при  $30^\circ\text{C}$  от  $0,506 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Считайте пропан идеальным газом.

**Задача 21.**

Каким будет изменение энергии Гиббса в процессе увеличения давления от  $1,1 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $1,62 \cdot 10^5 \text{ Па}$  для 2 моль жидкого ацетона ( $C_3H_6O$ ) при  $0^\circ\text{C}$  ( $\rho=0,8125 \text{ г/см}^3$ ). Считайте, что сжимаемость ацетона практически равна нулю.

**Задача 22.**

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии  $0,001 \text{ м}^3$  бутана ( $C_4H_{10}$ ) при  $20^\circ\text{C}$  от  $0,506 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $3,039 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Считайте бутан идеальным газом.

**Задача 23.**

Каким будет изменение энергии Гиббса для 6 моль жидкого метанола ( $CH_3OH$ ) при  $293 \text{ К}$  при увеличении давления от  $2,03 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $12,16 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Плотность метанола при  $20^\circ\text{C}$  равна  $0,792 \text{ г/см}^3$ .

**Задача 24.**

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии  $0,002 \text{ м}^3$  ацетилена ( $C_2H_2$ ) при  $100^\circ\text{C}$  от  $0,506 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $3,039 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Считайте ацетилен идеальным газом.

**Задача 25.**

Давление 10 моль жидкого ацетона ( $C_3H_6O$ ) при  $20^\circ\text{C}$  увеличилось с  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $1,722 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Вычислите изменение энергии Гиббса, пренебрегая сжимаемостью ацетона, считая, что плотность ацетона при  $20^\circ\text{C}$  равна  $0,791 \text{ г/см}^3$ .

**Задача 26.**

Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом расширении  $4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$  этана ( $C_2H_6$ ) при  $300 \text{ К}$  от  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $0,709 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

**Задача 27.**

Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии 2 моль фенола ( $C_6H_5OH$ ) с плотностью  $0,906 \text{ г/см}^3$  от  $0,1013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.

**Задача 28.**

Вычислите изменение энергии Гиббса в процессе сжатия  $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$  метана ( $CH_4$ ) при  $290 \text{ К}$  от  $2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $8,1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

**Задача 29.**

Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии 2 моль уксусной кислоты ( $C_2H_4O_2$ ) с плотностью  $1,049 \text{ г/см}^3$  от  $0,506 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.



## Практическое занятие 6. Расчет изменения энергии Гиббса по значениям стандартных энтальпий и энтропий

**Цель:** научиться рассчитывать изменение энергии Гиббса по значениям стандартных энтальпий и энтропий

Изменение энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать с использованием справочных значений термодинамических свойств простых веществ и соединений. Для химической реакции, протекающей в стандартных условиях ( $T=298\text{ K}$ ,  $p=1,013\cdot 10^5\text{ Па}$ ), изменение энергии Гиббса рассчитывают двумя способами:

а) по стандартным значениям изменений энергии Гиббса при образовании данного вещества из простых веществ  $\Delta G_{f,298}^0$ :

$$\Delta G^0 = \sum \nu_{\text{прод}} \Delta G_{f,298}^{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} \Delta G_{f,298}^{\text{исх}} \quad (6.1)$$

б) по стандартным значениям изменений энтальпий образования  $\Delta H_{f,298}^0$  и абсолютных энтропий  $S_{298}^0$  веществ, используя уравнения:

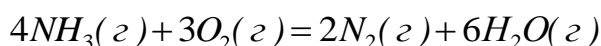
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (6.2)$$

$$\Delta H^0 = \sum \nu_{\text{прод}} \Delta H_{f,298}^{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} \Delta H_{f,298}^{\text{исх}} \quad (6.3)$$

$$\Delta S^0 = \sum \nu_{\text{прод}} S_{298}^{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} S_{298}^{\text{исх}}. \quad (6.4)$$

### Примеры решения задач *Пример:*

Вычислите стандартное значение изменения энергии Гиббса при  $25^\circ\text{C}$  для реакции



по стандартным значениям изменений энтальпий образования и абсолютных энтропий химических соединений.

**Решение:**

Согласно справочным данным

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(К·моль)
$\text{NH}_3(\text{г})$	-45,9	192,66
$\text{O}_2(\text{г})$	0	205,04
$\text{N}_2(\text{г})$	0	191,50
$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-241,8	188,72

2. Рассчитаем изменение энтальпии реакции по уравнению (6.3):

$$\begin{aligned}\Delta H_r^0 &= 6\Delta H_f^0(H_2O_{(г)}) + 2\Delta H_f^0(N_2) - 4\Delta H_f^0(NH_3) - 3\Delta H_f^0(O_2) = \\ &= 6 \cdot (-241,8) + 2 \cdot 0 - 4 \cdot (-45,9) - 3 \cdot 0 = -1267,2 \text{ кДж} = -1267200 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

3. Рассчитаем изменение абсолютных энтропий химических соединений по уравнению (6.4):

$$\begin{aligned}S_r^0 &= S^0(H_2O_{(г)}) + 2S^0(N_2) - 4S^0(NH_3) - 3S^0(O_2) = \\ &= 6 \cdot 188,72 + 2 \cdot 191,5 - 4 \cdot 192,66 - 3 \cdot 205,04 = 129,56 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

4. Рассчитаем стандартное изменение энергии Гиббса при 25°C по уравнению (6.2):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -1267200 - 298 \cdot 129,56 = -1305809 \text{ Дж} = -1305,8 \text{ кДж}.$$

Полученное отрицательное значение изменения энергии Гиббса указывает на возможность осуществления реакции в стандартных условиях.

### Задачи для самостоятельного решения

Согласно своему варианту вычислите стандартное значение изменения энергии Гиббса при 25°C. Стандартные теплоты образования и значения абсолютных энтропий участников реакции возьмите из справочных данных (Приложение 1).

Вариант	Уравнение реакции
1.	$ZnO(m) + CO(z) = Zn(m) + CO_2(z)$
2.	$4H_2S(z) + 2SO_2(z) = 4H_2O(z) + 3S_2(z)$
3.	$CH_4(z) + CO_2(z) = 2CO(z) + 2H_2(z)$
4.	$S(\text{ромб}) + H_2O(\text{ж}) = SO_2(z) + 2H_2(z)$
5.	$4NH_3(z) + 5O_2(z) = 4NO(z) + 6H_2O(z)$
6.	$4HCl(z) + O_2(z) = 2H_2O(z) + 2Cl_2(z)$
7.	$CaCO_3(m) = CaO(m) + CO_2(z)$
8.	$Fe_3O_4(m) + H_2(z) = 3FeO(m) + H_2O(z)$
9.	$Ca(OH)_2(m) + CO_2(z) = CaCO_3(m) + H_2O(z)$
10.	$2CO(z) + SO_2(z) = S(\text{ромб}) + 2CO_2(z)$
11.	$2NO_2(z) + O_3(z) = O_2(z) + N_2O_5(z)$
12.	$CH_4(z) + 2O_2(z) = CO_2(z) + 2H_2O(\text{ж})$
13.	$2AgNO_3(m) = 2Ag(m) + 2NO_2(z) + O_2(z)$
14.	$H_2(z) + CO_2(z) = H_2O(z) + CO(z)$
15.	$3H_2(z) + CO(z) = H_2O(z) + CH_4(z)$
16.	$4CO(z) + 2SO_2(z) = S_2(z) + 4CO_2(z)$
17.	$H_2S(z) + CO_2(z) = H_2O(z) + COS(z)$
18.	$ZnS(m) + H_2(z) = Zn(m) + H_2S(z)$
19.	$H_2S(z) + COS(z) = H_2O(z) + CS_2(z)$
20.	$Ca(OH)_2(m) = CaO(m) + H_2O(z)$
21.	$4H_2S(z) + 2SO_2(z) = 4H_2O(z) + 3S_2(z)$
22.	$CH_4(z) + 2H_2S(z) = CS_2(z) + 4H_2(z)$
23.	$FeO(m) + CO(z) = Fe(m) + CO_2(z)$
24.	$S(\text{ромб}) + 2CO_2(z) = SO_2(z) + 2CO(z)$
25.	$CO_2(z) + 4H_2(z) = CH_4(z) + 2H_2O(\text{ж})$
26.	$4FeS_2(m) + 11O_2(z) = 2Fe_2O_3(m) + 8SO_2(z)$
27.	$2SO_2(z) + O_2(z) = 2SO_3(z)$
28.	$4NO(z) + 6H_2O(\text{ж}) = 5O_2(z) + 4NH_3(z)$
29.	$NH_4Cl(m) = NH_3(z) + HCl(z)$
30.	$2N_2(z) + 6H_2O(\text{ж}) = 3O_2(z) + 4NH_3(z)$

## Практическое занятие 7. Расчет констант химического равновесия

**Цель:** научиться рассчитывать константы химического равновесия

### *Различные способы выражения константы равновесия*

Константа химического равновесия может быть выражена через парциальные давления ( $p$ ), молярные концентрации ( $C$ ) и мольные доли компонентов ( $x$ ).

1. Выражение константы равновесия через равновесные парциальные давления компонентов ( $K_p$ ):

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (7.1)$$

2. Выражение константы равновесия через равновесные молярные концентрации компонентов ( $K_c$ ):

$$K_c = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (7.2)$$

3. Выражение константы равновесия через равновесные мольные доли компонентов ( $K_x$ ):

$$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad (7.3)$$

Различные способы выражения константы химического равновесия связаны между собой соотношением:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v} = K_x P^{\Delta v}, \quad (7.4)$$

где  $RT$  – произведение универсальной газовой постоянной и температуры;  $P$  – общее давление газа;  $\Delta v = (c+d-a-b)$  – изменение стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ.

Единицы измерения констант равновесия оказываются очень разными, так как различны единицы измерения и показатели степеней величин. Подставляемых в уравнение закона действующих масс, поэтому в некоторых случаях они не указываются. Если же единицы измерения  $K_p$  и  $K_c$  ( $K_x$  – безразмерная величина) необходимо указать, то следует руководствоваться соотношениями:

$$[K_p] = [\text{давление}]^{\Delta v}; \quad [K_c] = [\text{молярность}]^{\Delta v}, \quad (7.5)$$

где  $\Delta v$  – изменение стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ.

## Примеры решения задач

### Пример 7.1

Вычислите  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$  для реакции  $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ , если при 1000 К и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па из исходной смеси, содержащей 1 моль  $SO_2$  и 0,6 моль  $O_2$ , при достижении равновесия образовалось 0,22 моль  $SO_3$ .

#### Решение:

Согласно уравнению реакции на образование 0,22 моль  $SO_3$  израсходовано 0,22 моль  $SO_2$  и  $0,22/2 = 0,11$  моль  $O_2$ .

	$2SO_2$	$O_2$	$2SO_3$
<i>в исходной смеси</i>	1	0,6	0
<i>израсходовано</i>	0,22	$0,22 / 2 = 0,11$	
<i>в равновесной смеси</i>	$1 - 0,22 = 0,78$	$0,6 - 0,11 = 0,49$	0,22
<i>Сумма моль всех компонентов: <math>\Sigma n = 0,78 + 0,49 + 0,22 = 1,49</math></i>			

### 1. Расчет константы равновесия через мольные доли компонентов $K_x$ .

Рассчитаем мольные доли компонентов равновесной смеси:

$$n_{SO_3} = \frac{0,22}{1,49} = 0,15; \quad n_{SO_2} = \frac{0,78}{1,49} = 0,52; \quad n_{O_2} = \frac{0,49}{1,49} = 0,33.$$

$$K_x = \frac{n_{SO_3}^2}{n_{SO_2}^2 \cdot n_{O_2}} = \frac{0,15^2}{0,52^2 \cdot 0,33} = 0,24.$$

### 2. Расчет константы равновесия через равновесные парциальные давления ( $K_p$ ).

#### 2.1. Рассчитаем равновесные парциальные давления компонентов

по уравнению  $p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P$ :

$$p_{SO_2} = \frac{0,78}{1,49} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 5,1 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

$$p_{O_2} = \frac{0,49}{1,49} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 3,22 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

$$p_{SO_3} = \frac{0,22}{1,49} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Константа равновесия реакции  $K_p$  равна:

$$K_p = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}} = \frac{3 \cdot (1,5 \cdot 10^4)^2}{(5,1 \cdot 10^4)^2 \cdot 3,22 \cdot 10^4} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1}.$$

#### 2.2. Рассчитаем $K_p$ по уравнению

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta \nu}.$$

Для этого определим изменение стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ:  $\Delta\nu = 2 - (2 + 1) = -1$ .

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta\nu} = 0,24 \cdot (1,013 \cdot 10^5)^{-1} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1}.$$

Таким образом, рассчитанные двумя способами константы равновесия  $K_p$  совпадают.

**3.** Расчет константы равновесия через равновесные молярные концентрации компонентов  $K_c$ :

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta\nu} = 2,4 \cdot 10^{-4} \cdot (8,314 \cdot 1000)^1 = 1,99 \text{ моль/л}$$

### Пример 7.2

Для реакции  $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$  при  $600^\circ\text{C}$  и давлении  $1,38 \cdot 10^5 \text{ Па}$  степень диссоциации фосгена равна 0,9. Рассчитайте  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ .

**Решение:**

**1.** Рассчитаем равновесные парциальные давления компонентов:

	$\text{COCl}_2$	$\text{CO}$	$\text{Cl}_2$
<i>в исходной смеси</i>	$n$	0	0
<i>в равновесной смеси</i>	$n(1 - \alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$
<i>Сумма моль всех компонентов в смеси: <math>\Sigma n = n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)</math></i>			

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{n\alpha}{n(1 + \alpha)} \cdot P = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot P; \quad P_{\text{COCl}_2} = \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} \cdot P = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P.$$

**2.** Рассчитаем константу равновесия  $K_p$ :

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} = \frac{P \cdot \alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{1,38 \cdot 10^5 \cdot 0,9^2}{1 - 0,9^2} = 5,883 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

**3.** Вычислим изменение стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ  $\Delta\nu = (1 + 1) - 1 = 1$ .

**4.** Рассчитаем константу равновесия  $K_x$ :

$$K_x = K_p \cdot P^{-\Delta\nu} = 5,883 \cdot 10^5 \cdot (1,38 \cdot 10^5)^{-1} = 4,26.$$

**5.** Рассчитаем константу равновесия  $K_c$ :

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta\nu} = 5,883 \cdot 10^5 \cdot (8,314 \cdot 873)^{-1} = 81,1 \text{ моль/м}^3.$$

## Задачи для самостоятельного решения

### Задача 1.

При смешении 0,03 моль йода с 0,08 моль водорода в закрытом сосуде при 420°C и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па, к моменту равновесия образовалось 0,05 моль йодистого водорода. Рассчитайте состав реакционной смеси и величины  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$  для реакции  $H_2 + J_2 = 2HJ$ .

### Задача 2.

Реакция диссоциации фосгена протекает по уравнению  $COCl_2 = CO + Cl_2$ . При температуре 550°C и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па степень диссоциации фосгена на оксид углерода (II) и хлор равна 0,77. Рассчитайте значения  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ .

### Задача 3.

Вычислите  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$  для реакции  $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ , если при 1000 К и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па из исходной смеси, содержащей 0,3 моль водорода и 0,1 моль азота, при достижении равновесия образовалось 0,05 моль аммиака.

### Задача 4.

При 767 К и давлении  $9,899 \cdot 10^4$  Па для реакции  $2NO_2 = 2NO + O_2$  степень диссоциации диоксида азота ( $NO_2$ ) составляет 0,565. Рассчитайте  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ .

### Задача 5.

В газофазной реакции  $H_2 + Br_2 = 2HBr$  при 700 К и давлении  $10,84 \cdot 10^5$  Па образуется 0,4 моль  $HBr$ , исходная смесь содержала по 1 моль водорода и брома. Определите константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ .

### Задача 6.

Рассчитайте константу равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$  для реакции  $2CO_2 = 2CO + O_2$  при 2273 К и давлении  $10,133 \cdot 10^4$  Па, если степень диссоциации диоксида углерода 0,083.

### Задача 7.

Для реакции  $H_2 + J_2 = 2HJ$  рассчитайте константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$  при 440°C. Известно, что реакция проводилась при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па, для реакции было взято 2,94 моль  $H_2$  и 8,10 моль  $J_2$  и образовалось 5,64 моль  $HJ$ .

### Задача 8.

Рассчитайте константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ . Йод диссоциирует по уравнению  $J_2 = 2J$  под давлением  $0,271 \cdot 10^5$  Па, если степень диссоциации йода равна 0,16.

### Задача 9.

Для реакции  $C(m) + CO_2(z) = 2CO(z)$  вычислите константу равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$  при  $1000^\circ\text{C}$  и давлении  $10,84 \cdot 10^5$  Па, если в равновесной смеси содержится 0,08 моль  $CO_2$  и 0,12 моль  $CO$ .

### Задача 10.

При  $111^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па степень диссоциации  $N_2O_4$  по уравнению  $N_2O_4 = 2NO_2$  составляет 0,00034. Рассчитайте  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ .

### Задача 11.

При изучении реакции  $H_2 + J_2 = 2HJ$  при  $400^\circ\text{C}$  и давлении  $9,899 \cdot 10^4$  Па нагревалось 5,20 моль водорода и 7,94 моль йода, получили 9,40 моль йодистого водорода в состоянии равновесия. По приведенным данным рассчитайте константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ .

### Задача 12.

Вычислите константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$  для реакции, проходящей в газовой фазе  $H_2 + J_2 = 2HJ$ , если известно, что при данных условиях исходные концентрации водорода и йода равны 0,02 моль/л, а равновесная концентрация йодистого водорода составляет 0,03 моль/л. Реакция проводилась при  $420^\circ\text{C}$  и давлении  $1,0133 \cdot 10^5$  Па.

### Задача 13.

Вычислите константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$  для реакции образования аммиака  $3H_2 + N_2 = 2NH_3$  при 1000 К и давлении  $1,013 \cdot 10^5$ , если в состоянии равновесия концентрация аммиака составляет 0,4 моль/л, концентрация азота 0,03 моль/л, а концентрация водорода 0,1 моль/л.

### Задача 14.

При температуре 625 К и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па протекает реакция  $CO + Cl_2 = COCl_2$ . Исходная концентрация хлора составляет 1,5 моль/л, исходная концентрация оксида углерода (II) равна 1,4 моль/л. В момент равновесия образовалось 1,2 моль/л  $COCl_2$ . Рассчитайте константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ .



**Задача 15.**

При температуре 973 К и давлении  $0,497 \cdot 10^4$  Па протекает реакция  $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ . Вычислите константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ , если исходные концентрации компонентов составляют:  $C_{SO_2} = 0,06$  моль/л,  $C_{O_2} = 0,07$  моль/л, в момент равновесия  $C_{SO_3} = 0,02$  моль/л.

**Задача 16.**

Реакция диссоциации сероводорода  $2H_2S(g) = 2H_2(g) + S_2(g)$  протекает при  $830^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па. При этих условиях степень диссоциации сероводорода равна 0,087. Рассчитайте константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ .

**Задача 17.**

При  $49,7^\circ\text{C}$  и давлении  $3,48 \cdot 10^4$  Па  $N_2O_4$  диссоциирует на 63% по уравнению  $N_2O_4 = 2NO_2$ . Вычислите константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ .

**Задача 18.**

При  $212^\circ\text{C}$  и давлении  $1,02 \cdot 10^5$  Па протекает реакция  $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$ . Вычислите константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ , если степень диссоциации хлорида фосфора (V) равна 0,45.

**Задача 19.**

Рассчитайте константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$  для реакции диссоциации аммиака  $NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$ . Реакция протекает при  $600^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па, степень диссоциации аммиака составляет 0,49.

**Задача 20.**

При 500 К и давлении  $8,104 \cdot 10^5$  Па протекает реакция  $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$ . Вычислите константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ , если степень диссоциации хлорида фосфора (V) составляет 0,2.

**Задача 21.**

При  $494^\circ\text{C}$  и давлении  $9,9 \cdot 10^4$  Па диоксид азота диссоциирует на 63% согласно уравнению реакции  $2NO + O_2 = 2NO_2$ . Определите константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ .

**Задача 22.**

При  $550^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па из 1 моль оксида углерода (II) и 1 моль хлора к моменту достижения равновесия образуется 0,2 моль фосгена. Рассчитайте константы равновесия  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$  реакции  $CO + Cl_2 = COCl_2$ .

## Практическое занятие 8. Определение направления процесса по уравнению изотермы химической реакции

Связь между концентрациями реагентов в равновесной смеси и общими условиями термодинамического равновесия устанавливает *уравнение изотермы химической реакции*:

$$\Delta G = RT \ln \Pi'_p - RT \ln K_p, \quad (8.1)$$

где  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции;  $K_p$  – константа равновесия химической реакции;  $\Pi'_p$  – произведение начальных (неравновесных) парциальных давлений:

$$\Pi'_p = \frac{(p'_C)^c \cdot (p'_D)^d}{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b}. \quad (8.2)$$

### ***Определение направления процесса по изотерме химической реакции***

При изучении химической реакции важно знать, будет ли она протекать, а если будет, то, в каком направлении. Из уравнения изотермы химической реакции видно, что величина и знак энергии Гиббса зависят от соотношения величин  $K_p$  и  $\Pi'_p$ .

1. Если  $\Pi'_p < K_p$ , то  $\Delta G < 0$ , процесс необратимый самопроизвольный.
2. Если  $\Pi'_p = K_p$ , то  $\Delta G = 0$ , состояние равновесия.
3. Если  $\Pi'_p > K_p$ , то  $\Delta G > 0$ , процесс необратимый не самопроизвольный.

Таким образом, при помощи уравнения изотермы химической реакции можно расчетным путем предсказать направление реакции, если известны константа равновесия и начальное содержание компонентов в системе.

## Примеры решения задач

### Пример.

Для реакции  $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$  при  $600^\circ\text{C}$  и давлении  $1,38 \cdot 10^5$  Па константа равновесия  $K_p = 5,883 \cdot 10^5$  Па. Рассчитайте, в каком направлении будет протекать процесс при следующих значениях начальных неравновесных парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{\text{COCl}_2}, \text{Па}$	$p_{\text{CO}}, \text{Па}$	$p_{\text{Cl}_2}, \text{Па}$
1	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$
2	$1,048 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$	$3,043 \cdot 10^5$
3	$1,048 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$

### Решение:

Направление процесса определяем по уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{p'_{\text{CO}} \cdot p'_{\text{Cl}_2}}{p'_{\text{COCl}_2}} - \ln K_p \right):$$

$$1. \Delta G = 8,314 \cdot 873 \cdot \left( \ln \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 1,013 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} - \ln 5,883 \cdot 10^5 \right) = -12,76 \text{ кДж},$$

$\Delta G < 0$ , следовательно, процесс протекает в прямом направлении.

$$2. \Delta G = 8,314 \cdot 873 \cdot \left( \ln \frac{2,026 \cdot 10^5 \cdot 3,043 \cdot 10^5}{1,048 \cdot 10^5} - \ln 5,883 \cdot 10^5 \right) = 0 \text{ кДж},$$

$\Delta G = 0$ , следовательно, система находится в состоянии равновесия.

$$3. \Delta G = 8,314 \cdot 873 \cdot \left( \ln \frac{3,039 \cdot 10^5 \cdot 3,039 \cdot 10^5}{1,048 \cdot 10^5} - \ln 5,883 \cdot 10^5 \right) = 2,93 \text{ кДж},$$

$\Delta G > 0$ , следовательно, процесс в прямом направлении не возможен и протекает в обратном направлении.

## Задачи для самостоятельного решения

### Задача 1.

Константа диссоциации  $N_2O_4$  по уравнению  $N_2O_4 = 2NO_2$  при  $50^\circ C$  составляет  $0,797 \cdot 10^5$  Па. Определите, направление процесса при следующих исходных значений парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{N_2O_4}, Па$	$p_{NO_2}, Па$
1	$1,013 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$
2	$1,024 \cdot 10^5$	$3,200 \cdot 10^4$
3	$1,681 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$

### Задача 2.

Для реакции  $NO_2 = NO + \frac{1}{2} O_2$  при  $500 K$   $K_p = 0,21 \cdot 10^3$  Па<sup>1/2</sup>. Определите направление реакции при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Варианты	$p_{NO_2}, Па$	$p_{NO}, Па$	$p_{O_2}, Па$
1	$2,8 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$
2	$2,0 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$
3	$2,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$12,25 \cdot 10^4$

### Задача 3.

При температуре  $700 K$  константа равновесия реакции  $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$  составляет  $K_p = 7,6$ . Определите, в каком направлении пойдет процесс при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Варианты	$p_{SO_2}, Па$	$p_{NO_2}, Па$	$p_{SO_3}, Па$	$p_{NO}, Па$
1	$6 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$
2	$6 \cdot 10^4$	$0,3 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$
3	$6 \cdot 10^4$	$0,32 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	$9,12 \cdot 10^3$

### Задача 4.

При температуре  $520 K$  константа равновесия для реакции  $NO_2 = NO + \frac{1}{2} O_2$  составляет  $K_p = 60$  Па<sup>1/2</sup>. Определите направление процесса при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{NO_2}, Па$	$p_{NO}, Па$	$p_{O_2}, Па$
1	$28 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$0,8 \cdot 10^3$
2	$0,9 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$
3	$1 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$	$0,9 \cdot 10^3$

**Задача 5.**

Для реакции  $CO_2 = CO + \frac{1}{2} O_2$  при 1500 К  $K_p = 2,37 \cdot 10^3 \text{ Па}^{1/2}$ . Определите, в каком направлении пойдет процесс при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{CO_2}, \text{Па}$	$p_{CO}, \text{Па}$	$p_{O_2}, \text{Па}$
1	$1,2 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^4$
2	$1,0 \cdot 10^5$	$2,37 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^4$
3	$1,013 \cdot 10^4$	$1,013 \cdot 10^5$	$12,75 \cdot 10^4$

**Задача 6.**

Для реакции  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$  при 1500 К константа равновесия равна  $K_p = 0,32$ . Определите, в каком направлении пойдет процесс при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{CO}, \text{Па}$	$p_{H_2O}, \text{Па}$	$p_{CO_2}, \text{Па}$	$p_{H_2}, \text{Па}$
1	$20,26 \cdot 10^4$	$4,078 \cdot 10^5$	$20,52 \cdot 10^4$	$10,39 \cdot 10^4$
2	$19,25 \cdot 10^4$	$2,43 \cdot 10^5$	$30,52 \cdot 10^4$	$20,39 \cdot 10^4$
3	$20,00 \cdot 10^4$	$2,50 \cdot 10^5$	$32,00 \cdot 10^4$	$5,00 \cdot 10^4$

**Задача 7.**

Для реакции  $SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2$  при 30°C  $K_p = 2,88 \cdot 10^3 \text{ Па}$ . Определите, в каком направлении пойдет процесс при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{SO_2Cl_2}, \text{Па}$	$p_{SO_2}, \text{Па}$	$p_{Cl_2}, \text{Па}$
1	$4,052 \cdot 10^4$	$2,026 \cdot 10^4$	$2,026 \cdot 10^4$
2	$3,565 \cdot 10^3$	$1,013 \cdot 10^3$	$1,013 \cdot 10^4$
3	$2,026 \cdot 10^3$	$2,026 \cdot 10^3$	$2,88 \cdot 10^3$

**Задача 8.**

Для реакции  $2H_2(g) + S_2(g) = 2H_2S(g)$  при 830°C константа равновесия составляет  $K_p = 0,03 \text{ Па}^{-1}$ . Определите, в каком направлении пойдет процесс при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{H_2}, \text{Па}$	$p_{S_2}, \text{Па}$	$p_{H_2S}, \text{Па}$
1	$2,026 \cdot 10^3$	$1,013 \cdot 10^5$	$1,026 \cdot 10^5$
2	$2,026 \cdot 10^3$	$1,39 \cdot 10^4$	$12,15 \cdot 10^4$
3	$1,090 \cdot 10^3$	$3,00 \cdot 10^4$	$3,27 \cdot 10^4$

**Задача 9.**

Для реакции  $2HCl(z) + O_2(z) = Cl_2(z) + H_2O(z)$  при 700 К константа равновесия равна  $K_p = 3,55 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ . Определите направление реакции, если начальные парциальные давления газов в смеси составляют:

Задачи	$p_{HCl}, \text{Па}$	$p_{O_2}, \text{Па}$	$p_{Cl_2}, \text{Па}$	$p_{H_2O}, \text{Па}$
1	$2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
2	$1 \cdot 10^4$	$0,9 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
3	$1 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$1,775 \cdot 10^4$

**Задача 10.**

При 727°C для реакции  $SO_2(z) + NO_2(z) = SO_3(z) + NO(z)$  константа равновесия равна  $K_p = 7,6$ . Вычислите, в каком направлении будет протекать реакция при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Варианты	$p_{SO_2}, \text{Па}, \text{Па}$	$p_{NO_2}, \text{Па}, \text{Па}$	$p_{SO_3}, \text{Па}, \text{Па}$	$p_{NO}, \text{Па}, \text{Па}$
1	$1,013 \cdot 10^5$	$6,078 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$
2	$3,0 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$10,4 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$
3	$2,026 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$	$10,13 \cdot 10^5$	$6,078 \cdot 10^5$

**Задача 11.**

Для реакции  $2HCl(z) + O_2(z) = Cl_2(z) + H_2O(z)$  при 900 К константа равновесия равна  $K_p = 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ . Вычислите, в каком направлении будет протекать реакция при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{HCl}, \text{Па}$	$p_{O_2}, \text{Па}$	$p_{Cl_2}, \text{Па}$	$p_{H_2O}, \text{Па}$
1	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$
2	$2,0 \cdot 10^5$	$0,85 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	$2,89 \cdot 10^5$
3	$2,026 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$1,52 \cdot 10^5$	$1,52 \cdot 10^5$

**Задача 12.**

Для реакции  $2FeO(m) = Fe(m) + O_2(z)$  при 1000 К константа равновесия равна  $K_p = 3,6 \cdot 10^3 \text{ Па}$ . Определите, в каком направлении будет протекать реакция при следующих значениях парциального давления кислорода над смесью оксида железа (II) и железа:

Задачи	$p_{O_2}, \text{Па}$
1	$4,052 \cdot 10^3$
2	$3,60 \cdot 10^3$
3	$2,0 \cdot 10^3$

**Задача 13.**

Для реакции  $2CO(z) + 2H_2(z) = CH_4(z) + CO_2(z)$  при 1000 К константа равновесия равна  $K_p = 2,57 \cdot 10^{-8} \text{ Па}^{-2}$ . Вычислите, в каком направлении будет протекать процесс при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{CO}, \text{Па}$	$p_{H_2}, \text{Па}$	$p_{CH_4}, \text{Па}$	$p_{CO_2}, \text{Па}$
1	$1,0 \cdot 10^4$	$2,026 \cdot 10^4$	$8,7 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$
2	$0,9 \cdot 10^4$	$1,50 \cdot 10^4$	$11,7 \cdot 10^4$	$1,17 \cdot 10^4$
3	$1,013 \cdot 10^4$	$10,13 \cdot 10^4$	$10,130 \cdot 10^4$	$5,065 \cdot 10^4$

**Задача 14.**

Для реакции  $SO_2(z) + O_2(z) = 2SO_3(z)$  при 727°C константа равновесия составляет  $K_p = 2,4$ . Определите, в каком направлении будет протекать реакция при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Варианты	$p_{SO_2}, \text{Па}$	$p_{O_2}, \text{Па}$	$p_{SO_3}, \text{Па}$
1	$7,32 \cdot 10^4$	$2,03 \cdot 10^4$	$0,78 \cdot 10^4$
2	$5,71 \cdot 10^4$	$1,03 \cdot 10^4$	$3,38 \cdot 10^4$
3	$2,00 \cdot 10^4$	$1,20 \cdot 10^4$	$2,40 \cdot 10^4$

**Задача 15.**

Для реакции  $CH_4(z) + H_2O(z) = CO(z) + 3H_2(z)$  при 1100 К константа равновесия равна  $K_p = 3,2 \cdot 10^8 \text{ Па}^2$ . Вычислите, в каком направлении будет протекать реакция при следующих значениях исходных концентрациях компонентов:

Задачи	$p_{CO}, \text{Па}$	$p_{H_2}, \text{Па}$	$p_{CH_4}, \text{Па}$	$p_{H_2O}, \text{Па}$
1	$0,203 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$10,13 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$
2	$1,013 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$	$10,13 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$
3	$6,4320 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^5$	$10,05 \cdot 10^5$	$2,00 \cdot 10^5$

**Задача 16.**

Для реакции  $N_2(z) + 3H_2(z) = 2NH_3(z)$  при 350°C константа равновесия составляет  $K_p = 7,2 \cdot 10^{-14} \text{ Па}^{-2}$ . Определите, в каком направлении будет протекать реакция при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{N_2}, \text{Па}$	$p_{H_2}, \text{Па}$	$p_{NH_3}, \text{Па}$
1	$1,013 \cdot 10^6$	$1,013 \cdot 10^7$	$1,013 \cdot 10^7$
2	$5,065 \cdot 10^6$	$2,500 \cdot 10^7$	$1,013 \cdot 10^7$
3	$4,00 \cdot 10^6$	$2,000 \cdot 10^7$	$4,800 \cdot 10^7$

**Задача 17.**

Для реакции  $CO_2(z) = CO(z) + \frac{1}{2}O_2(z)$  при  $1500^\circ C$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па, константа равновесия  $K_p = 8,1 \cdot 10^4$  Па<sup>1/2</sup>. Определите, в каком направлении пойдет процесс при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{CO_2}, Па$	$p_{CO}, Па$	$p_{O_2}, Па$
1	$1,013 \cdot 10^5$	$10,13 \cdot 10^5$	$65,61 \cdot 10^6$
2	$1,010 \cdot 10^5$	$20,26 \cdot 10^5$	$9,0 \cdot 10^6$
3	$1,013 \cdot 10^5$	$30,13 \cdot 10^5$	$10,8 \cdot 10^6$

**Задача 18.**

Для реакции  $3FeO(m) + H_2O(z) = Fe_3O_4(m) + H_2(z)$  при  $713$  К константа равновесия  $K_p = 0,42$ . Определите, в каком направлении будет протекать реакция при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Варианты	$p_{H_2}, Па$	$p_{H_2O}, Па$
1	$4,052 \cdot 10^5$	$7,091 \cdot 10^5$
2	$1,013 \cdot 10^5$	$7,091 \cdot 10^5$
3	$0,84 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$

**Задача 19.**

При  $1000$  К и  $1,013 \cdot 10^5$  Па для термической диссоциации  $Br_2$  по уравнению  $Br_2 = 2Br^-$ , степень диссоциации  $\alpha = 3,5 \cdot 10^{-4}$ . Определить, в каком направлении пойдет процесс при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{Br_2}, Па$	$p_{Br}, Па$
1	$4,052 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$
2	$7,091 \cdot 10^5$	$2,775 \cdot 10^5$
3	$7,091 \cdot 10^5$	$2,127 \cdot 10^5$

**Задача 20.**

Для реакции  $PCl_5(z) = PCl_3(z) + Cl_2(z)$  при  $600^\circ C$  и давлении  $1,38 \cdot 10^5$  Па степень диссоциации хлорида фосфора (V) равна  $\alpha = 0,9$ . Определите, в каком направлении будет протекать процесс при следующих значениях парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{PCl_5}, Па$	$p_{PCl_3}, Па$	$p_{Cl_2}, Па$
1	$1,013 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$	$0,69 \cdot 10^5$
2	$1,048 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$
3	$1,048 \cdot 10^5$	$4,20 \cdot 10^5$	$4,20 \cdot 10^5$



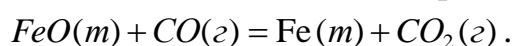
**Задача 21.**

При  $111^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па степень диссоциации  $N_2O_4$  по уравнению  $N_2O_4 = 2NO_2$  составляет  $\alpha = 3,5 \cdot 10^{-4}$ . Вычислите, в каком направлении пойдет процесс при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{N_2O_4}, \text{Па}$	$p_{NO_2}, \text{Па}$
1	$4,052 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$
2	$7,091 \cdot 10^5$	$2,775 \cdot 10^5$
3	$7,091 \cdot 10^5$	$2,127 \cdot 10^5$

**Задача 22.**

При  $1000$  К и общем давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па протекает реакция,



константа равновесия равна  $K_p = 3,5$ . Определить, в каком направлении будет протекать реакция при следующих значениях исходных парциальных давлений:

Задачи	$p_{CO}, \text{Па}$	$p_{CO_2}, \text{Па}$
1	$2,026 \cdot 10^5$	$7,091 \cdot 10^5$
2	$1,42 \cdot 10^5$	$9,039 \cdot 10^5$
3	$2,026 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$

**Задача 23.**

Для реакции  $CaCO_3(m) = CaO(m) + CO_2(z)$  при  $1000$  К константа равновесия равна  $K_p = 3,14 \cdot 10^3$ . Рассчитайте, в каком направлении будет протекать процесс при следующих значениях парциального давления углекислого газа над смесью оксида и карбоната кальция:

Задачи	$p_{CO_2}, \text{Па}$
1	$4,052 \cdot 10^3$
2	$3,140 \cdot 10^3$
3	$2,026 \cdot 10^3$

## Практическое занятие 9. Расчет теплового эффекта по уравнению изобары химической реакции

Химическая термодинамика позволяет вычислить константу равновесия химической реакции при какой-либо температуре по уравнению изобары химической реакции:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (9.1)$$

Если принять, что тепловой эффект химической реакции не зависит от температуры ( $\Delta H = \text{const}$ ), то после интегрирования (9.1) получают уравнение, позволяющее рассчитать константу равновесия химической реакции  $K_{p2}$  при  $T_2$ , если известны  $K_{p1}$  при  $T_1$ :

$$\ln K_{p1} = \ln K_{p2} + \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (9.2)$$

Полученное уравнение (9.2) позволяет рассчитать тепловой эффект химической реакции:

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}}}{T_2 - T_1}. \quad (9.3)$$

### Примеры решения задач

#### Пример 9.1

Для реакции синтеза метилового спирта  $CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$  константы равновесия составили  $K_{p1} = 4,13 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-2}$  при 298 К и  $K_{p2} = 4,03 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-2}$  при 308 К. Рассчитайте средний тепловой эффект реакции в этом интервале температур и константу равновесия при температуре 318 К.

**Решение:**

1. Тепловой эффект реакции рассчитывается из уравнения изобары химической реакции по уравнению (9.5):

$$\Delta H = \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 308 \cdot \ln \frac{4,03 \cdot 10^{-10}}{4,13 \cdot 10^{-10}}}{308 - 298} = -1870 \text{ Дж}.$$

2. При расчете константы равновесия при температуре  $T_3 = 318$  К для большей точности следует за начальную температуру взять более близкую к ней температуру  $T_2 = 308$  К и соответствующую ей константу равновесия  $K_2 = 4,03 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-2}$ .

$$\ln K_3 = \ln K_2 + \frac{\Delta H(T_3 - T_2)}{RT_2 T_3} = \ln 4,03 \cdot 10^{-10} - \frac{1870 \cdot (318 - 308)}{8,314 \cdot 308 \cdot 318} = -21,65$$

$$K_3 = \exp(-21,34) = 3,94 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-2}$$

### Пример 9.2

Давление диссоциации  $MgCO_3$  при 813 К равно  $0,996 \cdot 10^5$  Па, а при 843 К составляет  $1,786 \cdot 10^5$  Па. Вычислите тепловой эффект реакции разложения магнезита  $MgCO_3(m) = MgO(m) + CO_2(z)$  и рассчитайте, при какой температуре давление диссоциации будет равно  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

#### Решение:

1. Рассчитаем тепловой эффект реакции по уравнению (9.5):

$$\Delta H = \frac{8,314 \cdot 813 \cdot 843 \cdot \ln \frac{1,786 \cdot 10^5}{0,996 \cdot 10^5}}{30} = 110920 \text{ Дж} = 111 \text{ кДж}$$

2. Рассчитаем  $T_2$  при давлении диссоциации  $1,013 \cdot 10^5$  Па:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right), \quad \text{отсюда} \quad \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{RT_1 \cdot \ln \frac{K_2}{K_1}}{\Delta H}, \quad \text{или}$$

$$1 - \frac{813}{T_2} = \frac{8,314 \cdot 813 \cdot \ln \frac{1,013 \cdot 10^5}{0,996 \cdot 10^5}}{110920} = 1,03 \cdot 10^{-3}$$

$$T_2 = 813,8 \text{ К}$$

## Задачи для самостоятельного решения

### Задача 1.

Для реакции  $2CO_2(z) = 2CO(z) + O_2(z)$  константа равновесия  $K_p = 4,033 \cdot 10^{-16}$  Па при 1000 К. Вычислите константу равновесия этой реакции при 2000 К, если среднее значение теплового эффекта составляет 561,3 кДж/моль.

### Задача 2.

Для реакции  $NH_3(z) + O_2(z) = \frac{1}{2} N_2O(z) + \frac{3}{2} H_2O(z)$  константа равновесия при температуре 300 К равна 7,295; при температуре 500 К константа равновесия составляет 4,436. Вычислите константу равновесия при 700 К.

### Задача 3.

Для равновесия, выраженного уравнением  $CaO + 2HF = CaF_2 + H_2O$ , константа равновесия при 900 К равна  $62,37 \cdot 10^8$ , тепловой эффект составляет  $-277$  кДж. Чему равна константа равновесия при 1000 К?

### Задача 4.

При диссоциации  $BaO_2$  устанавливается равновесие  $2BaO_2(m) = 2BaO(m) + O_2(z)$ . Давление диссоциации при 717°C и 743°C составляет  $26,66 \cdot 10^2$  и  $40 \cdot 10^2$  Па соответственно. Чему равно давление кислорода при 760°C?

### Задача 5.

Вычислите температуру, при которой давление  $CO_2$  над  $CaCO_3$  будет равно  $1 \cdot 10^5$  Па, если при 1035 К давление  $1,33 \cdot 10^3$  Па. Тепловой эффект реакции  $CaCO_3(m) = CaO(m) + CO_2(z)$  при 1035 К равен 168 кДж/моль.

### Задача 6.

Давление диссоциации  $MgCO_3$  при 813 К равно  $9,959 \cdot 10^4$  Па, а при 843 К составляет  $17,865 \cdot 10^4$  Па. Вычислите тепловой эффект реакции  $MgCO_3(m) = MgO(m) + CO_2(z)$ . Рассчитайте, при какой температуре давление диссоциации  $MgCO_3$  станет равным  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

**Задача 7.**

Давление диссоциации  $PbO$  при 600 К равно  $9,525 \cdot 10^{-26}$  Па, а при 800 К составляет  $2,33 \cdot 10^{-16}$  Па. Определите температуру, при которой  $PbO$  будет разлагаться на воздухе по реакции  $2PbO(m) = Pb(m) + O_2(z)$ .

**Задача 8.**

Давление диссоциации  $CaCO_3$  при температуре 1150 К равно  $0,669 \cdot 10^5$  Па. Теплота диссоциации 167,4 кДж/моль. Вычислите температуру, при которой давление диссоциации  $CaCO_3$  составит  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

**Задача 9.**

При 1091 К константа равновесия реакции  $Fe_3O_4(m) + 4CO(z) = 3Fe(m) + 4CO_2(z)$  составляет  $K_p = 2,49$ , а при 1312 К равна  $K_p = 4,5$ . Чему равен тепловой эффект процесса восстановления  $Fe_3O_4$ ? При какой температуре  $K_p = 5,4$ ?

**Задача 10.**

Вычислите константу равновесия реакции  $2SO_2(z) + O_2(z) = 2SO_3(z)$  при 1000 К, если тепловой эффект реакции при 1000 К равен 188,5 кДж. Константа равновесия при 900 К составляет  $K_p = 2,3 \cdot 10^{-7}$  Па<sup>-1</sup>.

**Задача 11.**

Для реакции  $H_2(z) + J_2(z) = 2HJ(z)$  при 360°C константа равновесия равна  $K_p = 61,6$ , а при 445°C константа равновесия составляет  $K_p = 41,7$ . Рассчитайте средний тепловой эффект процесса в этом интервале температур и константу равновесия при температуре 460°C.

**Задача 12.**

Для реакции  $3H_2(z) + N_2(z) = 2NH_3(z)$  при 893 К константа равновесия равна  $K_p = 7,1 \cdot 10^{-16}$  Па<sup>-2</sup>, а при 973 К константа равновесия составляет  $K_p = 2,1 \cdot 10^{-16}$  Па<sup>-2</sup>. Рассчитайте тепловой эффект реакции в данном температурном интервале и вычислите константу равновесия при 933 К.

**Задача 13.**

Вычислите температуру разложения известняка при  $1,013 \cdot 10^5$  Па, если давление диссоциации при 900°C равно  $1,322 \cdot 10^5$  Па, а тепловой эффект реакции при постоянном давлении равен 165,0 кДж/моль.

**Задача 14.**

Рассчитайте тепловой эффект реакции  $2CO(g) + O_2(g) = 2CO_2(g)$ , считая его постоянным в интервале температур от 2000 до 2500 К, если известны константы равновесия этой реакции  $K_{p1} = 3,91 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$  при 2000 К и  $K_{p2} = 2,22 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$  при 2100 К.

**Задача 15.**

Для реакции образования метана  $C(m) + 2H_2(g) = CH_4(g)$  вычислены константы равновесия: при 700°C  $K_p = 0,19 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ , а при 750°C  $K_p = 0,1159 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ . Рассчитайте тепловой эффект этой реакции в данном температурном интервале и вычислите константу равновесия при 800°C.

**Задача 16.**

Давление диссоциации  $Mn_3O_4(m)$  при 450°C равно  $8,87 \cdot 10^{-34} \text{ Па}$ , а при 500°C составляет  $10,87 \cdot 10^{-34} \text{ Па}$ . Вычислите тепловой эффект реакции разложения  $Mn_3O_4(m)$  и рассчитайте, при какой температуре давление диссоциации будет равно  $9,65 \cdot 10^{-34} \text{ Па}$ .

**Задача 17.**

Вычислите константу равновесия  $K_p$  при 1060 К для реакции  $2CO(m) = C(m) + CO_2(g)$ , если при 1000 К константа равновесия составляет  $K_p = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ , а тепловой эффект реакции равен 109,5 кДж/моль.

**Задача 18.**

Рассчитайте тепловой эффект реакции диссоциации магнезита  $MgCO_3(m) = MgO(m) + CO_2(g)$ , если константа равновесия при 490°C равна  $7,9 \cdot 10^3 \text{ Па}$ , а при 540°C составляет  $9,96 \cdot 10^3 \text{ Па}$ . Определите константу равновесия при 500°C.

**Задача 19.**

Вычислите температуру, при которой давление  $CO_2$  над  $CaCO_3$  будет составлять  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Теплота разложения карбоната кальция по реакции  $CaCO_3(m) = CaO(m) + CO_2(g)$  составляет 167,36 кДж/моль. Давление диссоциации  $CaCO_3$  при температуре 1150 К равно  $0,669 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

**Задача 20.**

Для реакции  $NH_3(g) + O_2(g) = \frac{1}{2} N_2O(g) + \frac{3}{2} H_2O(g)$  константа равновесия при температуре 300 К равна 5,21, при температуре 500 К составляет 1,436. Вычислите константу равновесия при 700 К.

**Задача 21.**

Для реакции  $H_2(g) + J_2(g) = 2HJ(g)$  при 500 К константа равновесия равна  $K_p = 26,6$ , а при 665 К константа равновесия составляет  $K_p = 11,7$ . Рассчитайте средний тепловой эффект реакции в этом интервале температур и константу равновесия при температуре 615 К.

**Задача 22.**

Давление диссоциации  $ZnO$  по реакции  $2ZnO(m) = 2Zn(m) + O_2(g)$  при 400 К составляет  $7,025 \cdot 10^{-22}$  Па, а при 500 К равно  $2,33 \cdot 10^{-16}$  Па. Вычислите температуру, при которой давление диссоциации составит  $1,013 \cdot 10^{-20}$  Па.

**Задача 23.**

Вычислите температуру, при которой давление  $CO_2$  над  $MgCO_3$  будет равно  $1,03 \cdot 10^5$  Па, если при 1015 К давление составляет  $1,33 \cdot 10^3$  Па. Тепловой эффект реакции  $MgCO_3(m) = MgO(m) + CO_2(g)$  при 1015 К составляет 133 кДж/моль.

**Задача 24.**

Для реакции  $3H_2(g) + N_2(g) = 2NH_3(g)$  при 703 К константа равновесия равна  $K_p = 5,09 \cdot 10^{-16}$  Па<sup>-2</sup>, а при 973 К константа равновесия составляет  $K_p = 3,103 \cdot 10^{-16}$  Па<sup>-2</sup>. Рассчитайте тепловой эффект реакции образования аммиака в данном температурном интервале и вычислите константу равновесия при 800 К.

**Задача 25.**

Для реакции  $H_2(g) + J_2(g) = 2HJ(g)$  при 380°C константа равновесия равна  $K_p = 58,2$ , а при 445°C константа равновесия составляет  $K_p = 41,7$ . Рассчитайте средний тепловой эффект процесса в этом интервале температур и константу равновесия при температуре 485°C.

## Практическое занятие 10. Односторонние реакции первого порядка

**Цель:** изучить кинетику реакции первого порядка.

К реакциям первого порядка относятся реакции, в которых превращение претерпевает одна молекула: реакции разложения, внутримолекулярных превращений, процессы радиоактивного распада и др. Схематично такие реакции можно записать:



**Константа скорости** реакции первого порядка имеет вид:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} , \quad (10.1)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация исходного вещества;  $C = C_0 - x$  – концентрация исходного вещества к моменту времени  $t$ .

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность:  $(\text{время})^{-1}$ . При этом время реакции может измеряться как в часах, так и в долях секунды, в веках и др.

Для характеристики скорости реакции наряду с константой скорости часто используют **время полупревращения** ( $t_{1/2}$ ) – время, в течение которого прореагирует половина начального количества вещества ( $C = C_0/2$ ):

Время полупревращения для реакций первого порядка рассчитывается по уравнению:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} . \quad (10.2)$$

### Пример решения задачи

#### Пример.

При изучении кинетики некоторой реакции первого порядка были получены следующие данные:

Время, мин	0	7	13	15
Концентрация, моль/л	0,20	0,13	0,09	0,08

Рассчитайте константу скорости реакции и время полупревращения.



**Решение:**

Константу скорости реакции рассчитываем по уравнению (10.1):

При  $t = 0$  мин,  $C_0 = 0,20$  моль/л.

$$k_1 = \frac{1}{7} \cdot \ln \frac{0,02}{0,13} = 0,062 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{1}{13} \cdot \ln \frac{0,02}{0,09} = 0,061 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_3 = \frac{1}{15} \cdot \ln \frac{0,02}{0,08} = 0,061 \text{ мин}^{-1}.$$

Равенство значений констант при разных значениях времени подтверждает то, что данная реакция является реакцией первого порядка.

Рассчитаем среднее значение константы скорости реакции:

$$k_{cp} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} = \frac{0,062 + 0,061 + 0,061}{3} = 0,061 \text{ мин}^{-1}.$$

Время полупревращения рассчитаем по уравнению (18.2):

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{0,061} = 11,36 \text{ мин}.$$

**Задачи для самостоятельного решения**

При изучении кинетики некоторой реакции первого порядка были получены следующие данные. Рассчитайте константу скорости реакции разложения некоторого вещества и время полупревращения.

Задача						
1	Время, мин	0	5	15	20	25
	Концентрация, моль/л	5,00	4,50	3,65	3,26	2,95
2	Время, мин	0	45	70	90	120
	Концентрация, моль/л	2,80	1,24	0,78	0,54	0,31
3	Время, мин	0	60	75	90	120
	Концентрация, моль/л	1,00	0,33	0,25	0,19	0,11
4	Время, мин	0	20	30	100	140
	Концентрация, моль/л	3,00	2,00	1,60	0,40	0,18
5	Время, мин	0	60	100	200	300
	Концентрация, моль/л	1,000	0,350	0,170	0,030	0,005
6	Время, мин	0	5	20	95	100
	Концентрация, моль/л	0,50	0,45	0,33	0,07	0,06
7	Время, мин	0	35	40	45	55
	Концентрация, моль/л	3,00	1,40	1,30	1,18	0,95
8	Время, мин	0	20	40	60	80
	Концентрация, моль/л	1,00	0,70	0,50	0,35	0,25

9	Время, мин	0	10	20	30	40
	Концентрация, моль/л	1,00	0,70	0,50	0,35	0,25
10	Время, мин	0	30	60	90	120
	Концентрация, моль/л	5,00	2,87	1,65	0,95	0,55
11	Время, мин	0	40	50	80	120
	Концентрация, моль/л	2,00	0,96	0,80	0,46	0,23
12	Время, мин	0	40	50	85	120
	Концентрация, моль/л	1,0	0,48	0,4	0,21	0,11
13	Время, мин	0	15	20	25	30
	Концентрация, моль/л	3,00	2,20	2,00	1,80	1,60
14	Время, мин	0	25	30	80	140
	Концентрация, моль/л	0,50	0,30	0,27	0,10	0,03
15	Время, мин	0	50	60	65	70
	Концентрация, моль/л	3,00	1,20	1,00	0,91	0,83
16	Время, мин	0	40	50	90	120
	Концентрация, моль/л	2,80	1,34	1,12	0,54	0,31
17	Время, мин	0	45	90	120	150
	Концентрация, моль/л	5,00	2,20	0,95	0,55	0,32
18	Время, мин	0	50	150	250	300
	Концентрация, моль/л	3,50	2,00	0,65	0,20	0,12
19	Время, мин	0	65	75	90	120
	Концентрация, моль/л	3,00	0,88	0,73	0,55	0,31
20	Время, мин	0	150	200	250	300
	Концентрация, моль/л	3,0	2,2	2,0	1,8	1,6
21	Время, мин	0	50	100	200	300
	Концентрация, моль/л	3,50	2,00	1,20	0,40	0,12
22	Время, мин	0	5	25	50	75
	Концентрация, моль/л	2,80	2,53	1,66	0,98	0,58
23	Время, мин	0	20	30	40	50
	Концентрация, моль/л	3,0	2,5	2,2	2,0	1,8
24	Время, мин	0	15	45	90	180
	Концентрация, моль/л	2,00	1,70	1,23	0,75	0,29
25	Время, мин	0	35	70	95	110
	Концентрация, моль/л	1,00	0,51	0,26	0,16	0,12
26	Время, мин	0	5	35	70	95
	Концентрация, моль/л	3,00	2,50	0,84	0,23	0,09
27	Время, мин	0	50	150	300	600
	Концентрация, моль/л	2,00	1,70	1,23	0,75	0,29
28	Время, мин	0	65	75	95	110
	Концентрация, моль/л	2,00	0,57	0,47	0,32	0,24
29	Время, мин	0	50	55	65	130
	Концентрация, моль/л	0,50	0,17	0,15	0,12	0,03
30	Время, мин	0	25	30	150	165
	Концентрация, моль/л	1,00	0,59	0,53	0,04	0,03

## Практическое занятие 11. Зависимость скорости реакции от температуры. Расчет энергии активации

**Цель:** изучить зависимость скорости реакции от температуры.

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса, которое в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (11.1)$$

где  $k$  – константа скорости;  $E_a$  – энергия активации.

**Энергия активации** – избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для вступления в химическую реакцию. Энергия активации является постоянной величиной для данной химической реакции и практически не зависит от температуры.

Расчет энергии активации ведут графическим и аналитическим способами.

### Графический способ:

Энергию активации графическим способом можно найти, если проинтегрировать (неопределенный интеграл) уравнение 11.1:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}, \quad (11.2)$$

где  $\ln A$  – постоянная интегрирования.

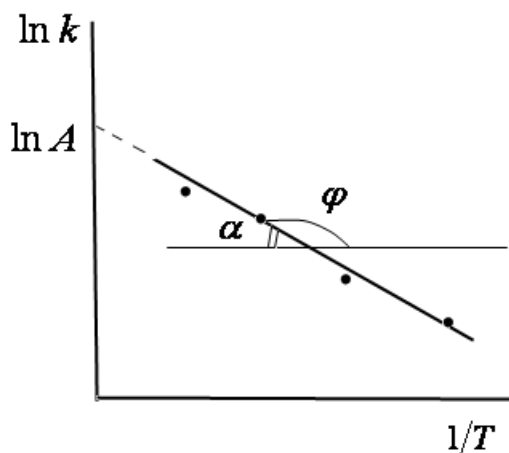


Рис.11.1. Уравнение прямой для расчета энергии активации по уравнению Аррениуса.

Полученное уравнение (11.2) представляет собой уравнение прямой линии в координатах  $\ln k - 1/T$ , тангенс угла которой равен отношению энергии активации к универсальной газовой постоянной (рис.19.1):

$$-\frac{E_a}{R} = \operatorname{tg} \varphi = -\operatorname{tg} \alpha ;$$

$$E_a = R \cdot \operatorname{tg} \alpha . \quad (11.3)$$

**Аналитический способ:**

Энергию активации химической реакции можно вычислить по значениям констант скоростей при двух различных температурах по уравнению:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (11.4)$$

Уравнение для расчета энергии активации имеет вид:

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} \quad (11.5)$$

**Примеры решения задач**

**Пример.**

Для некоторой реакции получены следующие значения констант скоростей при различных температурах. Рассчитайте энергию активации реакции графическим и аналитическим методами.

t, °C	0	25	35	45
k, c <sup>-1</sup>	1,06·10 <sup>-5</sup>	3,19·10 <sup>-4</sup>	9,86·10 <sup>-4</sup>	2,92·10 <sup>-3</sup>

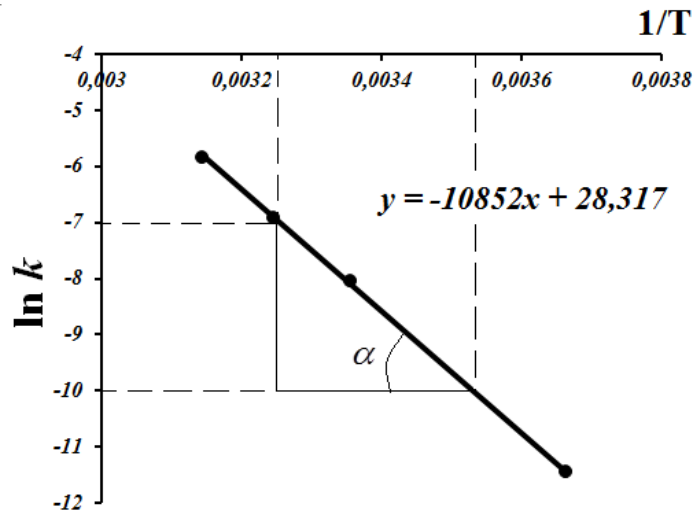
**Решение:**

**Графический способ:**

Для построения линейной зависимости рассчитаем ln k и 1/T:

t, °C	0	25	35	45
T, K	273	298	308	318
1/T, K <sup>-1</sup>	3,66·10 <sup>-3</sup>	3,36·10 <sup>-3</sup>	3,25·10 <sup>-3</sup>	3,14·10 <sup>-3</sup>
k, c <sup>-1</sup>	1,06·10 <sup>-5</sup>	3,19·10 <sup>-4</sup>	9,86·10 <sup>-4</sup>	2,92·10 <sup>-3</sup>
ln k	-11,46	-8,05	-6,92	-5,84

Строим график зависимости  $\ln k$  от  $1/T$ :



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-7 - (-10)}{0,00353 - 0,00325} = 10714$$

Рассчитанное значение тангенса угла наклона прямой практически совпадает с коэффициентом в уравнении прямой (Microsoft Office Excel).

Рассчитаем энергию активации по уравнению (11.3):

$$E_a = R \cdot \operatorname{tg} \alpha = 8,314 \cdot 10714 = 90223 \text{ Дж} = 90,2 \text{ кДж}.$$

#### Аналитический способ:

Рассчитаем энергию активации по уравнению (11.5):

$$E_{a1} = \frac{8,314 \cdot 273 \cdot 298 \cdot \ln \frac{3,19 \cdot 10^{-4}}{1,06 \cdot 10^{-5}}}{298 - 273} = 92104 \text{ Дж};$$

$$E_{a2} = \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 308 \cdot \ln \frac{9,86 \cdot 10^{-4}}{3,19 \cdot 10^{-4}}}{308 - 298} = 86112 \text{ Дж};$$

$$E_{a3} = \frac{8,314 \cdot 308 \cdot 318 \cdot \ln \frac{2,92 \cdot 10^{-3}}{9,86 \cdot 10^{-4}}}{318 - 308} = 88407 \text{ Дж}.$$

Рассчитаем среднее значение энергии активации:

$$\bar{E}_a = \frac{92104 + 86112 + 88407}{3} = 88874 \text{ Дж} = 88,8 \text{ кДж}.$$

Рассчитанные двумя способами значения энергии активации, практически, совпадают.

### Задачи для самостоятельного решения

Для некоторой реакции получены следующие значения констант скоростей при различных температурах. Рассчитайте энергию активации реакции графическим и аналитическим методами.

Задача					
1	t, °C	10	20	30	40
	k, c <sup>-1</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>	3,2·10 <sup>-4</sup>	9,9·10 <sup>-4</sup>	2,9·10 <sup>-3</sup>
2	t, °C	10	20	35	45
	k, c <sup>-1</sup>	5·10 <sup>-6</sup>	4·10 <sup>-5</sup>	4·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-3</sup>
3	t, °C	0	20	40	60
	k, c <sup>-1</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	3,5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-3</sup>
4	t, °C	0	15	30	60
	k, c <sup>-1</sup>	1,3·10 <sup>-4</sup>	9,1·10 <sup>-4</sup>	5,9·10 <sup>-3</sup>	3,8·10 <sup>-2</sup>
5	t, °C	0	5	10	15
	k, c <sup>-1</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	1,5·10 <sup>-4</sup>	2,3·10 <sup>-4</sup>	3,47·10 <sup>-4</sup>
6	t, °C	10	20	30	40
	k, c <sup>-1</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	2,97·10 <sup>-4</sup>	8,81·10 <sup>-4</sup>	2,61·10 <sup>-3</sup>
7	t, °C	0	20	40	60
	k, c <sup>-1</sup>	1,03·10 <sup>-4</sup>	9,27·10 <sup>-4</sup>	8,34·10 <sup>-3</sup>	7,5·10 <sup>-2</sup>
8	t, °C	15	45	60	70
	k, c <sup>-1</sup>	9·10 <sup>-5</sup>	1,9·10 <sup>-3</sup>	9,3·10 <sup>-3</sup>	1,9·10 <sup>-2</sup>
9	t, °C	15	25	35	50
	k, c <sup>-1</sup>	9·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-4</sup>	1,2·10 <sup>-3</sup>	9·10 <sup>-3</sup>
10	t, °C	10	20	30	40
	k, c <sup>-1</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>	4·10 <sup>-5</sup>	1,4·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>
11	t, °C	10	20	35	45
	k, c <sup>-1</sup>	1,09·10 <sup>-4</sup>	4·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	7·10 <sup>-3</sup>
12	t, °C	40	50	60	70
	k, c <sup>-1</sup>	9·10 <sup>-4</sup>	3,15·10 <sup>-3</sup>	1,1·10 <sup>-2</sup>	3,9·10 <sup>-2</sup>
13	t, °C	0	10	20	30
	k, c <sup>-1</sup>	1,3·10 <sup>-4</sup>	4,6·10 <sup>-4</sup>	1,6·10 <sup>-3</sup>	5,6·10 <sup>-3</sup>
14	t, °C	25	30	35	40
	k, c <sup>-1</sup>	2,5·10 <sup>-4</sup>	5,8·10 <sup>-4</sup>	1,33·10 <sup>-3</sup>	3,1·10 <sup>-3</sup>
15	t, °C	0	20	25	35
	k, c <sup>-1</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	1,4·10 <sup>-3</sup>	2,5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-2</sup>
16	t, °C	15	30	45	55
	k, c <sup>-1</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	3,8·10 <sup>-4</sup>	2,9·10 <sup>-3</sup>	1,02·10 <sup>-2</sup>

17	t, °C	0	15	30	45
	k, c <sup>-1</sup>	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
18	t, °C	60	70	80	90
	k, c <sup>-1</sup>	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	0,162
19	t, °C	15	25	35	45
	k, c <sup>-1</sup>	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$
20	t, °C	10	18	28	38
	k, c <sup>-1</sup>	$9 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
21	t, °C	30	45	55	65
	k, c <sup>-1</sup>	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-3}$	$2,96 \cdot 10^{-3}$
22	t, °C	0	15	25	35
	k, c <sup>-1</sup>	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
23	t, °C	60	75	80	90
	k, c <sup>-1</sup>	$5 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
24	t, °C	25	45	60	75
	k, c <sup>-1</sup>	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
25	t, °C	5	15	20	30
	k, c <sup>-1</sup>	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
26	t, °C	0	15	20	35
	k, c <sup>-1</sup>	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
27	t, °C	0	10	30	40
	k, c <sup>-1</sup>	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
28	t, °C	15	35	55	75
	k, c <sup>-1</sup>	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
29	t, °C	10	30	60	90
	k, c <sup>-1</sup>	$9 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
30	t, °C	30	40	50	60
	k, c <sup>-1</sup>	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$

## Практическое занятие 12. Применение уравнения

### Клаузиуса-Клапейрона процессам испарения и возгонки

**Цель:** Научиться рассчитывать процессы испарения и возгонки по уравнению Клаузиуса-Клапейрона

Для процессов испарения и возгонки уравнение Клаузиуса - Клапейрона имеет вид:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{исп(возг)}}{RT^2}, \quad (10.1)$$

где  $\Delta H_{исп(возг)}$  – теплота испарения (возгонки) вещества.

После интегрирования уравнения (10.1) в пределах от  $p_1$  до  $p_2$  и от  $T_1$  до  $T_2$  получаем:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{исп(возг)}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_{исп(возг)}}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right). \quad (10.2)$$

Полученное уравнение позволяет рассчитать теплоту испарения (возгонки) при двух разных температурах:

$$\Delta H_{исп(возг)} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1}. \quad (10.3)$$

#### Примеры решения задач

##### **Пример 10.1**

Определите давление, при котором вода закипит при  $98^\circ\text{C}$ .

##### **Решение:**

Кипение воды представляет собой фазовый переход:

*жидкость  $\rightarrow$  газ.*

Из справочных данных известно, что при  $100^\circ\text{C}$  давление насыщенного водяного пара равно 760 мм рт.ст, а молярная теплота испарения составляет 40644 Дж/моль.

$$\ln p_1 = \ln p_2 - \frac{\Delta H_{исп}}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) = \ln 760 - \frac{40644(373 - 371)}{8,314 \cdot 373 \cdot 371} = 6,562,$$

$$p_1 = \exp 6,562 = 707,7 \text{ мм рт.ст.}$$

При  $98^\circ\text{C}$  вода закипит при давлении, равном 707,7 мм рт.ст.



**Пример 10.2**

Давление пара бензола при 20°C и 30°C соответственно равно  $100 \cdot 10^2$  Па и  $157 \cdot 10^2$  Па. Рассчитайте удельную теплоту испарения бензола.

**Решение:**

$$\Delta H_{исп} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 293 \cdot 303 \ln \frac{157 \cdot 10^2}{100 \cdot 10^2}}{303 - 293} =$$
$$= 33294 \text{ Дж/моль} = 33,3 \text{ кДж/моль}$$

Удельная теплота испарения связана с молярной соотношением:

$$\frac{33294 \text{ Дж/моль}}{78 \text{ г/моль}} = 426,8 \text{ Дж/г}$$

Удельная теплота испарения бензола равна 426,8 Дж/г.

**Пример 10.3**

Температура кипения воды при давлении 532 мм рт.ст. составляет 91°C. Вычислите температуру кипения воды при 760 мм рт.ст. Удельная теплота испарения воды равна 2258 Дж/г.

**Решение:**

Из уравнения (10.2) выразим температуру:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}}{\Delta H_{(исп)}} = \frac{1}{364} - \frac{8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot \ln \frac{760}{532}}{2258 \text{ Дж/г} \cdot 18 \text{ г/моль}} = 0,0026 \text{ К}^{-1}$$
$$T_2 = \frac{1}{0,0026} = 373,1 \text{ К}$$

Температура кипения воды при 760 мм рт.ст. составляет 373,1 К или 100°C.

## Задачи для самостоятельного решения

### Задача 1.

Удельная теплота испарения амилового спирта  $C_5H_{11}OH$  при температуре кипения  $138^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па равна  $592$  Дж/г. Рассчитайте давление пара спирта при  $140^\circ\text{C}$ .

### Задача 2.

Теплота парообразования диэтиламина при температуре кипения  $58^\circ\text{C}$  и давлении  $760$  мм рт.ст. равна  $27844$  Дж/моль, определите под каким давлением будет кипеть диэтиламин при  $20^\circ\text{C}$ .

### Задача 3.

Давление пара хлороформа при  $30^\circ\text{C}$  и  $40^\circ\text{C}$  соответственно равно  $248$  мм рт.ст. и  $369$  мм рт.ст. Рассчитайте теплоту испарения хлороформа в этом температурном интервале

### Задача 4.

Температура кипения жидкого метанола при  $2,7 \cdot 10^4$  Па равна  $34,7^\circ\text{C}$ , а при давлении  $5,3 \cdot 10^4$  Па составляет  $49,9^\circ\text{C}$ . Вычислите температуру кипения метанола при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

### Задача 5.

При температуре  $34^\circ\text{C}$  под давлением  $1,013 \cdot 10^5$  Па удельная теплота испарения диэтилового эфира  $C_4H_{10}O$  составляет  $360,2$  Дж/г. Вычислите давление пара эфира при температуре  $36^\circ\text{C}$ .

### Задача 6.

Давление паров кристаллического ацетилена  $C_2H_2$  при  $132$  К составляет  $2,3 \cdot 10^4$  Па, а при  $153$  К равно  $3,7 \cdot 10^4$  Па. Рассчитайте молярную теплоту испарения ацетилена.

### Задача 7.

Вычислите температуру кипения хлорбензола при  $2,67 \cdot 10^4$  Па, если его температура кипения при  $1,013 \cdot 10^5$  Па равна  $405$  К, а при  $5,332 \cdot 10^4$  Па составляет  $382$  К.

### Задача 8.

Давление пара теллура при  $671^\circ\text{C}$  и  $578^\circ\text{C}$  соответственно составляет  $1,885 \cdot 10^3$  Па и  $4,46 \cdot 10^2$  Па. Рассчитайте среднее значение молярной теплоты испарения теллура в этом температурном интервале.

**Задача 9.**

Давление пара  $BCl_3$  при 283 К и 293 К соответственно составляет  $7,5 \cdot 10^4$  Па и  $1,08 \cdot 10^5$  Па. Какова молярная теплота испарения  $BCl_3$ ?

**Задача 10.**

Давление пара этанола при 70°C и 80°C соответственно равно  $7,21 \cdot 10^4$  Па и  $1,082 \cdot 10^5$  Па. Какова удельная теплота испарения спирта.

**Задача 11.**

Давление пара жидкого метана при 88 К и 98 К соответственно равно  $8,1 \cdot 10^3$  Па и  $26,6 \cdot 10^3$  Па. Рассчитайте молярную теплоту испарения метана.

**Задача 12.**

Температура кипения бутанола  $C_4H_9OH$  при  $1,013 \cdot 10^5$  Па составляет 117,8°C, удельная теплота испарения бутанола равна 591,2 Дж/г. Вычислите температуру кипения бутанола при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

**Задача 13.**

При температуре 34,6°C под давлением  $1,013 \cdot 10^5$  Па удельная теплота испарения диэтилового эфира  $C_4H_{10}O$  равна 360,2 Дж/г. Рассчитайте температуру кипения эфира при давлении  $9,86 \cdot 10^4$  Па.

**Задача 14.**

Давление пара этиламина при -22,9°C и -13,9°C соответственно равно  $1,48 \cdot 10^4$  Па и  $2,44 \cdot 10^4$  Па. Вычислите молярную теплоту испарения этиламина в этом температурном интервале.

**Задача 15.**

При температуре 70°C  $CCl_4$  закипит под давлением  $0,828 \cdot 10^5$  Па. Молярная теплота испарения четыреххлористого углерода равна 0,781 кДж/моль. Рассчитайте температуру кипения  $CCl_4$  при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

**Задача 16.**

Давление пара жидкого висмута при 470°C и 515°C соответственно равно  $315,8 \cdot 10^5$  Па и  $352,1 \cdot 10^5$  Па. Рассчитайте среднее значение молярной теплоты испарения висмута в этом температурном интервале.

**Задача 17.**

Вычислите давление насыщенного пара хлороформа при 60°C, если температура его кипения при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па равна 75°C, теплота парообразования равна 30,836 кДж/моль.

**Задача 18.**

Рассчитайте температуру кипения этилового эфира при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па, если давление его паров при  $30^\circ\text{C}$  равно  $0,846 \cdot 10^5$  Па. Молярная теплота испарения эфира составляет 28367,52 Дж/моль.

**Задача 19.**

Давление насыщенного пара алюминия при 2093 К и 2237 К соответственно равно 29,8 мм рт.ст и 100,6 мм рт.ст. Вычислите среднее значение молярной теплоты испарения алюминия в этом температурном интервале.

**Задача 20.**

Давление пара хлороформа при  $50^\circ\text{C}$  равно  $0,713 \cdot 10^5$  Па, теплота испарения хлороформа 30836 Дж/моль. Рассчитайте температуру кипения хлороформа при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

**Задача 21.**

Давление насыщенного пара алюминия при 1734 и 1974 К соответственно равно 0,67 и 10,0 мм рт.ст. Рассчитайте среднее значение молярной теплоты испарения в этом температурном интервале.

**Задача 22.**

Молярная теплота испарения жидкого висмута при температуре кипения  $575^\circ\text{C}$  и давлении  $492 \cdot 10^5$  Па равна 120,873 кДж/моль. Рассчитайте температуру кипения жидкого висмута при давлении  $204 \cdot 10^4$  Па.

**Задача 23.**

Теплота испарения диэтилового эфира  $C_4H_{10}O$  при температуре кипения  $30^\circ\text{C}$  и давлении 634,8 мм рт.ст. равна 28,67 Дж/моль. Вычислите, при каком давлении будет кипеть эфир при  $20^\circ\text{C}$ .

**Задача 24.**

Молярная теплота испарения воды равна 40644 Дж/моль. Вычислите, при каком давлении вода закипит при  $95^\circ\text{C}$ .

**Задача 25.**

Давление пара диэтилового эфира  $C_4H_{10}O$  при  $20^\circ\text{C}$  составляет  $577 \cdot 10^2$  Па, а при  $30^\circ\text{C}$  равно  $846 \cdot 10^2$  Па. Рассчитайте удельную теплоту испарения эфира.

### Практическое занятие 13. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

**Цель:** Изучить диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Пример выполнения задания

На диаграмме состояния системы Pt – Sb:

1. Указать смысл всех полей, линий и характерных точек.
2. Рассчитать формулы химических соединений.
3. Рассмотреть процесс охлаждения расплава, заданного точками  $M_1$  и  $M_2$  (определить, что происходит в данной точке, определить число фаз и число степеней свободы в точке). Результаты представить в виде таблицы.
4. Построить кривые охлаждения из точек  $M_1$  и  $M_2$ .
5. Определить соотношение фаз по правилу рычага при температуре  $800^\circ\text{C}$  и 80 масс.% Sb.
6. При  $800^\circ\text{C}$  и 80 масс.% Sb рассчитать массы равновесных фаз, полученных из 500 г первоначального состава.

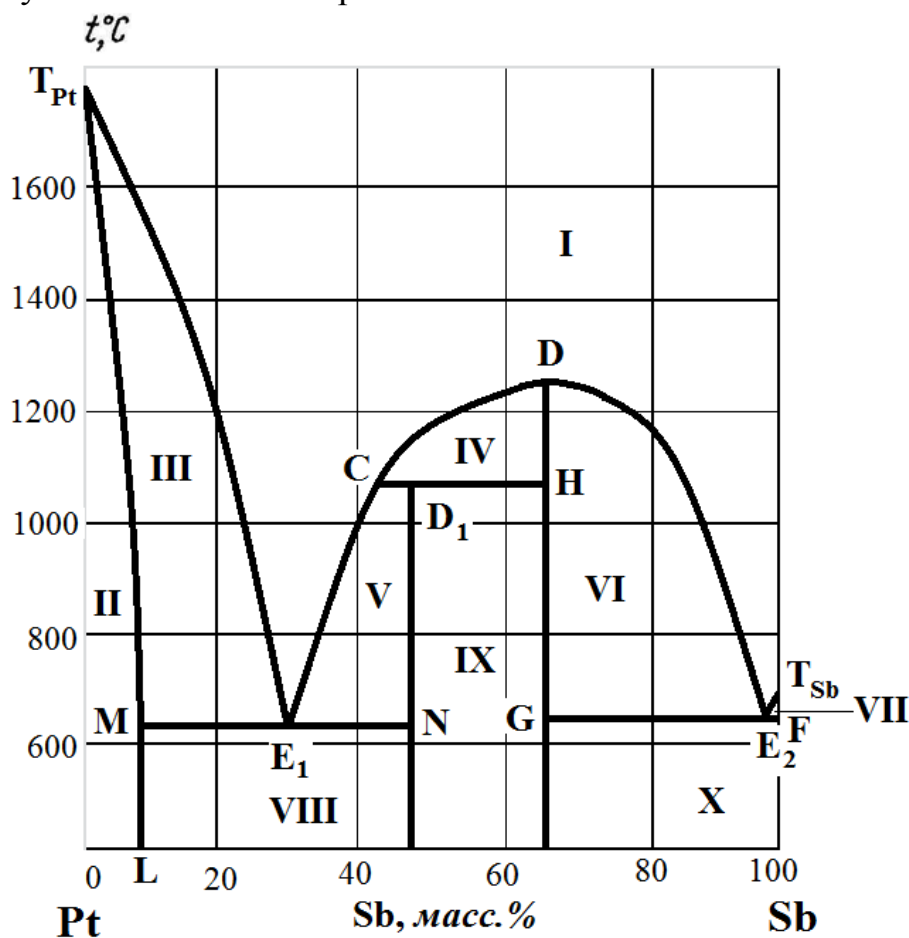


Рис.1. Диаграмма состояния системы Pt – Sb.

**Решение:**

Компоненты диаграммы **Pt – Sb** образуют между собой два химических (интерметаллических) соединения: устойчивое (конгруентно плавящееся) химическое соединение **D**; неустойчивое (инконгруентно плавящееся) химическое соединение **D<sub>1</sub>** и твердый раствор **α** сурьмы в платине.

<b>Значение полей</b>	
<b>I</b>	расплав
<b>II</b>	кристаллы твердого раствора <b>α</b>
<b>III</b>	расплав и кристаллы твердого раствора <b>α</b>
<b>IV</b>	расплав и кристаллы устойчивого химического соединения <b>D</b>
<b>V</b>	расплав и кристаллы неустойчивого химического соединения <b>D<sub>1</sub></b>
<b>VI</b>	расплав и кристаллы устойчивого химического соединения <b>D</b>
<b>VII</b>	расплав и кристаллы сурьмы
<b>VIII</b>	механическая смесь кристаллов твердого раствора <b>α</b> и неустойчивого химического соединения <b>D<sub>1</sub></b>
<b>IX</b>	механическая смесь кристаллов неустойчивого химического соединения <b>D<sub>1</sub></b> и кристаллов устойчивого химического соединения <b>D</b>
<b>X</b>	механическая смесь кристаллов устойчивого химического соединения <b>D</b> и сурьмы
<b>Значение линий</b>	
<b>T<sub>Pt</sub>E<sub>1</sub>C</b> <b>DE<sub>2</sub>T<sub>Sb</sub></b>	линия ликвидуса (состав расплава)
<b>T<sub>Pt</sub>E<sub>1</sub></b>	линия ликвидуса (состав расплава, равновесного с кристаллами твердого раствора <b>α</b> )
<b>E<sub>1</sub>C</b>	линия ликвидуса (состав расплава, равновесного с кристаллами неустойчивого химического соединения <b>D<sub>1</sub></b> )
<b>CD</b>	линия ликвидуса (состав расплава, равновесного с кристаллами устойчивого химического соединения <b>D</b> )
<b>DE<sub>2</sub></b>	линия ликвидуса (состав расплава, равновесного с кристаллами устойчивого химического соединения <b>D</b> )

$E_2T_{Sb}$	линия ликвидуса (состав расплава, равновесного с кристаллами сурьмы)
$T_{Pt}ME_1N$ $D_1HGE_2F$	линия солидуса (состав твердой фазы)
$T_{Pt}M$	линия солидуса (состав твердого раствора $\alpha$ , равновесного с расплавом)
$ME_1N$	линия эвтектики (в равновесии три фазы: расплав, кристаллы твердого раствора $\alpha$ , кристаллы неустойчивого химического соединения $D_1$ )
$CD_1H$	линия перитектики (в равновесии три фазы: расплав, кристаллы неустойчивого химического соединения $D_1$ , кристаллы устойчивого химического соединения $D$ )
$GE_2F$	линия эвтектики (в равновесии три фазы: расплав, кристаллы устойчивого химического соединения $D$ , кристаллы сурьмы)
$ML$	линия расслоения (состав твердого раствора $\alpha$ , определяет предельную растворимость сурьмы в платине)
<b>Значение точек</b>	
$T_{Pt}$	температура плавления платины
$T_{Sb}$	температура плавления сурьмы
$E_1$	точка эвтектики (в равновесии три фазы: расплав, кристаллы твердого раствора $\alpha$ , кристаллы неустойчивого химического соединения $D_1$ )
$E_2$	точка эвтектики (в равновесии три фазы: расплав, кристаллы устойчивого химического соединения $D$ , кристаллы сурьмы)
$C$	точка перитектики (в равновесии три фазы: расплав, кристаллы неустойчивого химического соединения $D_1$ , кристаллы устойчивого химического соединения $D$ )
$D_1$	температура плавления неустойчивого химического соединения $D_1$
$D$	температура плавления устойчивого химического соединения $D$
$M$	состав твердого раствора $\alpha$ в точке эвтектики $E_1$

**2. Рассчитаем состав химических соединений.**

$$M(\text{Pt}) = 195 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Sb}) = 121 \text{ г/моль}.$$

1) Неустойчивое химическое соединение  $D_1$ .

По диаграмме определяем соотношение масс компонентов:  $\frac{m_{\text{Pt}}}{m_{\text{Sb}}} = \frac{53}{47}$ .

Рассчитываем формулу химического соединения:

$$\frac{n_{\text{Pt}}}{n_{\text{Sb}}} = \frac{m_{\text{Pt}} / M_{\text{Pt}}}{m_{\text{Sb}} / M_{\text{Sb}}} = \frac{53/195}{47/121} = \frac{0,27}{0,39} \approx \frac{2}{3}$$

Следовательно, формула неустойчивого химического соединения  $\text{Pt}_2\text{Sb}_3$ .

2) Устойчивое химическое соединение  $D$ .

По диаграмме определяем соотношение масс компонентов:  $\frac{m_{\text{Pt}}}{m_{\text{Sb}}} = \frac{35}{65}$ . Рассчитываем формулу химического соединения:

$$\frac{n_{\text{Pt}}}{n_{\text{Sb}}} = \frac{m_{\text{Pt}} / M_{\text{Pt}}}{m_{\text{Sb}} / M_{\text{Sb}}} = \frac{35/195}{65/121} = \frac{0,18}{0,54} \approx \frac{1}{3}$$

Следовательно, формула устойчивого химического соединения  $\text{PtSb}_3$ .

**3. Рассмотрим процесс охлаждения расплава заданного состава.**

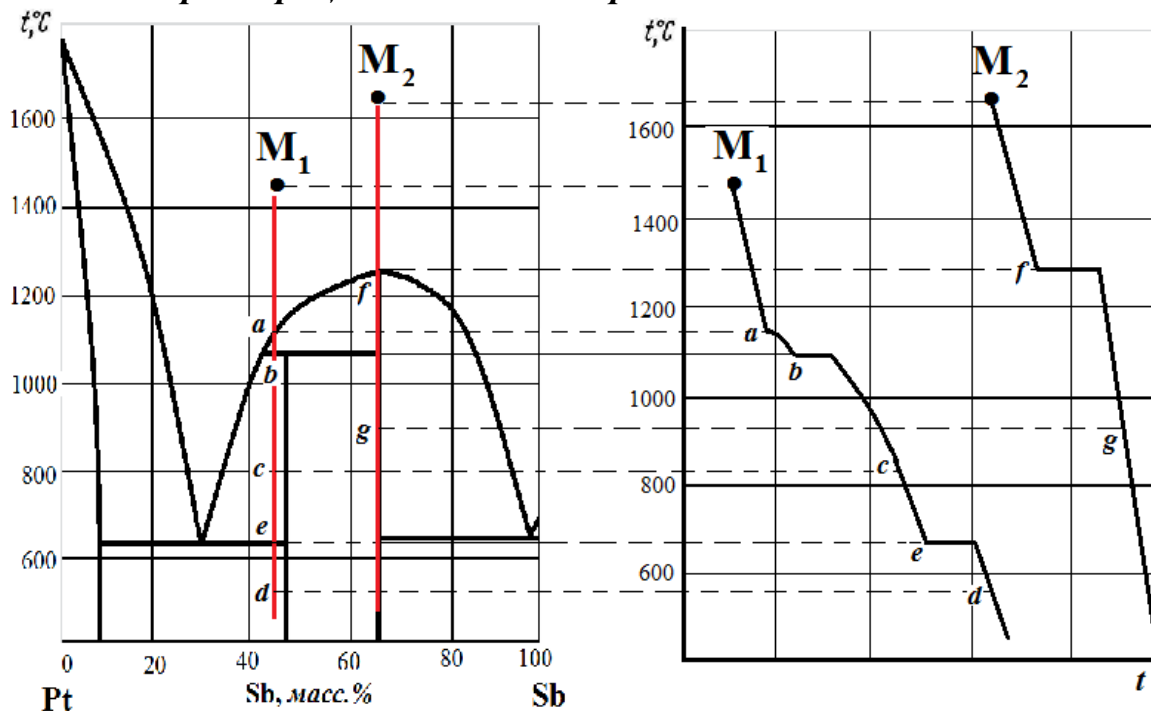




Таблица 1

Результат рассмотрения процесса охлаждения расплава из точки  $M_1$

Точка	Что происходит	Ф	С	Что означает число степеней свободы
$M_1$	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
$a$	Появляются первые кристаллы устойчивого химического соединения $D$	2	1	Каждой температуре соответствует определенный состав расплава
$b$	Начинается кристаллизация неустойчивого химического соединения $D_1$ , ранее выпавшие кристаллы $D$ растворяются, на кривой охлаждения горизонтальный участок	3	0	Система инвариантна
$c$	Продолжается кристаллизация неустойчивого химического соединения $D_1$ из расплава	2	1	Каждой температуре соответствует определенный состав расплава
$e$	Одновременно кристаллизуются твердый раствор $\alpha$ и неустойчивое химическое соединение $D_1$ , на кривой охлаждения горизонтальный участок	3	0	Система инвариантна
$d$	Охлаждение механической смеси твердого раствора $\alpha$ и неустойчивого химического соединения $D_1$	2	1	Каждой температуре соответствует определенный состав твердого раствора

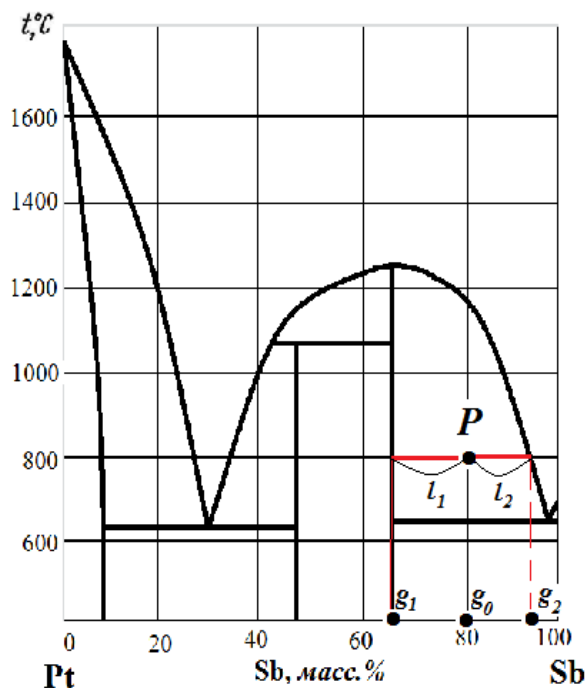
Точка  $M_2$  отвечает составу устойчивого (конгруэнтно плавящегося) химического соединения  $D$ .

Таблица 2

Результат рассмотрения процесса охлаждения расплава из точки  $M_2$

Точка	Что происходит	Ф	С	Что означает число степеней свободы
$M_2$	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
$f$	Появляются первые кристаллы устойчивого химического соединения $D$ , на кривой охлаждения горизонтальный участок	2	0	Система инвариантна
$g$	Охлаждаются кристаллы устойчивого химического соединения $D$	1	1	Можно менять только температуру

**4. Определение соотношения масс твердой и жидкой фаз по правилу рычага.**



На диаграмме состояния поставим точку  $P$ , соответствующую температуре  $800^{\circ}\text{C}$  и 80 масс.% Sb. В точке  $P$  в равновесии находятся кристаллы устойчивого химического соединения  $D$  и расплав. Определим соотношение между фазами по правилу рычага:

$$\frac{m_D}{m_{\text{расплава}}} = \frac{g_2 - g_0}{g_0 - g_1} = \frac{l_2}{l_1} = \frac{93 - 80}{80 - 65} = \frac{13}{15}$$

Из условия задачи следует, что  $m_D + m_{\text{расплава}} = 500 \text{ г}$ .

Решаем совместно систему двух уравнений:

$$m_D = 500 - m_p$$

$$\frac{500 - m_p}{m_p} = \frac{13}{15};$$

$$15 \cdot (500 - m_p) = 13 \cdot m_p$$

$$6500 - 15 \cdot m_p = 13 \cdot m_p$$

$$6500 = 28 \cdot m_p$$

$$m_{\text{расплава}} = 232 \text{ г}$$

$$m_D = 500 - 232 = 267 \text{ г}$$

Таким образом, из 500 г первоначального состава масса расплава составит 232 г, а масса кристаллов химического соединения  $D$  267 г.

## Задачи для самостоятельного решения

На приведенной диаграмме состояния системы (номер рисунка на диаграмме соответствует номеру Задачаа):

1. Указать смысл всех полей, линий и характерных точек.
2. Рассчитать формулы химических соединений.
3. Рассмотреть процесс охлаждения расплава, заданного точками  $M_1$  и  $M_2$  (определить, что происходит в данной точке, определить число фаз и число степеней свободы в точке). Результаты представить в виде таблицы.
4. Построить кривые охлаждения из точек  $M_1$  и  $M_2$ .
5. Определить соотношение фаз по правилу рычага при заданных температуре и составе системы.
6. При заданных температуре и составе системы рассчитать массы равновесных фаз, полученных из 500 г первоначального состава.

№ рисунка	Система	Температура, °С	Состав
1	Li – Sn	400	60 мол.% Sn
2	Bi – Te	400	40 масс.% Te
3	Mg – Pb	800	30 масс.% Pb
4	Mg – Ca	600	40 масс.% Ca
5	CaF <sub>2</sub> – CaCl <sub>2</sub>	1000	30 мол.% CaF <sub>2</sub>
6	CuCl – CaCl <sub>2</sub>	700	80 мол.% CaCl <sub>2</sub>
7	Na – K	0	90 мол.% K
8	Au – Pb	600	20 мол.% Pb
9	KBr – CuBr	400	30 мол.% CuBr <sub>2</sub>
10	Cu – As	800	10 масс.% As
11	Cu – Mg	600	90 масс.% Mg
12	K – Sb	600	20 мол.% Sb
13	SiO <sub>2</sub> – Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	20 мол.% SiO <sub>2</sub>
14	NaF – AlF <sub>3</sub>	900	30 мол.% AlF <sub>3</sub>
15	MgSO <sub>4</sub> – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1000	90 масс.%
16	Li – Sn	400	60 масс.% Sn
17	Fe – P.	1200	20 масс.% P
18	Hg – Cd	200	60 масс.% Cd
19	Fe – Sb	800	60 масс.% Sb
20	Mg – Pb	500	40 масс.% Pb
21	Fe – Zr	1600	60 масс.% Zr
22	CaO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1800	80 масс.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
23	Mg – Zn	500	20 масс.% Zn
24	PbO – SiO <sub>2</sub>	750	20 масс.% SiO <sub>2</sub>
25	SiO <sub>2</sub> – MgO	2000	80 масс.% MgO
26	SiO <sub>2</sub> – CaO	1800	20 масс.% CaO
27	SrO – SiO <sub>2</sub>	1300	80 масс.% SiO <sub>2</sub>
28	Mg – Pr	600	80 масс.% Pr
29	MnO – SiO <sub>2</sub> .	1600	80 масс.% SiO <sub>2</sub>
30	Na – Tl	100	70 масс.% Tl

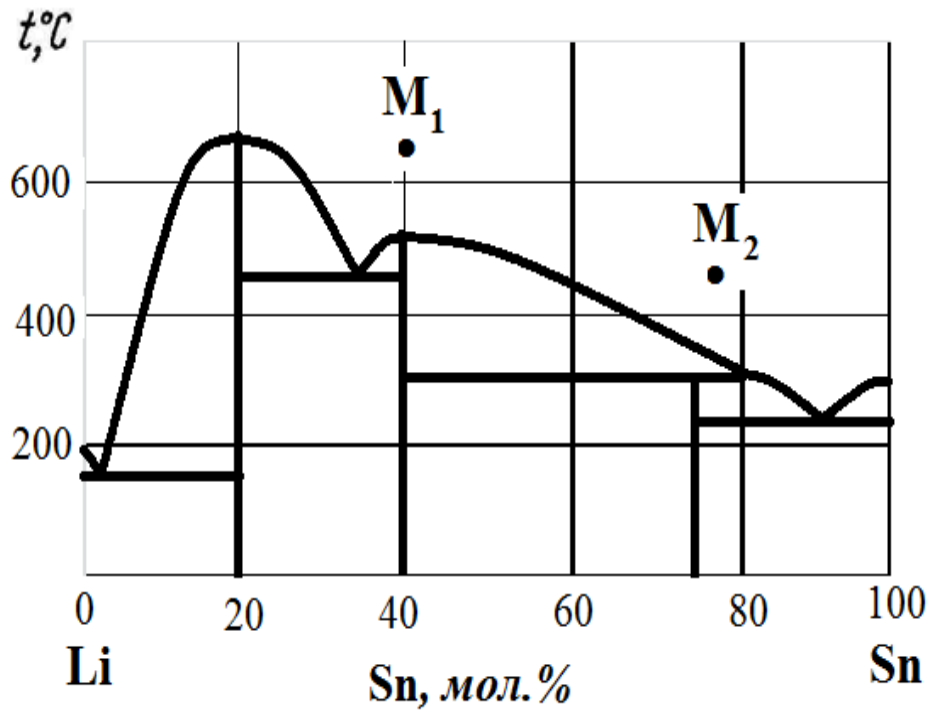


Рис.1. Диаграмма состояния Li – Sn.

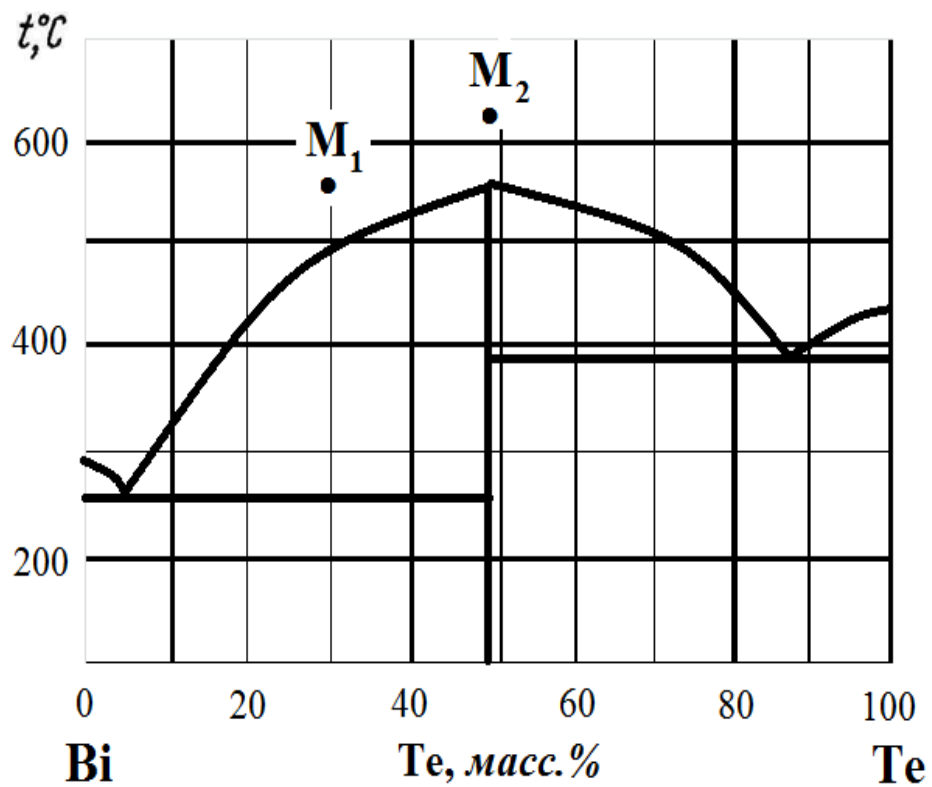


Рис.2. Диаграмма состояния Bi – Te.

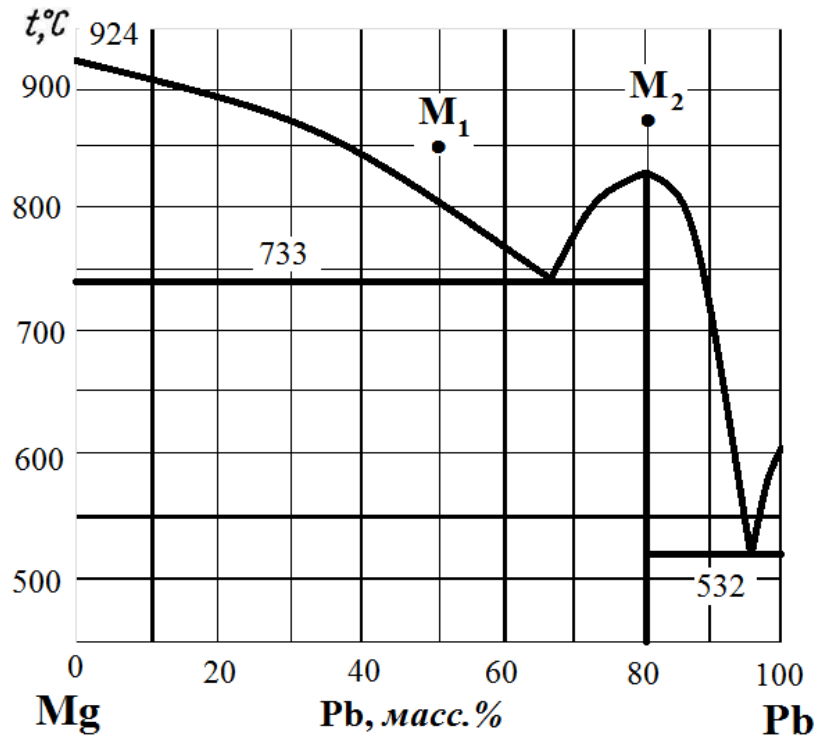


Рис. 3. Диаграмма состояния Mg – Pb

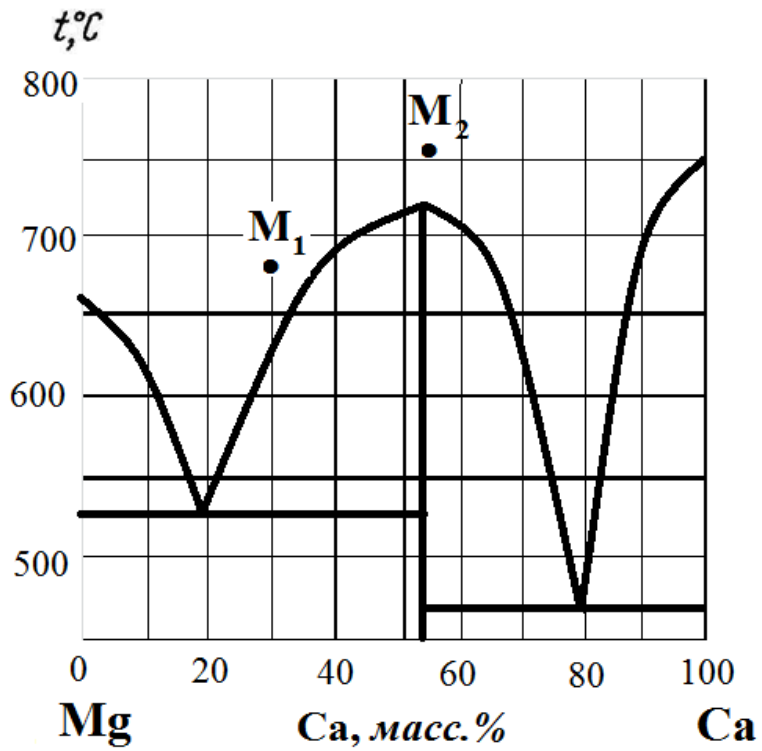


Рис.4. Диаграмма состояния Mg – Ca

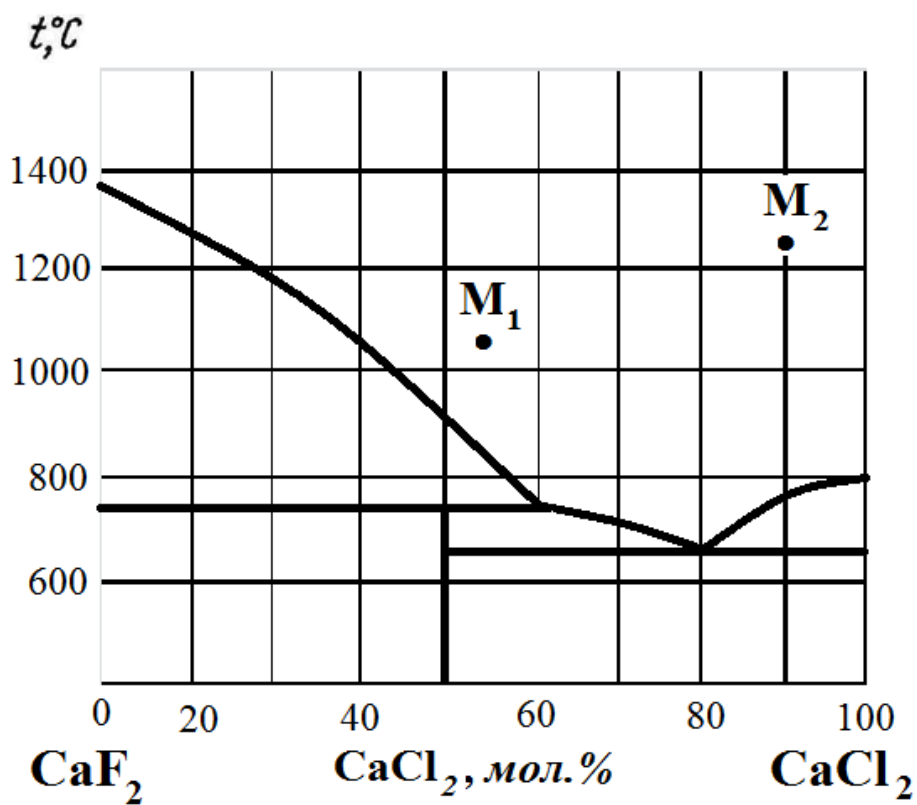


Рис.5. Диаграмма состояния  $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$ .

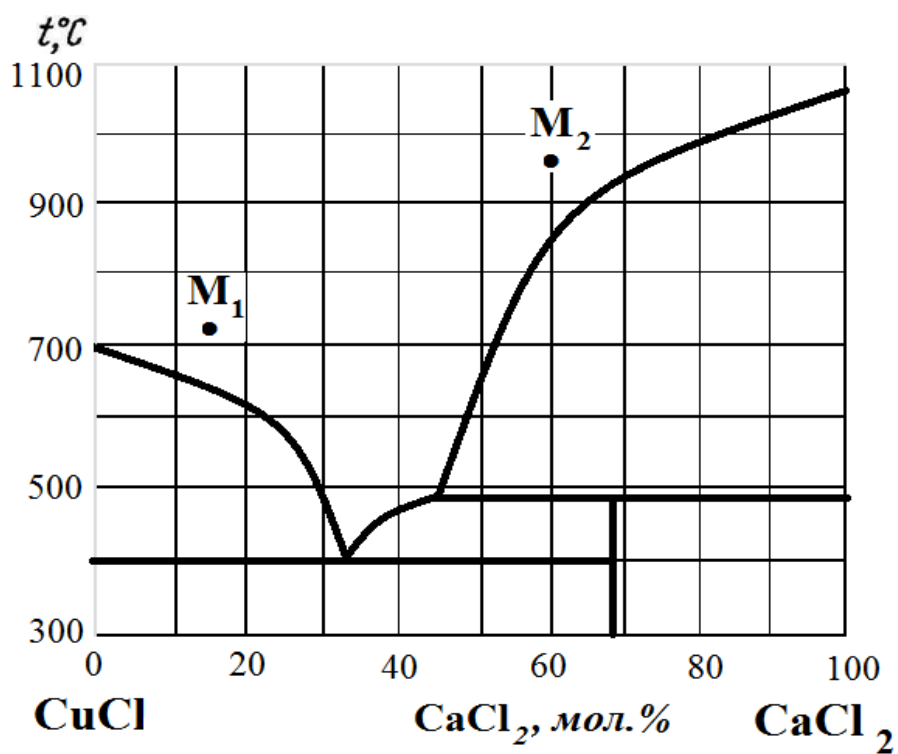


Рис.6. Диаграмма состояния  $\text{CuCl} - \text{CaCl}_2$

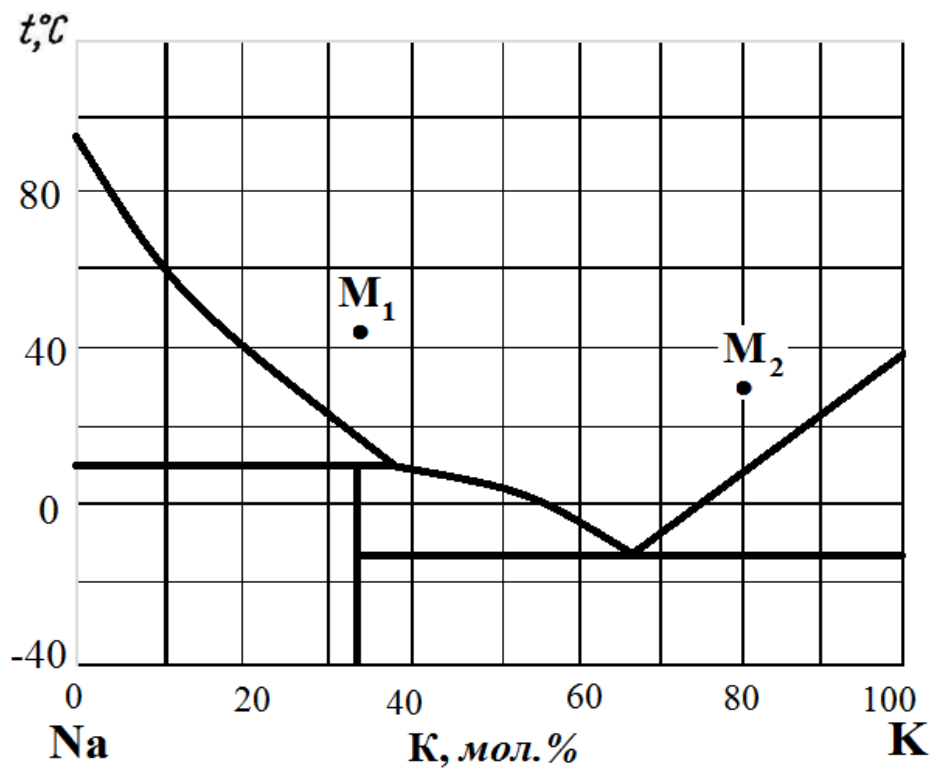


Рис.7. Диаграмма состояния Na – K.

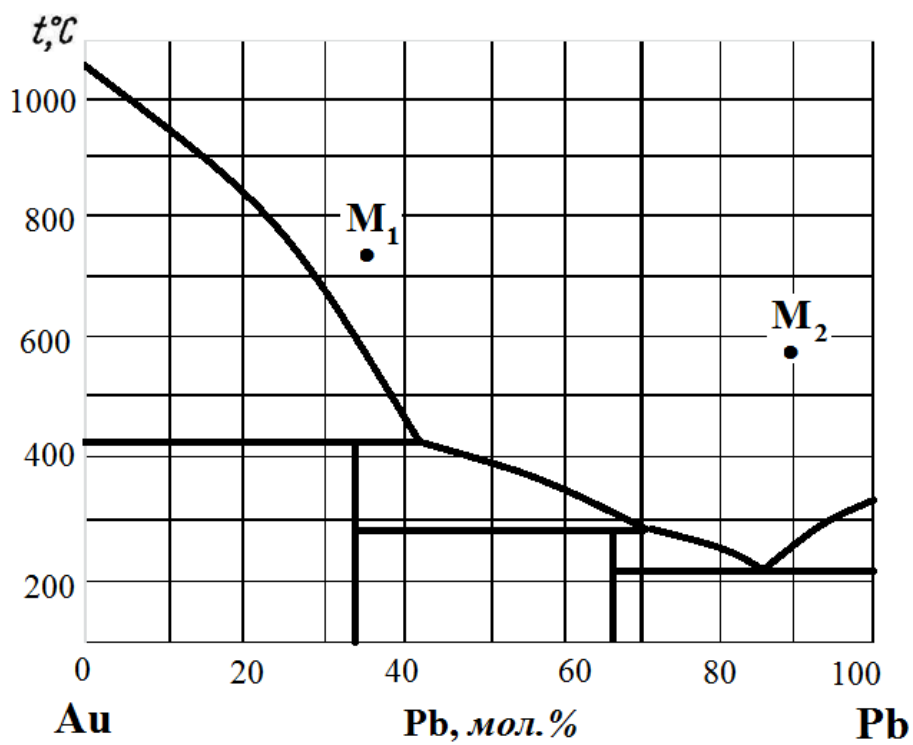


Рис.8. Диаграмма состояния Au – Pb.



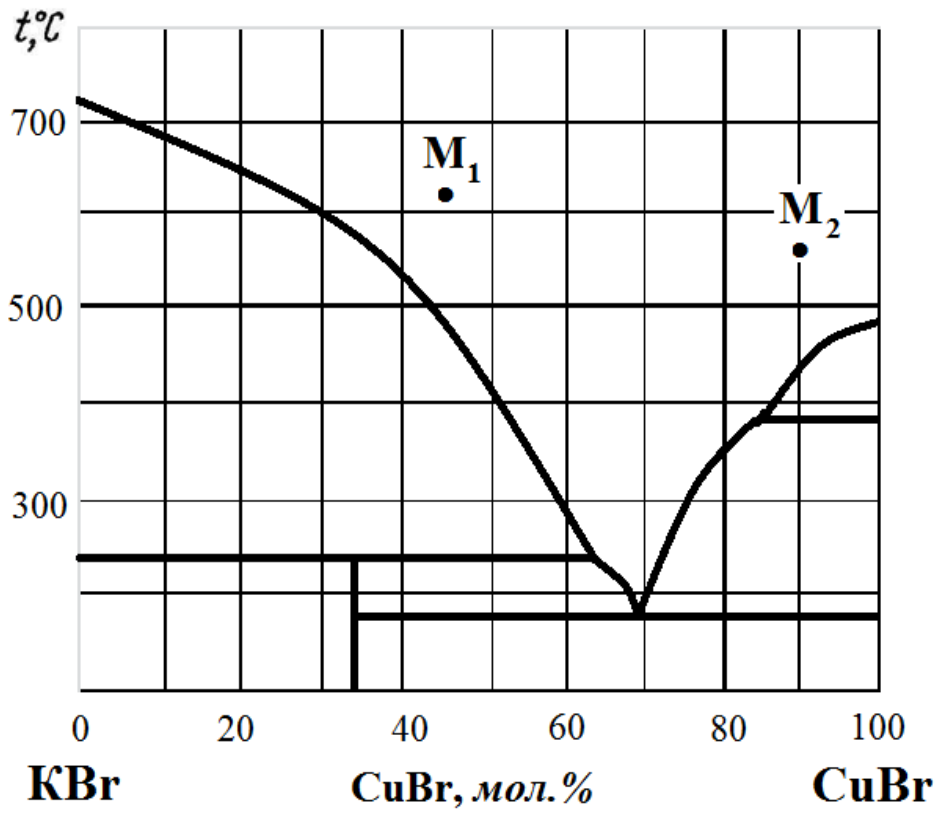


Рис.9. Диаграмма состояния KBr – CuBr.

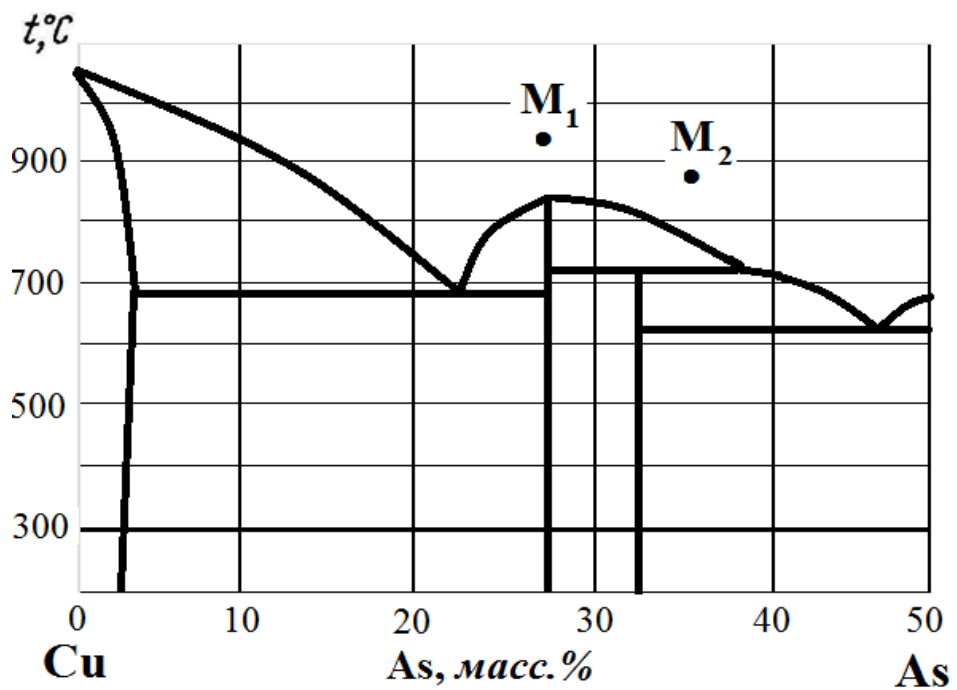


Рис.10. Диаграмма состояния Cu – As.

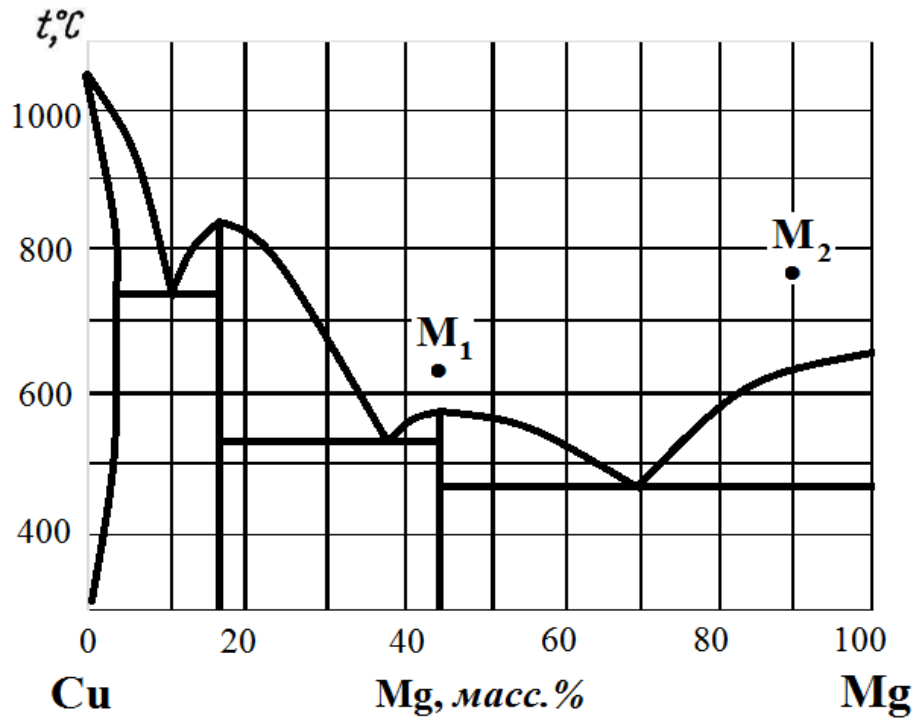


Рис.11. Диаграмма состояния Cu – Mg.

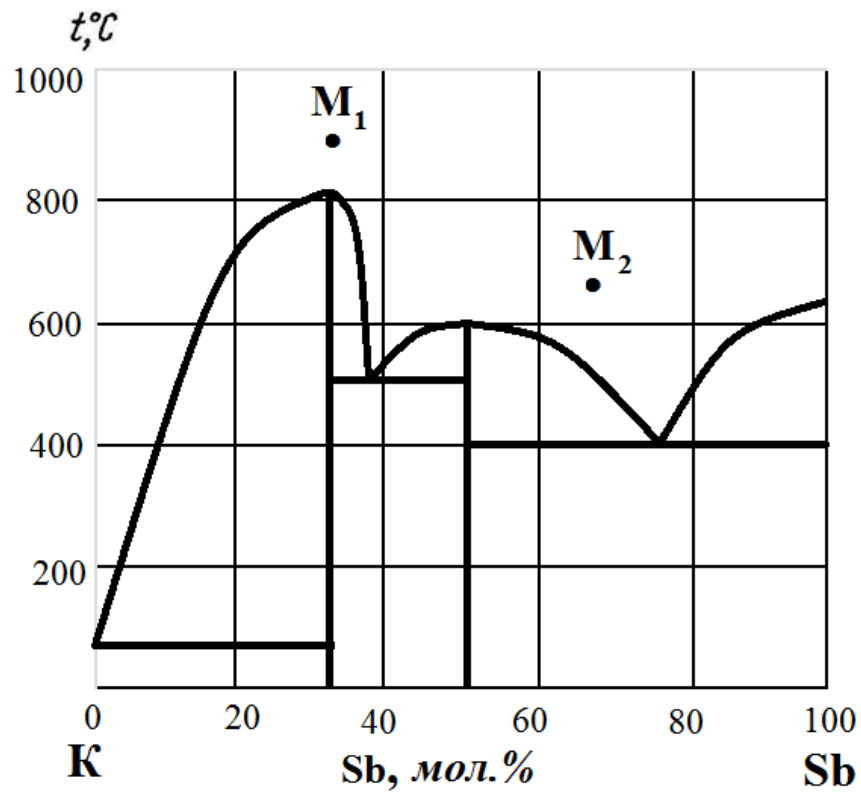


Рис.12. Диаграмма состояния K – Sb.

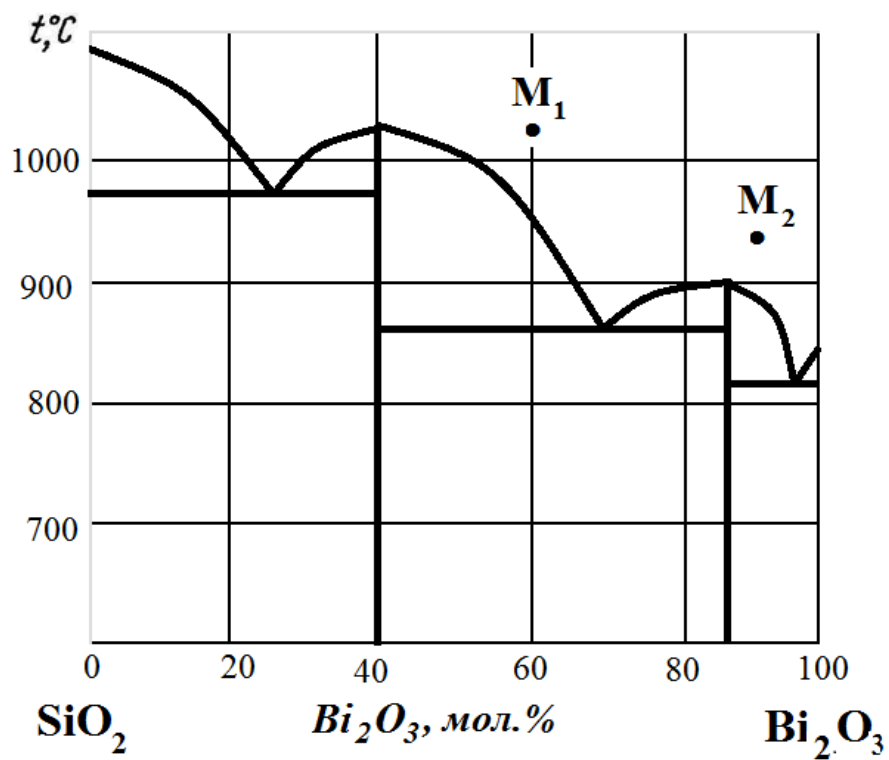


Рис.13. Диаграмма состояния  $\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

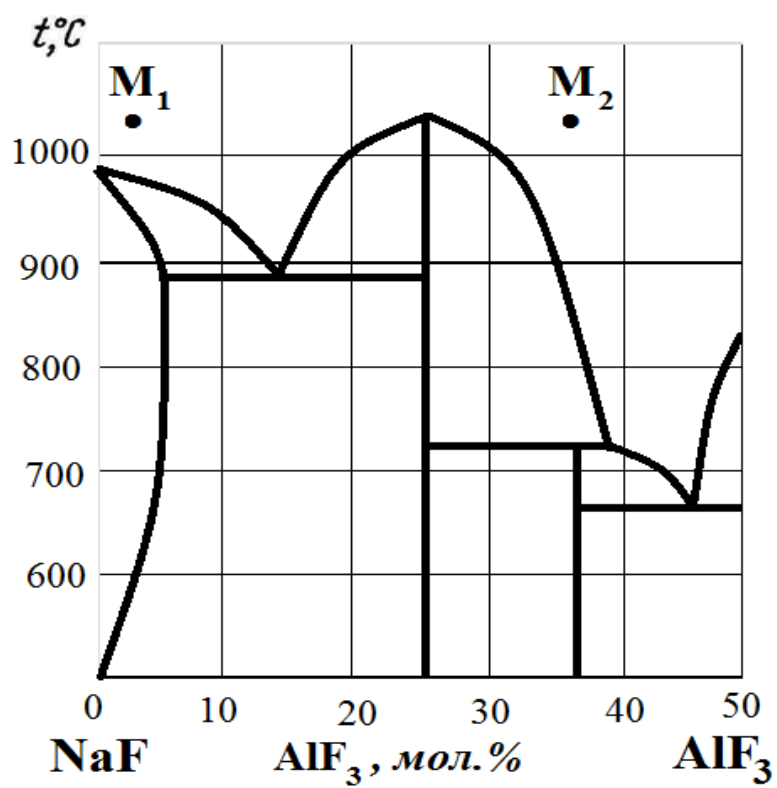


Рис.14. Диаграмма состояния  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ .

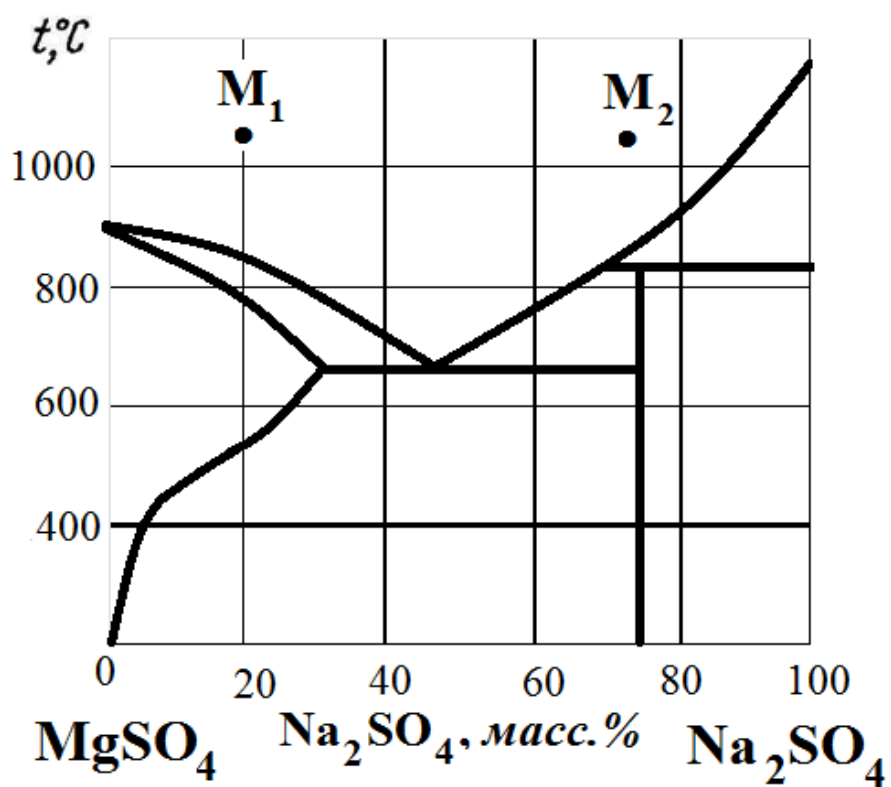


Рис.15. Диаграмма состояния  $\text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

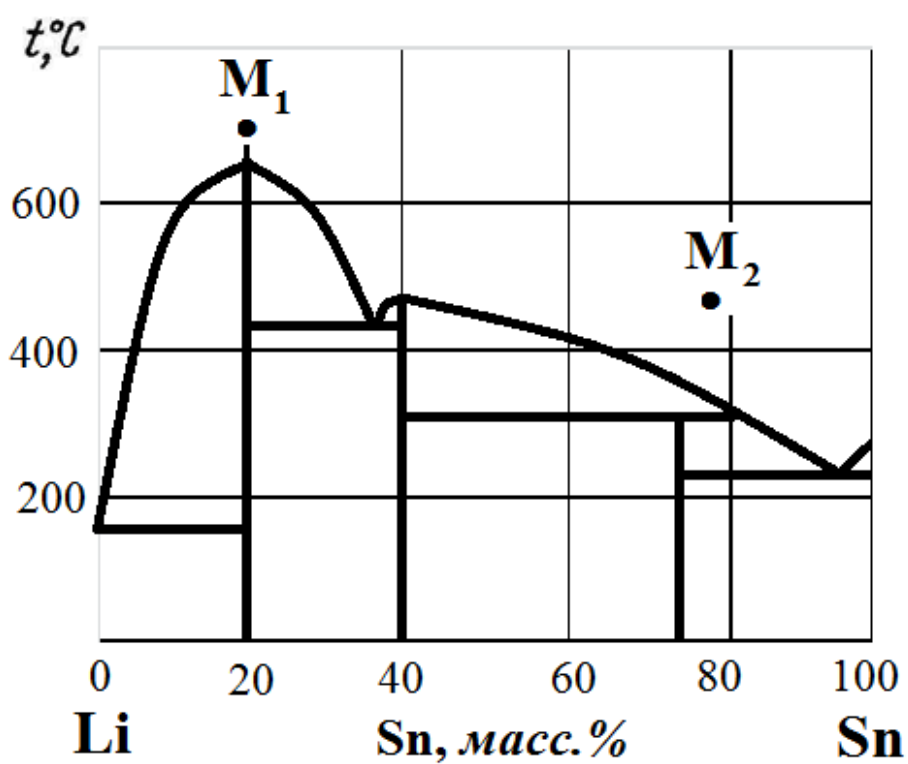


Рис.16. Диаграмма состояния  $\text{Li} - \text{Sn}$ .

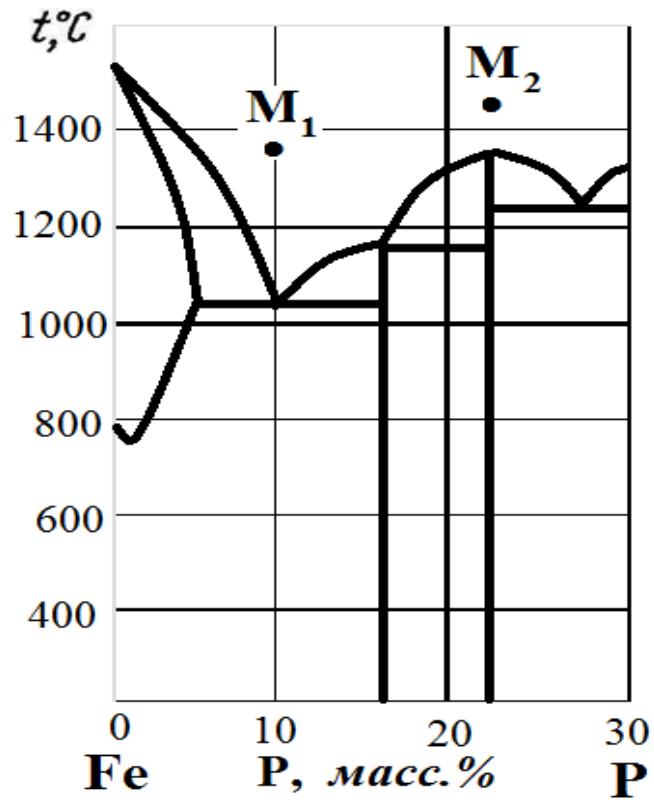


Рис.17. Диаграмма состояния Fe – P.

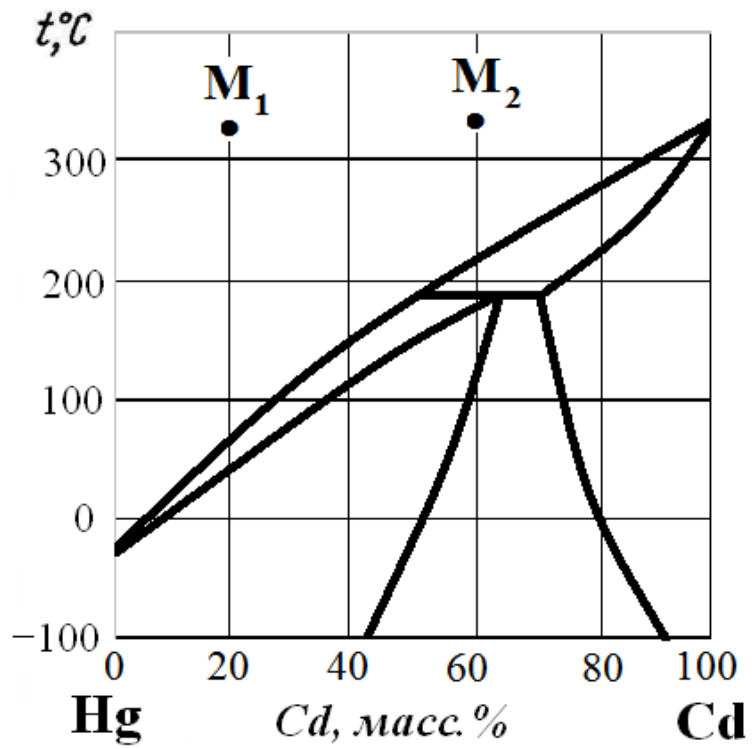


Рис.18. Диаграмма состояния Hg – Cd.

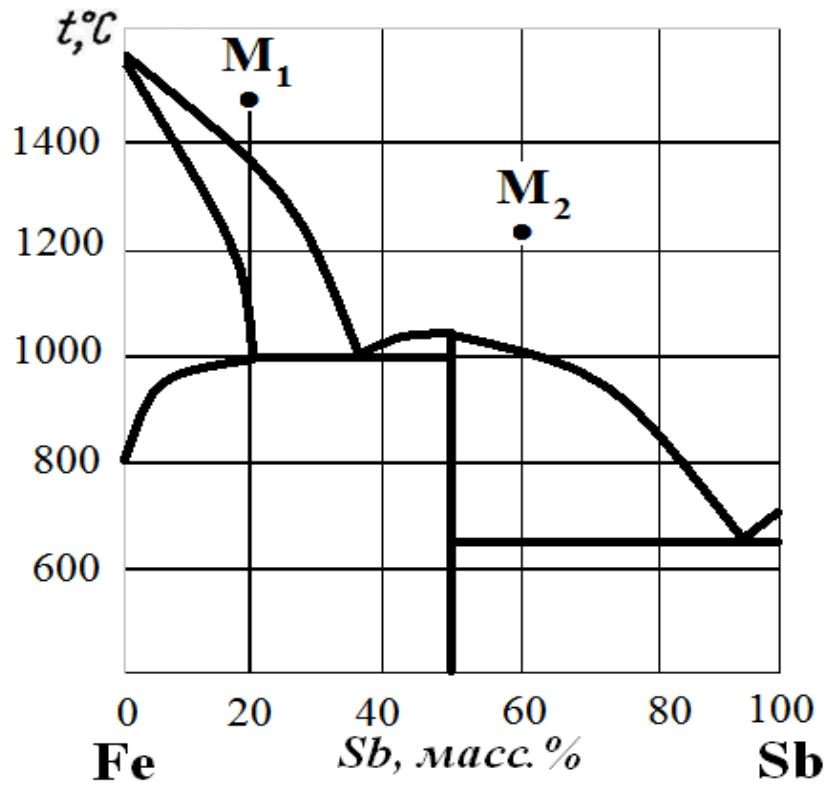


Рис.19. Диаграмма состояния Fe – Sb.

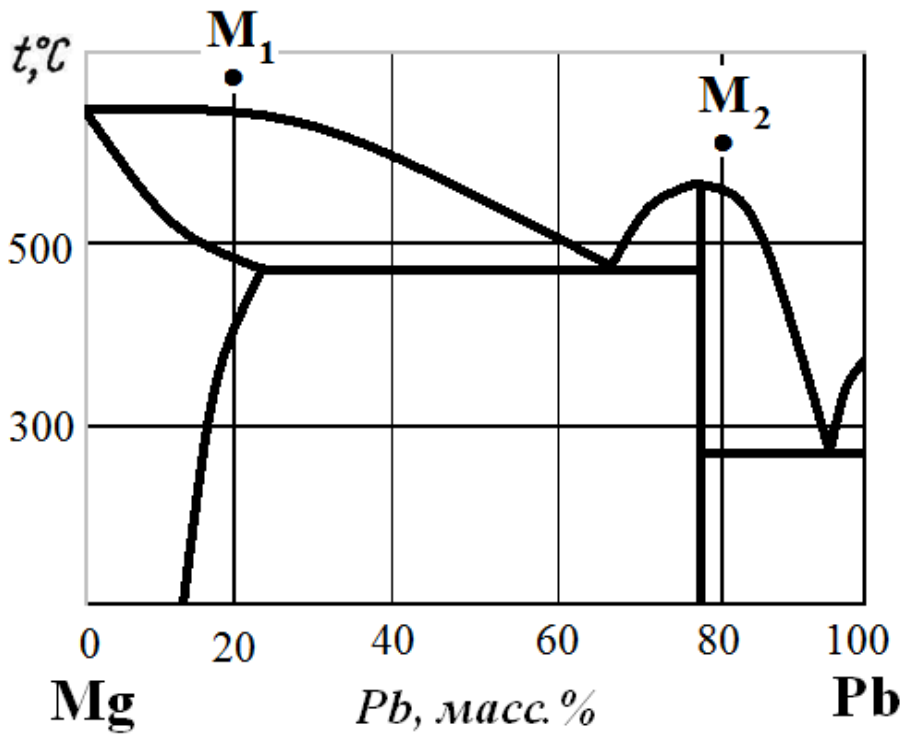


Рис.20. Диаграмма состояния Mg – Pb.

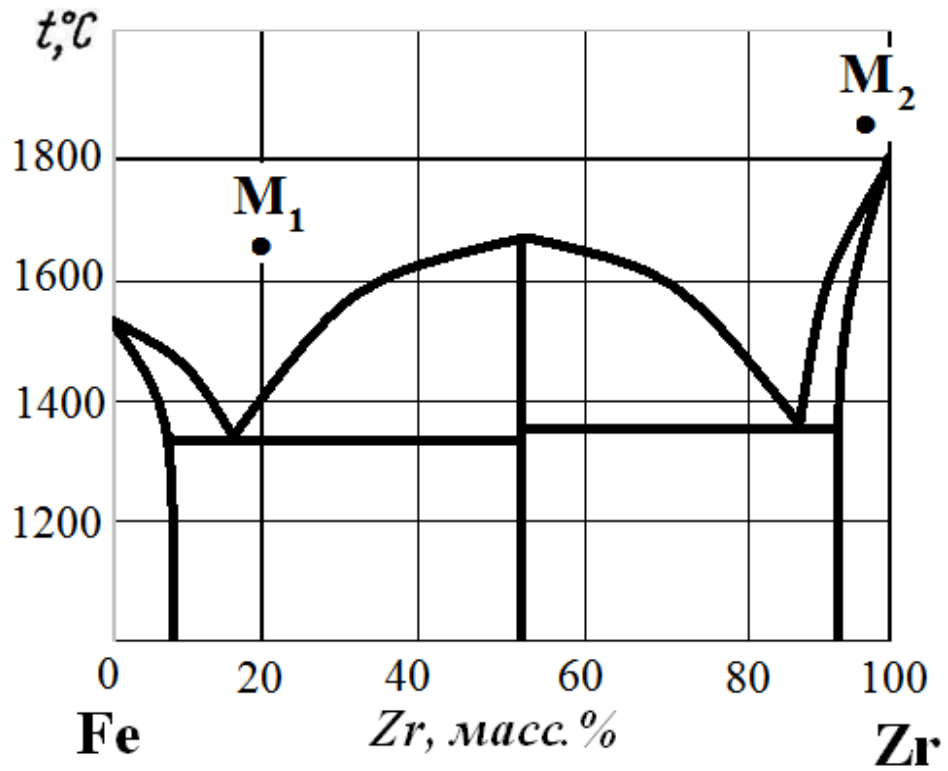


Рис.21. Диаграмма состояния Fe – Zr.

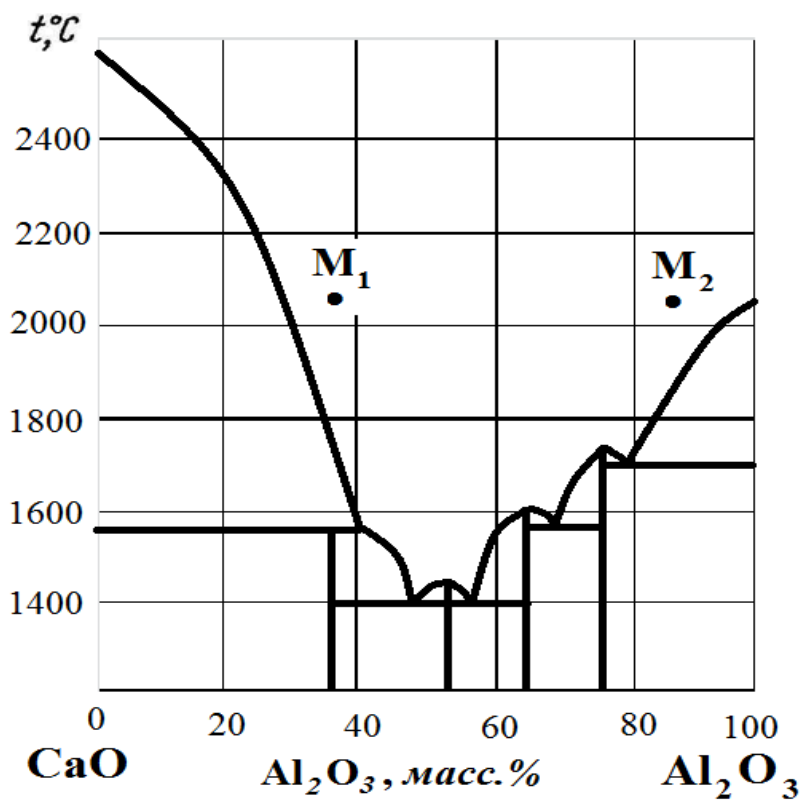


Рис.22. Диаграмма состояния CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

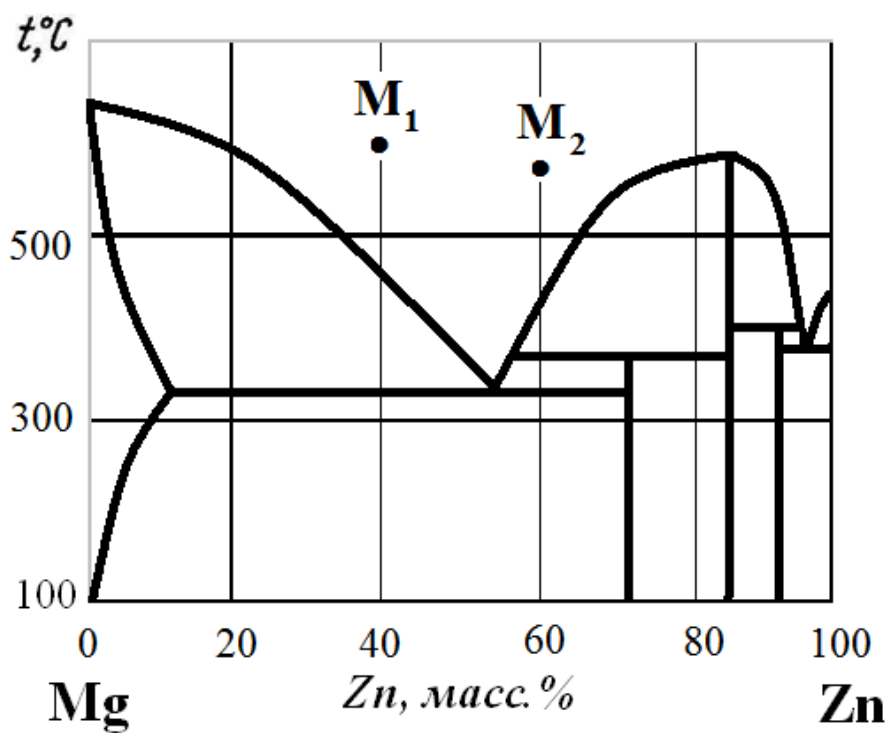


Рис.23. Диаграмма состояния Mg – Zn.

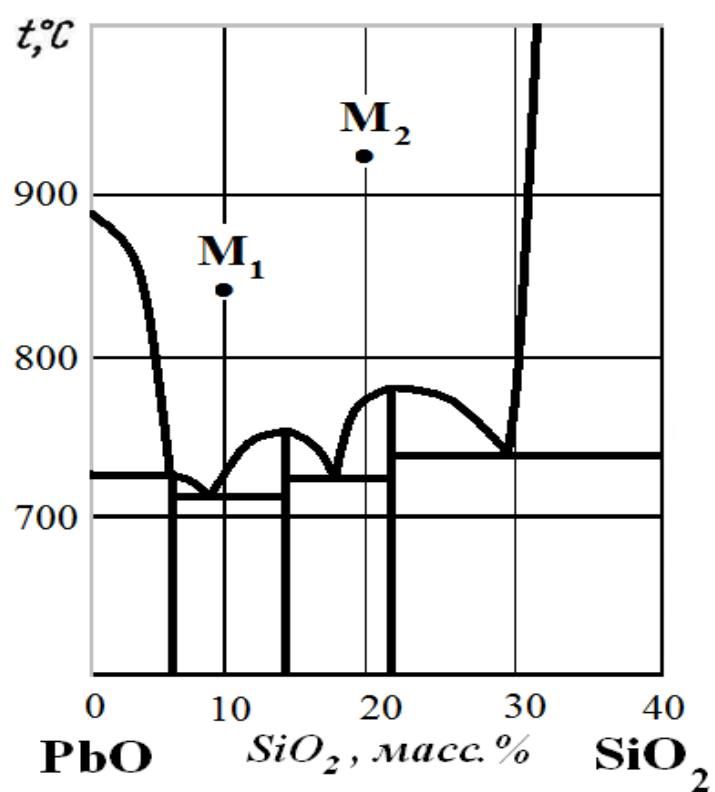


Рис.24. Диаграмма состояния PbO – SiO<sub>2</sub>.



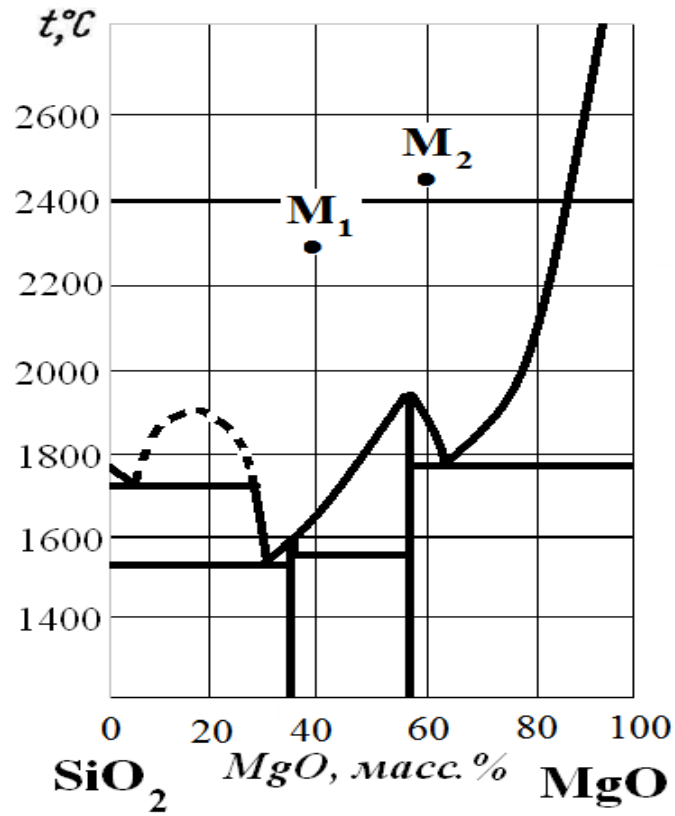


Рис.25. Диаграмма состояния SiO<sub>2</sub> – MgO.

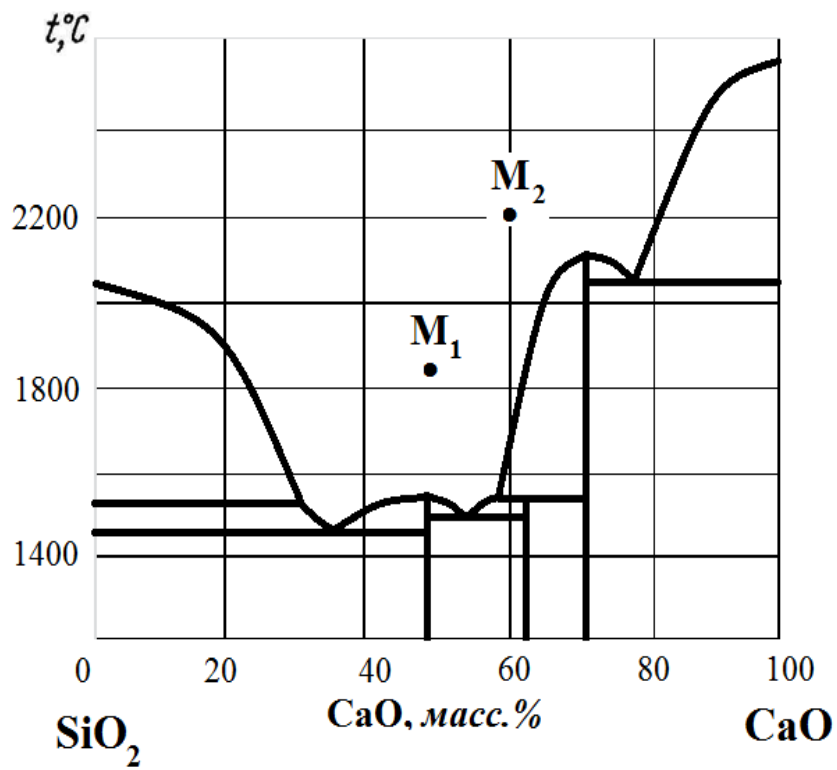


Рис.26. Диаграмма состояния SiO<sub>2</sub>– CaO.

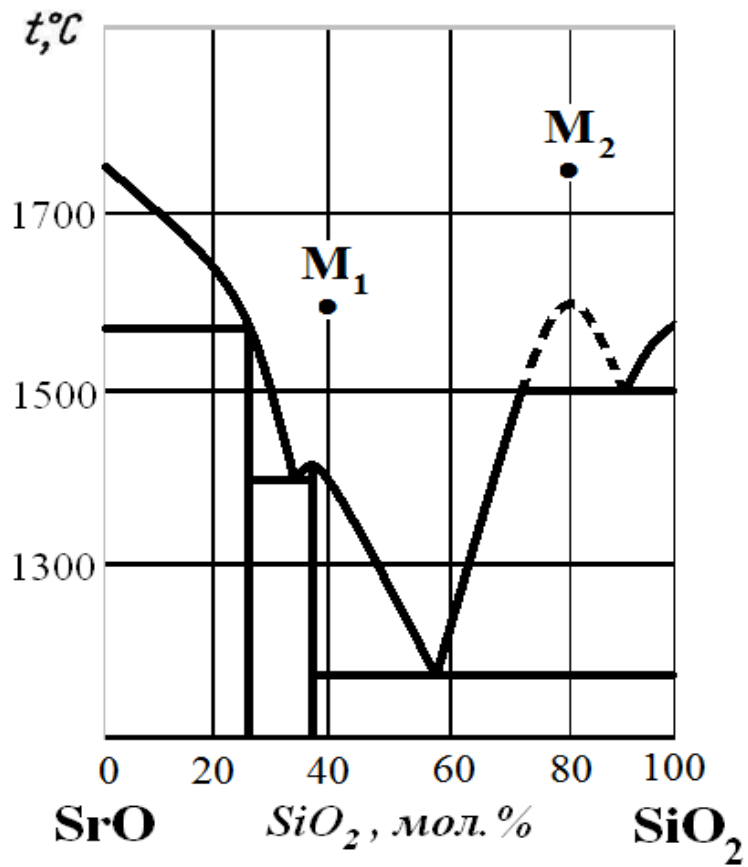


Рис.27. Диаграмма состояния SrO – SiO<sub>2</sub>.

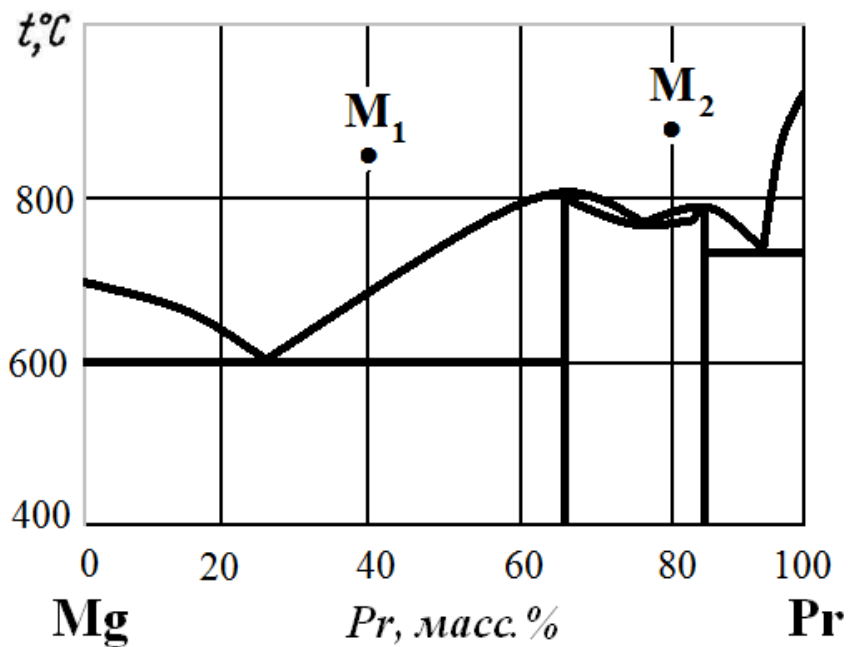


Рис.28. Диаграмма состояния Mg – Pr.

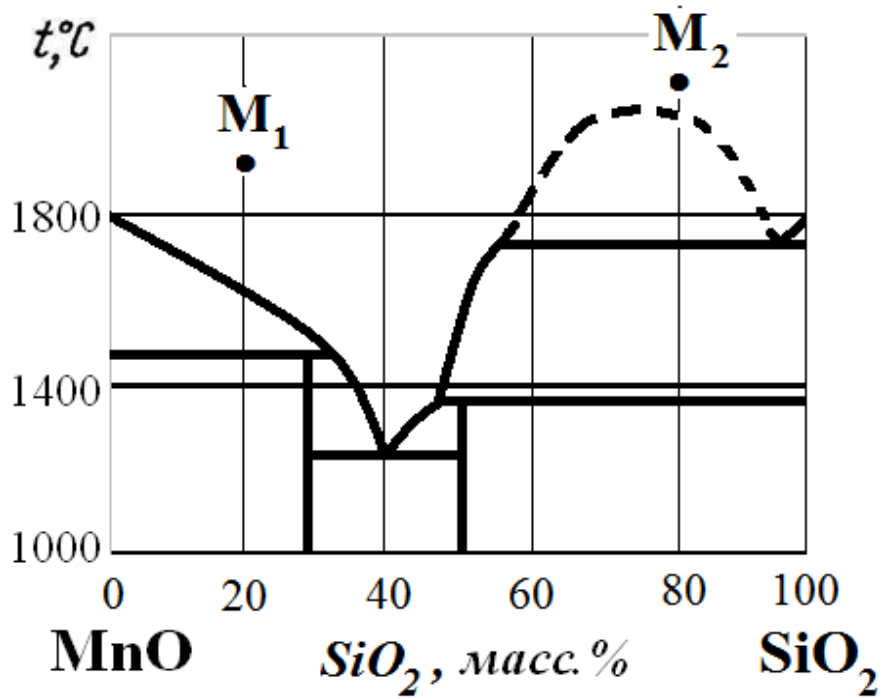


Рис.29. Диаграмма состояния MnO – SiO<sub>2</sub>.

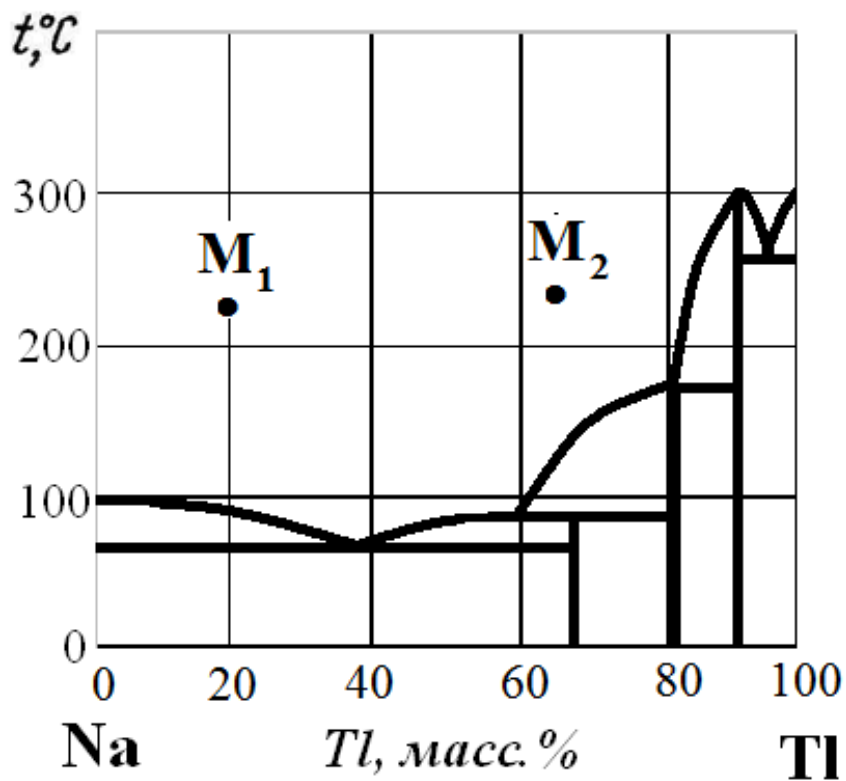


Рис.30. Диаграмма состояния Na – Tl.

## Практическое занятие 14. Способы выражения концентраций растворов

**Цель:** изучить способы выражения концентраций растворов

Одной из важнейших характеристик раствора является его состав (концентрация компонентов), который может быть выражен несколькими способами. В физической химии для выражения состава раствора чаще всего используют: молярную концентрацию, моляльную концентрацию, массовый процент, массовую долю, мольную долю.

**Молярная** концентрация

$$C = \frac{\text{количество моль растворенного вещества}}{1 \text{ л (дм}^3\text{) раствора}}.$$

Размерность: моль/л или М.

**Моляльная** концентрация

$$m = \frac{\text{количество моль растворенного вещества}}{1 \text{ кг растворителя}}.$$

Размерность: моль/кг.

**Массовый процент** (процентная концентрация):

$$w = \frac{\text{масса растворенного вещества}}{100 \text{ г раствора}}.$$

Размерность: г/100 г раствора.

**Мольная доля:**

$$x = \frac{\text{количество моль } i\text{-ого компонента}}{\text{сумма моль всех компонентов}}.$$

Величина безразмерная.

### Примеры решения задач

**Пример.**

При 15°C 20%-ый раствор серной кислоты имеет плотность 1,145 г/мл. Рассчитайте молярную, моляльную концентрации раствора и мольную долю серной кислоты.

**Решение:**

#### 1. Расчет молярной концентрации

В 20%-ом растворе содержится 20 г серной кислоты в 100 г раствора. Для расчета молярной концентрации, необходимо рассчитать количество моль кислоты и объем раствора.

$$n_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} = \frac{20\text{г}}{98\text{ г/моль}} = 0,204\text{ моль}; \quad M_{H_2SO_4} = 98\text{ г/моль}.$$

$$V_{p-pa} = \frac{m_{p-pa}}{\rho_{p-pa}} = \frac{100\text{ г}}{1,145\text{ г/мл}} = 87,3\text{ мл}.$$

Составляем пропорцию:

0,204 моль серной кислоты *содержится* в 87,3 мл раствора,  
*x* моль серной кислоты *содержится* в 1000 мл раствора

$$C = \frac{1000 \cdot 0,204}{87,3} = 2,4\text{ моль/л}.$$

## 2. Расчет моляльной концентрации

Для расчета моляльной концентрации необходимо рассчитать количество моль серной кислоты и массу растворителя (воды):

$$n_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} = \frac{20\text{г}}{98\text{ г/моль}} = 0,204\text{ моль};$$

$$m_{p-ля} = m_{p-pa} - m_{H_2SO_4} = 100 - 20 = 80\text{ г}.$$

Составляем пропорцию:

0,204 моль серной кислоты *содержится* в 80 г растворителя,  
*x* моль серной кислоты *содержится* в 1000 г растворителя

$$m = \frac{1000 \cdot 0,204}{80} = 2,55\text{ моль/1000 г } \overset{\text{H}}{\text{H}_2\text{O}}.$$

## 3. Расчет мольной доли

Для расчета мольной доли необходимо рассчитать количество моль серной кислоты и количество моль растворителя (воды):

$$n_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} = \frac{20\text{г}}{98\text{ г/моль}} = 0,204; \quad n_{p-ля} = \frac{m_{p-ля}}{M_{p-ля}} = \frac{80}{18} = 4,4\text{ моль}.$$

Мольная доля серной кислоты равна:

$$x = \frac{n_{H_2SO_4}}{n_{H_2SO_4} + n_{H_2O}} = \frac{0,204}{0,204 + 4,4} = 0,044.$$

### Задачи для самостоятельного решения

1-30. Рассчитайте молярную, моляльную концентрации водного раствора указанного растворенного вещества и его мольную долю.

Номер задачи	Растворенное вещество	Процентная концентрация, % (мас.)	Плотность раствора, г/мл
1.	HF	3	1,021
2.	HCl	10	1,050
3.	KOH	5	1,045
4.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	15	1,085
5.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40	1,305
6.	HNO <sub>3</sub>	50	1,310
7.	AgNO <sub>3</sub>	50	1,668
8.	AlCl <sub>3</sub>	30	1,242
9.	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	1,226
10.	BaCl <sub>2</sub>	10	1,092
11.	CaBr <sub>2</sub>	25	1,250
12.	CaCl <sub>2</sub>	30	1,282
13.	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30	1,259
14.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60	1,426
15.	NH <sub>4</sub> Cl	10	1,029
16.	HNO <sub>3</sub>	10	1,055
17.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	1,140
18.	AgNO <sub>3</sub>	20	1,494
19.	AlCl <sub>3</sub>	14	1,129
20.	BaCl <sub>2</sub>	24	1,253
21.	CaCl <sub>2</sub>	12	1,101
22.	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16	1,128
23.	CdSO <sub>4</sub>	18	1,198
24.	FeCl <sub>3</sub>	17	1,234
25.	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	18	1,189
26.	CuCl <sub>2</sub>	20	1,205
27.	FeCl <sub>2</sub>	20	1,200
28.	CuSO <sub>4</sub>	18	1,206
29.	FeSO <sub>4</sub>	20	1,213
30.	NaBr	25	1,238

## Практическое занятие 15. Законы предельно разбавленных растворов

**Цель:** изучить законы предельно разбавленных растворов

### *Давление насыщенного пара компонента над раствором*

Из термодинамики растворов следует, что в предельно разбавленном растворе растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворенное вещество им не подчиняется.

**Закон Рауля для предельно разбавленных растворов:** относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества:

$$x_2 = \frac{p_1^o - p_1}{p_1^o}, \quad (13.1)$$

где  $p_1$  – парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором;  $p_1^o$  – давление насыщенного пара чистого растворителя;  $x_2$  – мольная доля растворенного вещества.

Из уравнения (13.1) можно определить молярную массу растворенного вещества, если известно давление насыщенного пара растворителя над раствором:

$$M_2 = M_1 \cdot \frac{g_2 \cdot p_1^o}{g_1 \cdot (p_1^o - p_1)}, \quad (13.2)$$

где  $M_1$  – молярная масса растворителя;  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества;  $p_1$  – парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором;  $p_1^o$  – давление насыщенного пара чистого растворителя;  $g_1$  – масса растворителя;  $g_2$  – масса растворенного вещества.

### *Понижение температуры замерзания предельно разбавленного раствора*

Температура замерзания раствора ( $T_3$ ), содержащего нелетучее растворенное вещество, всегда ниже температуры замерзания чистого растворителя ( $T_3^o$ ).

Понижение температуры замерзания идеальных и предельно разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально их концентрации (моляльности):

$$\Delta T_3 = Km, \quad (13.3)$$

где  $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3$  – понижение температуры замерзания (разность между температурами замерзания чистого растворителя  $T_3^0$  и раствора  $T_3$ );  $K$  – криоскопическая постоянная;  $m$  – моляльная концентрация раствора.

Криоскопическая постоянная зависит только от свойств растворителя и выражается уравнением:

$$K = \frac{R \cdot (T_3^0)^2 \cdot M_1}{\Delta H_{пл}^0 \cdot 1000}, \quad (13.4)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T_3^0$  – температура замерзания чистого растворителя;  $M_1$  – молярная масса чистого растворителя;  $\Delta H_{пл}^0$  – теплота плавления чистого растворителя.

Молярную массу растворенного вещества рассчитывают по уравнению:

$$M_2 = K \cdot \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_3}, \quad (13.5)$$

где  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества;  $K$  – криоскопическая постоянная;  $g_1$  – масса растворителя;  $g_2$  – масса растворенного вещества;  $\Delta T_3$  – понижение температуры замерзания.

### ***Повышение температуры кипения предельно разбавленного раствора***

Температура кипения раствора нелетучего вещества всегда выше температуры кипения чистого растворителя, и тем выше, чем выше концентрация нелетучего растворенного вещества.

Для идеальных и предельно разбавленных растворов неэлектролитов между концентрацией раствора и повышением температуры его кипения существует связь:

$$\Delta T_{кин} = Em, \quad (13.6)$$

где  $\Delta T_{кин} = T_{кин} - T_{кин}^0$  – повышение температуры кипения (разность между температурами кипения раствора  $T_{кин}$  и чистого раство-



рителя  $T_{кип}^0$ );  $E$  – эбуллиоскопическая постоянная;  $m$  – моляльная концентрация раствора.

Эбуллиоскопическая постоянная зависит только от свойств растворителя и выражается уравнением:

$$E = \frac{R \cdot (T_{кип}^0)^2 \cdot M_1}{\Delta H_{кип}^0 \cdot 1000}, \quad (13.7)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T_{кип}^0$  – температура кипения чистого растворителя;  $M_1$  – молярная масса чистого растворителя;  $\Delta H_{кип}^0$  – теплота кипения чистого растворителя.

Молярную массу растворенного вещества рассчитывают по уравнению:

$$M_2 = E \cdot \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_{кип}}, \quad (13.8)$$

где  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества;  $E$  – эбуллиоскопическая постоянная;  $g_1$  – масса растворителя;  $g_2$  – масса растворенного вещества;  $\Delta T_{кип}$  – повышение температуры кипения растворителя над раствором.

## Примеры решения задач

### Пример 13.1

Вычислите давление насыщенного пара над 5%-ым водным раствором сахарозы при 100°C. Считайте этот раствор подчиняющимся законам предельно разбавленных растворов.

#### Решение:

Рассчитаем мольную долю 5%-ого раствора сахарозы.

В 5%-ном растворе сахарозы содержится 5 г сахарозы и 95 г воды.

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 342 \text{ г/моль}, \quad M_{H_2O} = 18 \text{ г/моль}.$$

$$x_{C_6H_{12}O_6} = \frac{n_{C_6H_{12}O_6}}{n_{C_6H_{12}O_6} + n_{H_2O}} = \frac{\frac{g_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}}}{\frac{g_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} + \frac{g_{H_2O}}{M_{H_2O}}} = \frac{\frac{5 \text{ г}}{342 \text{ г/моль}}}{\frac{5 \text{ г}}{342 \text{ г/моль}} + \frac{95 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}}} = 0,0028$$

Из уравнения (13.2) выразим давление насыщенного пара над 5%-ным раствором сахарозы:

$$p_1 = p_1^0 - p_1^0 \cdot x_2 = 1,013 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,0028 = 1,011 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

### **Пример 13.2**

При 25°C давление паров воды составляет  $3,15 \cdot 10^3$  Па, а давление пара над 10%-ым раствором глицерина при этой же температуре равно  $3,08 \cdot 10^3$  Па. Рассчитайте молярную массу глицерина.

#### **Решение:**

В 10%-ом растворе глицерина содержится 10 г глицерина и 90 г воды. Молярную массу глицерина рассчитываем по уравнению (13.3):

$$M_2 = M_1 \cdot \frac{g_2 \cdot p_1^0}{g_1 \cdot (p_1^0 - p_1)} = 18 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot \frac{10 \text{ г} \cdot 3,15 \cdot 10^3 \text{ Па}}{90 \text{ г} \cdot (3,15 \cdot 10^3 - 3,08 \cdot 10^3) \text{ Па}} = 91 \text{ г/моль}$$

### **Пример 13.3**

Вычислите температуру кипения водного раствора, содержащего 0,01 моль нелетучего вещества в 200 г воды. Теплота испарения воды составляет 40,685 кДж/моль.

#### **Решение:**

1. По уравнению (13.8) рассчитываем эбуллиоскопическую постоянную воды:

$$E = \frac{R \cdot (T_{\text{кин}}^0)^2 \cdot M_1}{\Delta H_{\text{кин}}^0 \cdot 1000} = \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (373 \text{ К})^2 \cdot 18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{40,685 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot 1000} = 0,511 \frac{\text{К}}{\text{моль}}$$

2. Рассчитываем молярную концентрацию раствора:

0,01 моль вещества содержится в 200 г H<sub>2</sub>O  
*x* моль вещества содержится в 1000 г H<sub>2</sub>O

$$m = \frac{1000 \cdot 0,01}{200} = 0,05 \text{ моль/1000 г H}_2\text{O.}$$

3. Вычисляем температуру кипения раствора:

$$\Delta T_{\text{кин}} = E \cdot m = 0,05 \cdot 0,511 = 0,026 \text{ К;}$$

$$T_{\text{кин}} = T_{\text{кин}}^0 + \Delta T_{\text{кин}} = 373,0000 + 0,0255 = 373,026 \text{ К.}$$

### Пример 13.4

Температура плавления раствора, содержащего 0,4 г уксусной кислоты в 200 г бензола на 0,17 К ниже температуры плавления чистого бензола. Рассчитайте теплоту плавления бензола, если чистый бензол плавится при температуре 5,5°C.

#### Решение:

1. Рассчитываем молярную концентрацию бензольного раствора уксусной кислоты:

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ г/моль}$$

$$n_{\text{укс. к-ты}} = \frac{0,4\text{г}}{60 \text{ г/моль}} = 0,0067 \text{ моль.}$$

Составим пропорцию:

0,0067 моль кислоты содержится в 200 г бензола  
x моль вещества содержится в 1000 г бензола

$$m = \frac{1000 \cdot 0,0067}{200} = 0,0335 \text{ моль/1000 г бензола.}$$

2. Рассчитаем криоскопическую постоянную бензола по уравнению (13.4):

$$K = \frac{\Delta T_3}{m} = \frac{0,17}{0,0335} = 5,07 \text{ К/моль.}$$

3. Рассчитываем теплоту плавления бензола:

$$M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78 \text{ г/моль,} \quad T_3^0(\text{C}_6\text{H}_6) = 5,5 + 273,0 = 278,5 \text{ К.}$$

$$\Delta H_{\text{пл}}^0 = \frac{R \cdot (T_3^0)^2 \cdot M_1}{K \cdot 1000} = \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (278,5 \text{ К})^2 \cdot 78 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{5,07 \frac{\text{К}}{\text{моль}} \cdot 1000} = 9921 \text{ Дж} = 9,92 \text{ кДж}$$

## Задачи для самостоятельного решения

### Задача 1.

Давление пара воды при 313 К составляет 7375,4 Па. Вычислите при данной температуре давление пара раствора, содержащего 9,2 г глицерина ( $C_3H_8O_3$ ) в 360 г воды.

### Задача 2.

Температура замерзания раствора, содержащего 0,0819 моль хлорида цинка в 1000 г воды, замерзает при 272,7 К, а температура замерзания воды 373,0 К. Рассчитайте криоскопическую постоянную воды.

### Задача 3.

Хлороформ кипит при 60,2°C, его молярная теплота испарения составляет 31,64 кДж/моль. Определите температуру кипения раствора, содержащего 0,2 моль нелетучего растворенного вещества в 1000 г хлороформа.

### Задача 4.

Температура кипения чистого сероуглерода ( $CS_2$ ) равна 319,2 К. Раствор, содержащий 0,217 г серы в 1,918 г сероуглерода, кипит при 319,3 К. Рассчитайте эбуллиоскопическую константу сероуглерода.

### Задача 5.

Растворение 1 моль  $SO_3$  в 20 моль  $SO_2$  повысило температуру кипения на 1,3°C по сравнению с температурой кипения чистого  $SO_2$  10°C. Вычислите молярную теплоту испарения  $SO_2$ .

### Задача 6.

Рассчитайте давление пара диэтилового эфира ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>O над 3%-ым раствором анилина ( $C_6H_5NH_2$ ) в диэтиловом эфире при 293 К. Давление пара эфира при этой температуре составляет  $5,89 \cdot 10^4$  Па.

### Задача 7.

Температура кипения сероуглерода ( $CS_2$ ) составляет 46,2°C, его эбуллиоскопическая постоянная равна 2,3. В 50 г сероуглерода растворено 0,9373 г бензойной кислоты ( $C_6H_5COOH$ ), полученный раствор имеет температуру кипения 46,4°C. Вычислите молярную массу бензойной кислоты.

**Задача 8.**

Температура замерзания чистого бензола ( $C_6H_6$ ) составляет 278,5 К, а температура замерзания раствора, содержащего 224,2 г камфоры (молярная масса 153,8 г/моль) в 3055 г бензола, равна 278,3 К. Рассчитайте криоскопическую постоянную бензола.

**Задача 9.**

Раствор, содержащий 0,5 г нелетучего растворенного вещества (молярная масса 182 г/моль) в 42 г бензола, кипит при температуре 80,27°C. Рассчитайте температуру кипения чистого бензола, если его молярная теплота испарения составляет 31,19 кДж/моль.

**Задача 10.**

Вычислите давление пара над 10%-ым водным раствором глицерина ( $C_3H_8O_3$ ) при 25°C, если давление пара воды при этой температуре равно  $31,7 \cdot 10^2$  Па.

**Задача 11.**

Бензол замерзает при 5,42°C. Раствор, содержащий 12,8 г нафталина в 1000 г бензола, замерзает при 4,91°C. Рассчитайте молярную теплоту плавления бензола.

**Задача 12.**

При 25°C давление паров воды составляет  $32,2 \cdot 10^2$  Па. Чему равно давление паров воды над раствором, содержащим 6 г мочевины в 180 г воды?

**Задача 13.**

В 1 кг воды растворено 0,0684 кг сахара (молярная масса 342 г/моль). Давление паров воды при этой температуре составляет  $1,013 \cdot 10^5$  Па. Рассчитайте молярную теплоту испарения воды, если температура кипения воды составляет 373 К.

**Задача 14.**

При атмосферном давлении чистая вода кипит при 373,20 К. Температура кипения раствора, содержащего 3,291 г хлорида кальция в 100г воды, составляет 373,56 К. Рассчитайте эбуллиоскопическую постоянную воды.

**Задача 15.**

Вычислите давление паров воды над 25%-ым раствором глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ) при  $20^\circ\text{C}$ . Давление паров воды при этой температуре равно  $23,1 \cdot 10^2$  Па.

**Задача 16.**

Давление паров ртути над амальгамой, содержащей 1,14 г олова в 100 г ртути, составляет  $1,005 \cdot 10^5$  Па. Вычислите давление паров чистой ртути при этой же температуре.

**Задача 17.**

Температура кипения бензола равна  $353,36$  К, его молярная теплота испарения при температуре кипения составляет  $30,795$  кДж/моль. Рассчитайте эбуллиоскопическую постоянную бензола.

**Задача 18.**

Растворение 1,23 г нафталина ( $C_{10}H_8$ ) в 88,26 г диэтилового эфира ( $(C_2H_5)_2O$ ) повысило температуру кипения эфира на  $0,234^\circ\text{C}$  по сравнению с температурой кипения чистого эфира  $34,0^\circ\text{C}$ . Вычислите молярную теплоту испарения диэтилового эфира.

**Задача 19.**

Давление пара раствора, содержащего 2,21 г хлорида кальция в 100 г воды при  $293$  К составляет  $2319,8$  Па, а давление пара воды при той же температуре равно  $2338,5$  Па. Вычислите молярную массу хлорида кальция.

**Задача 20.**

Температура кипения бензола равна  $80,1^\circ\text{C}$ , его молярная теплота испарения составляет  $30,77$  кДж/моль. Рассчитайте температуру кипения раствора, содержащего  $0,01$  моль нелетучего растворенного вещества в  $1000$  г бензола.

**Задача 21.**

В  $100$  г эфира (молярная масса  $74$  г/моль) содержится  $10$  г нелетучего вещества. Давление пара этого раствора равно  $426$  мм рт.ст. при

293 К, а давление пара чистого эфира при 293 К составляет 442 мм рт.ст. Рассчитайте молярную массу растворенного вещества.

**Задача 22.**

Температура плавления фенола равна 314 К. Раствор, содержащий 0,77 г ацетанилида  $C_8H_9ON$  (молярная масса 135 г/моль) в 1,254 г фенола, кристаллизуется при 310,25 К. Рассчитайте криоскопическую постоянную ацетанилида.

**Задача 23.**

Давление пара воды при 374 К равно  $1,05 \cdot 10^5$  Па. Вычислите давление паров воды над 7,5 %-ым раствором хлорида кальция.

**Задача 24.**

Давление паров диэтилового эфира  $(C_2H_5)_2O$  при 20°C равно  $589 \cdot 10^2$  Па. Вычислите давление паров эфира над раствором, содержащем 15 г бензальдегида (молярная масса 106,05 г/моль) в 100 г эфира.

**Задача 25.**

В 1 кг воды растворено 0,0684 кг сахара (молярная масса 342 г/моль). Вычислите давление пара этого раствора при 373 К. Давление паров воды при этой температуре равно  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

**Задача 26.**

Температура замерзания раствора, содержащего 0,001 моль хлорида цинка в 1000 г воды, замерзает при 273,15 К, а температура замерзания воды 273 К. Рассчитайте криоскопическую постоянную воды.

**Задача 27.**

Температура плавления фенола равна 40°C. Раствор, содержащий 0,172 г ацетанилида  $C_8H_9ON$  (молекулярная масса 135 г/моль) в 12,54 г фенола, замерзает при 39,25°C. Вычислите молярную теплоту плавления фенола.

## Практическое занятие 16. Электрическая проводимость растворов электролитов. Расчет константы диссоциации электролита

**Цель:** научиться рассчитывать константу диссоциации электролита

Электрическая проводимость растворов электролитов, то есть их способность проводить электрический ток, зависит от природы электролита и растворителя, концентрации и некоторых других факторов. Различают удельную и молярную электрические проводимости.

**Удельная электрическая проводимость** ( $\kappa$ ) – электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами площадью  $1 \text{ м}^2$ , расположенными на расстоянии  $1 \text{ м}$  друг от друга.

Удельная электрическая проводимость является величиной обратной удельному сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS}, \quad (14.1)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление проводника Ом/м;  $R$  – общее сопротивление проводника, Ом;  $l$  – длина проводника (расстояние между электродами, м;  $S$  – поперечное сечение проводника,  $\text{м}^2$ ).

Единицы измерения удельной электрической проводимости:  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См/м}$  ( $\text{См}$  – сименс).

**Молярная электрическая проводимость** ( $\lambda$ ) – электрическая проводимость объема раствора электролита, содержащего  $1$  моль-экв. растворенного вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии  $1 \text{ м}$  друг от друга.

Молярная электрическая проводимость связана с удельной электрической проводимостью уравнением:

$$\lambda = \frac{1000}{C} \cdot \kappa, \quad (14.2)$$

где  $C$  – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л;  $\kappa$  – удельная электрическая проводимость, См/м.



Единицы измерения молярной электрической проводимости:  
 $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$ .

Для предельно разбавленных растворов (при  $C \rightarrow 0$ ) справедливо равенство:

$$\lambda = \lambda_{\infty}^{\infty} + \lambda_{+}, \quad (14.3)$$

где  $\lambda_{\infty}$  – электрическая проводимость гипотетически бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием электростатического взаимодействия между ионами;  $\lambda_{+}^{\infty}$  и  $\lambda_{-}^{\infty}$  – подвижности ионов при бесконечном разведении раствора, являются специфическими величинами для ионов.

Уравнение (14.3) называется **законом независимого движения ионов Кольрауша**.

Метод электрической проводимости используют для определения некоторых физико-химических констант.

### **1. Определение степени диссоциации электролита.**

Степень диссоциации электролита ( $\alpha$ ) – доля молекул электролита, продиссоциировавшего на ионы к общему числу молекул.

В разбавленных растворах слабых электролитов степень диссоциации определяют по уравнению:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (14.4)$$

### **2. Определение константы диссоциации электролита.**

Типичным примером слабого электролита является раствор уксусной кислоты, которая в водном растворе частично диссоциирует на ионы:



По закону действующих масс константа диссоциации (равновесия) выражается уравнением:

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Для одно-одновалентного электролита константа диссоциации связана со степенью диссоциации уравнением (**закон разбавления Оствальда**):

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad (14.5)$$

### Пример выполнения задания

#### Пример.

Используя данные об удельном сопротивлении в растворе уксусной кислоты при 298К, рассчитайте:

$C$ , моль/л	0,1	0,03	0,005	0,001
$\rho$ , Ом·см	1960	3546	8969	21322

- 1) удельную электрическую проводимость раствора;
- 2) молярную электрическую проводимость раствора;
- 3) степень диссоциации электролита;
- 4) константу диссоциации электролита.

#### Решение:

1. Расчет удельной электрической проводимости:

Рассчитаем значение удельной электрической проводимости для 0,1 М раствора уксусной кислоты по уравнению 14.1:

$$\kappa_1 = \frac{1}{1960} = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}.$$

Аналогичный расчет проведем для других концентраций уксусной кислоты. Полученные данные занесем в таблицу:

$C$ , моль/л	0,1	0,03	0,005	0,001
$\kappa$ , См/см	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$0,469 \cdot 10^{-4}$

2. Расчет молярной электрической проводимости:

Рассчитаем значение молярной электрической проводимости для 0,1 М раствора уксусной кислоты по уравнению 14.2:

$$\lambda_1 = \frac{1000 \cdot 5,1 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 5,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}.$$

Аналогичный расчет проведем для других концентраций уксусной кислоты. Полученные данные занесем в таблицу:

$C$ , моль/л	0,1	0,03	0,005	0,001
$\lambda$ , См·см <sup>2</sup> /моль	5,1	9,4	22,3	46,9

### 3. Расчет степени диссоциации уксусной кислоты:

Для расчета степени диссоциации необходимо рассчитать молярную электрическую проводимость слабого электролита при бесконечном разведении по уравнению 14.3.

Для уксусной кислоты значения предельных подвижностей катиона и аниона составляют:

$$\lambda_{H^+}^{\infty} = 349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}; \quad \lambda_{CH_3COO^-}^{\infty} = 40,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}.$$

Согласно закону Кольрауша,

$$\lambda_{CH_3COOH}^{\infty} = \lambda_{H^+}^{\infty} + \lambda_{CH_3COO^-}^{\infty} = 349,8 + 40,9 = 390,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}.$$

Рассчитаем степень диссоциации в 0,1 М растворе уксусной кислоты по уравнению 14.4:

$$\alpha_1 = \frac{5,1}{390,7} = 0,013.$$

Аналогичный расчет проведем для других концентраций уксусной кислоты. Полученные данные занесем в таблицу:

$C$ , моль/л	0,1	0,03	0,005	0,001
$\alpha$	0,013	0,024	0,057	0,12

### 4. Расчет константы диссоциации уксусной кислоты:

Рассчитаем константу диссоциации уксусной кислоты по уравнению 14.5 для 0,1 М раствора:

$$K_1 = \frac{0,1 \cdot (0,013)^2}{1 - 0,013} = 1,71 \cdot 10^{-5}.$$

Аналогичный расчет проведем для других концентраций уксусной кислоты. Полученные данные занесем в таблицу:

$C$ , моль/л	0,1	0,03	0,005	0,001
$K$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-5}$

Рассчитаем среднее значение константы диссоциации уксусной кислоты:

$$\bar{K} = \frac{(1,71 + 1,77 + 1,72 + 1,64) \cdot 10^{-5}}{4} = 1,71 \cdot 10^{-5}.$$

Табличное значение константы диссоциации составляет  $1,75 \cdot 10^{-5}$ , следовательно, расчет верен.

### Задачи для самостоятельного решения

Используя данные о свойствах растворов слабых электролитов при 298К рассчитайте:

- 1) удельную электрическую проводимость раствора;
- 2) молярную электрическую проводимость раствора;
- 3) степень диссоциации электролита;
- 4) константу диссоциации электролита.

Рассчитанные значения константы диссоциации сравните со справочными данными (Приложение 2).

Вариант	Электролит	C, моль/л				Значения предельных подвижностей	
		0,1	0,05	0,01	0,003	$\lambda_+^\infty$	$\lambda_-^\infty$
		$\rho$ , Ом·см				См·см <sup>2</sup> / моль	
1	CH <sub>3</sub> COOH	1960	2760	6100	10300	350	41
2	HCOOH	606	891	182	358	350	12
3	HOCl	92700	139000	312000	556000	350	50
4	HNO <sub>2</sub>	432	570	1340	2680	350	62
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	975	1410	3140	5790	350	33
6	NH <sub>4</sub> OH	755	1030	8580	14300	73,5	198,3
7	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	7,046	1090	6850	13200	350	33
8	HCN	43200	57000	110000	183000	350	78
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	780	1550	2170	3010	350	35,8
10	CHCl <sub>2</sub> COOH	30990	33840	37540	38380	350	39,8
11	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	800	1140	2220	4260	350	32,6
12	CCl <sub>3</sub> COOH	34430	36350	37140	37950	350	36,6
13	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	15600	24000	27900	34100	350	69
14	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	140	170	270	380	32	198,3
15	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH·H <sub>2</sub> O	1720	2400	4530	8070	26	198,3

Вариант	Электролит	C, моль/л				Значения предельных подвижностей	
		0,05	0,03	0,005	0,001	$\lambda_+^\infty$	$\lambda_-^\infty$
		$\rho$ , Ом·см				См·см <sup>2</sup> / моль	
16	CH <sub>3</sub> COOH	2760	3480	8700	18500	350	41
17	HCOOH	891	1030	2590	6850	350	12
18	HOCl	13900	181000	456000	1000000	350	50
19	HNO <sub>2</sub>	570	750	2040	5270	350	62
20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	1410	1850	4880	10040	350	33
21	NH <sub>4</sub> OH	1030	7450	10000	25100	73,5	198,3
22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	1550	1790	4130	6800	350	33
23	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	1090	4230	15900	31000	350	78
24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	1550	1720	3500	4010	350	35,8
25	CHCl <sub>2</sub> COOH	33840	35820	39000	40100	350	39,8
26	<i>изо</i> - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	1140	1500	4600	5300	350	32,6
27	CCl <sub>3</sub> COOH	36350	36810	39100	40810	350	36,6
28	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	24000	26300	34900	35500	350	69
29	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	170	190	420	500	32	198,3
30	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH·H <sub>2</sub> O	2400	3520	8650	9320	26	198,3

**Практическое занятие 17. Электрическая проводимость растворов электролитов. Определение растворимости и произведения растворимости малорастворимого соединения**

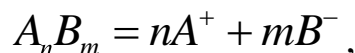
**Цель:** научиться рассчитывать электрическую проводимость растворов электролитов

Насыщенные растворы большинства малорастворимых солей можно рассматривать как бесконечно разбавленные растворы сильных электролитов. Отсюда следует, что молярная электрическая проводимость раствора ( $\lambda$ ) практически не будет отличаться от значений молярной электрической проводимости при бесконечном разбавлении ( $\lambda_\infty$ ). Вычисление концентрации раствора (растворимости) малорастворимого соединения рассчитывают по уравнению:

$$C = \frac{1000(\kappa_{p-pa} - \kappa_{H_2O})}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty}, \quad (15.1)$$

где  $\lambda_+^\infty$  и  $\lambda_-^\infty$  – подвижности ионов малорастворимого соединения;  $\kappa_{p-pa}$  – удельная электрическая проводимость раствора малорастворимого соединения;  $\kappa_{H_2O}$  – удельная электрическая проводимость воды.

В растворе малорастворимого соединения наблюдается равновесие



которое характеризуется константой равновесия (произведением растворимости).

Произведение растворимости малорастворимой соли ( $L_p$ ) без учета электростатического взаимодействия ионов рассчитывается по уравнению:

$$L_p = C_{A^+}^n \cdot C_{B^-}^m.$$

где  $C_{A^+}$  и  $C_{B^-}$  – равновесные концентрации ионов в растворе;  $n$  и  $m$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

**Пример выполнения задания**

**Пример.**

Удельное сопротивление насыщенного раствора малорастворимой соли  $BaSO_4$  при 290 К равно  $0,142 \cdot 10^6$  Ом·см. Удельное сопротивление воды при той же температуре составляет  $0,67 \cdot 10^6$  Ом·см.

Вычислите при указанной температуре:

- 1) растворимость соли в чистой воде;
- 2) произведение растворимости  $BaSO_4$ .

Подвижности ионов:  $\lambda_{Ba^{2+}}^{\infty} = 55 \frac{Cm \cdot cm^2}{моль}$ ;  $\lambda_{SO_4^{2-}}^{\infty} = 88,6 \frac{Cm \cdot cm^2}{моль}$ .

**Решение:**

1. Рассчитаем удельную электрическую проводимость малорастворимого соединения и воды:

$$\kappa_{BaSO_4} = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{0,142 \cdot 10^{-6}} = 7,04 \cdot 10^{-6} \text{ См/см};$$

$$\kappa_{H_2O} = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{0,67 \cdot 10^{-6}} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ См/см}.$$

2. Рассчитаем растворимость малорастворимого соединения по уравнению (15.1):

$$C = \frac{1000(\kappa_{p-pa} - \kappa_{H_2O})}{\lambda_+^{\infty} + \lambda_-^{\infty}} = \frac{1000 \cdot (7,04 - 1,5) \cdot 10^{-6}}{55 + 88,6} = 3,86 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

3. Рассчитаем произведение растворимости малорастворимого соединения.

В растворе сульфата бария наблюдается равновесие:



Произведение растворимости  $BaSO_4$  запишется в виде:

$$L_p = C_{Ba^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = C^2 = (3,86 \cdot 10^{-5})^2 = 1,48 \cdot 10^{-9}.$$

Табличное значение произведения растворимости составляет  $1,5 \cdot 10^{-9}$ , следовательно, расчет верен.

### Задачи для самостоятельного решения

Удельное сопротивление насыщенного раствора малорастворимого соединения А при температуре  $t$  °С равно  $\rho_A$ . Удельное сопротивление воды при той же температуре равно  $\rho_{H_2O}$ . Вычислите при указанной температуре:

- 1) растворимость соли в чистой воде;
- 2) произведение растворимости вещества А.

Расчитанные значения произведения растворимости сравните со справочными данными (Приложение 3).

Вариант	Вещество А	$\rho_A, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$\rho_{H_2O}, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$\lambda_+^\infty, \frac{\text{См}\cdot\text{см}^2}{\text{моль}}$	$\lambda_-^\infty, \frac{\text{См}\cdot\text{см}^2}{\text{моль}}$	t °C
1	BaCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,47·10 <sup>6</sup>	0,83·10 <sup>6</sup>	50,6	74	25
2	BaCO <sub>3</sub>	0,039·10 <sup>6</sup>	2,2·10 <sup>6</sup>	50,6	66	25
3	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,0141·10 <sup>6</sup>	0,45·10 <sup>6</sup>	199,6	74	25
4	AgCl	0,333·10 <sup>6</sup>	1,0·10 <sup>6</sup>	83,7	95,2	25
5	AgJO <sub>3</sub>	0,055·10 <sup>6</sup>	1,0·10 <sup>6</sup>	83,7	41	25
6	BaSO <sub>4</sub>	0,330·10 <sup>6</sup>	1,5·10 <sup>6</sup>	50,6	88,6	25
7	PbSO <sub>4</sub>	0,025·10 <sup>6</sup>	1,5·10 <sup>6</sup>	70	80,6	25
8	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,014·10 <sup>6</sup>	0,40·10 <sup>6</sup>	50,6	74	18
9	TlBr	0,0038·10 <sup>6</sup>	1,0·10 <sup>6</sup>	41	96,8	25
10	TlCl	0,0661·10 <sup>8</sup>	0,86·10 <sup>6</sup>	40	95,2	18
11	BaSO <sub>4</sub>	0,417·10 <sup>6</sup>	0,8·10 <sup>6</sup>	50,6	88,6	18
12	TlBr	0,0045·10 <sup>6</sup>	1,33·10 <sup>6</sup>	41	96,6	20
13	TlBr	0,0033·10 <sup>6</sup>	0,57·10 <sup>6</sup>	42	97,6	26
14	TlI	0,0035·10 <sup>6</sup>	0,81·10 <sup>6</sup>	40	76,8	18
15	TlCNS	0,0007·10 <sup>6</sup>	1,00·10 <sup>6</sup>	41	66,5	20
16	PbSO <sub>4</sub>	0,031·10 <sup>6</sup>	0,42·10 <sup>6</sup>	70	88,6	18
17	Pb(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,168·10 <sup>6</sup>	0,8·10 <sup>6</sup>	70	41	25
18	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,005·10 <sup>6</sup>	0,54·10 <sup>6</sup>	53	74	18
19	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,104·10 <sup>6</sup>	0,54·10 <sup>6</sup>	59,5	74	18
20	CaF <sub>2</sub>	0,027·10 <sup>6</sup>	0,47·10 <sup>6</sup>	59,5	55,4	18
21	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,019·10 <sup>6</sup>	0,45·10 <sup>6</sup>	199,6	74	25
22	AgCl	0,79·10 <sup>6</sup>	1,79·10 <sup>6</sup>	83,7	95,2	18
23	AgCl	0,526·10 <sup>6</sup>	0,83·10 <sup>6</sup>	83,7	95,2	26
24	AgBr	0,135·10 <sup>6</sup>	0,49·10 <sup>6</sup>	83,7	98,6	100
25	AgBrO <sub>3</sub>	0,002·10 <sup>6</sup>	1,08·10 <sup>6</sup>	83,7	55,8	20
26	AgJO <sub>3</sub>	0,089·10 <sup>6</sup>	0,86·10 <sup>6</sup>	83,7	41	18
27	AgJO <sub>3</sub>	0,05·10 <sup>6</sup>	0,62·10 <sup>6</sup>	83,7	41	26

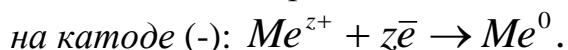


## Практическое занятие 18. Электролиз

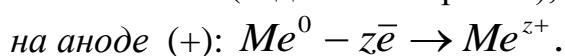
**Электролиз** – процесс, в котором химические реакции идут под действием электрического тока от внешнего источника, при этом электрическая энергия превращается в химическую.

Электролиз проводят в электролизерах, состоящих из двух электродов, погруженных в раствор электролита.

Отрицательно заряженный электрод, на котором происходит процесс восстановления (присоединения электронов), называется **катодом**:



Положительно заряженный электрод, на котором происходит процесс окисления (отдача электронов), называется **анодом**:



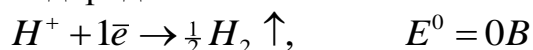
### **Правила записи реакций на электродах при электролизе**

Характер электродных процессов зависит от типа электрода и свойств электролита. Так, если электролиз проводить с не расходуемыми (инертными) электродами, например Pt, то характер процессов определяется способностью растворенных компонентов раствора вступать в электрохимическую реакцию при меньших потенциалах, чем процесс электрохимического разложения воды. Эта способность, как правило, оценивается по величинам стандартных электродных потенциалов [9] (Приложение 4).

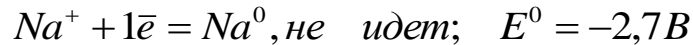
Для того, чтобы написать уравнение электрохимической реакции, идущей на электроде, необходимо записать все теоретически возможные электрохимические реакции на данном электроде. Затем по величине стандартного электродного потенциала в ряду напряжений следует выбрать наиболее вероятную реакцию для данного электрода. Наиболее вероятной будет та электрохимическая реакция, стандартный электродный потенциал которой ( $E^0$ ) будет самым маленьким по абсолютному значению.

Существуют эмпирические правила записи реакций на электродах при электролизе:

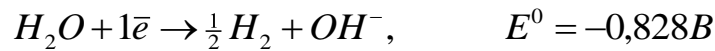
**1.** Все кислоты на катоде из любого материала разряжаются с выделением газообразного водорода:



**2.** Щелочные и щелочноземельные металлы ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) из водных растворов на катоде не выделяются из-за высокого потенциала разложения:



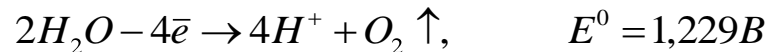
При электролизе водных растворов щелочных и щелочноземельных металлов на катоде идет выделение газообразного **водорода** из воды:



3. Все кислородсодержащие анионы ( $SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}$ ) на аноде не разряжаются из-за высокого потенциала разложения:



При электролизе кислородсодержащих анионов на аноде идет выделение **кислорода** из воды:



4. Если анод изготовлен из растворимого металла ( $Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Sn^{2+}, Ag^+$ ), то при электролизе происходит растворение материала анода:



### Примеры решения задач

#### **Пример 16.1**

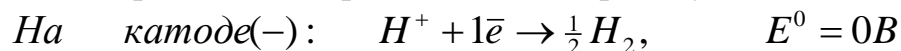
Запишите уравнения электрохимических реакций при электролизе водного раствора соляной кислоты  $HCl$  и суммарную электродную реакцию на:

- а) Pt-электродах;
- б) Ag-электродах.

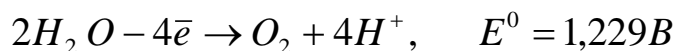
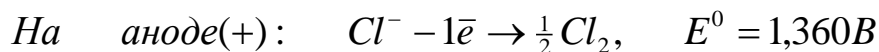
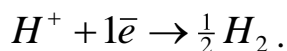
#### **Решение:**

##### **а) Pt-электроды:**

Запишем все теоретически возможные электрохимические реакции на Pt-электродах и выберем наиболее вероятную:

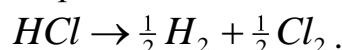


Так как потенциал выделения водорода из протонов (ионов гидроксония) меньше, чем из молекул воды, то на катоде протекает реакция:



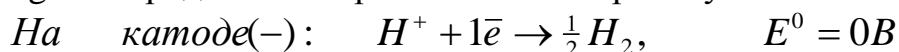
Так как стандартные потенциалы выделения хлора и кислорода близки, следовательно, возможны обе реакции в зависимости от материала анода. На платиновом аноде преимущественно идет реакция выделения хлора:  $Cl^- - 1\bar{e} \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2$ .

Суммарная реакция на электродах при электролизе водного раствора соляной кислоты на Pt-электродах:

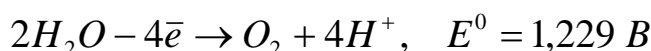
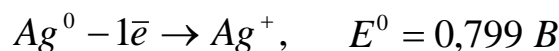
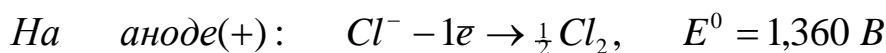
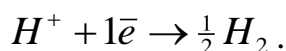


### б) Ag-электроды:

Запишем все теоретически возможные электрохимические реакции на Ag-электродах и выберем наиболее вероятную:

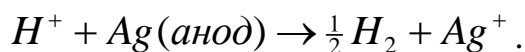


Так как потенциал выделения водорода из протонов (ионов гидроксония) меньше, чем из молекул воды, то на катоде протекает реакция:



Так как потенциал растворения серебряного анода меньше потенциалов выделения хлора и кислорода, то серебряный анод будет растворяться по реакции:  $Ag^0 - 1\bar{e} \rightarrow Ag^+$ .

Суммарная реакция на электродах при электролизе водного раствора соляной кислоты на Ag-электродах:



### Пример 16.2

Запишите уравнения электрохимических реакций при электролизе водного раствора сульфата натрия  $Na_2SO_4$  и суммарную электродную реакцию на:

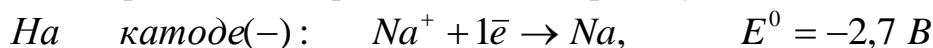
а) Pt-электродах;

б) Cd-электродах.

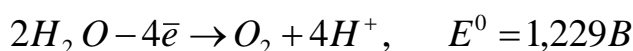
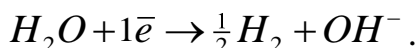
**Решение:**

**а) Pt-электроды:**

Запишем все теоретически возможные электрохимические реакции на Pt-электродах и выберем наиболее вероятную:

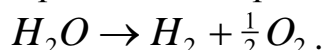


Так как щелочные металлы на катоде не выделяются из-за высокого потенциала разложения, идет выделение водорода из воды по реакции:



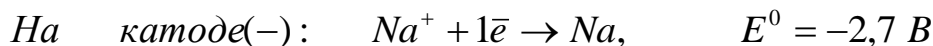
Так как кислородсодержащие анионы на аноде не разряжаются, идет выделение кислорода из воды по реакции:  $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow 4H^+ + O_2 \uparrow$ .

Суммарная реакция на электродах при электролизе водного раствора сульфата натрия на Pt-электродах – электролиз воды:

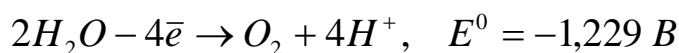
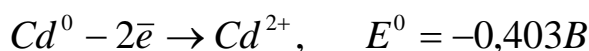
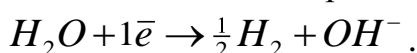


**б) Cd-электроды:**

Запишем все теоретически возможные электрохимические реакции на Cd-электродах и выберем наиболее вероятную:

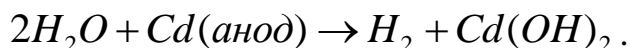


Так как щелочные металлы на катоде не выделяются из-за высокого потенциала разложения, идет выделение водорода из воды по реакции:



Так как кислородсодержащие анионы на аноде не разряжаются, потенциал окисления материала анода по абсолютному значению меньше потенциала выделения кислорода из воды, то происходит растворение материала анода по реакции:  $Cd^0 - 2\bar{e} \rightarrow Cd^{2+}$ .

Суммарная реакция на электродах при электролизе водного раствора сульфата натрия:



### Пример 16.3

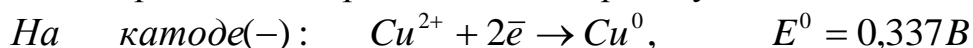
Запишите уравнения электрохимических реакций при электролизе водного раствора хлорида меди  $CuCl_2$  и суммарную электродную реакцию на:

- а) Pt-электродах;
- б) Cu-электродах.

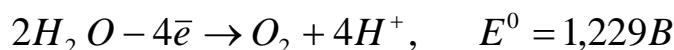
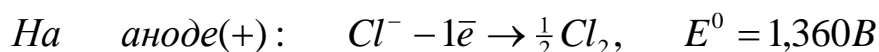
**Решение:**

#### а) Pt-электроды:

Запишем все теоретически возможные электрохимические реакции на Pt-электродах и выберем наиболее вероятную:

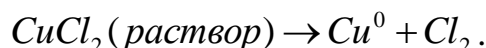


Так как потенциал выделения меди меньше потенциала выделения водорода из воды, то на катоде будет выделяться медь по реакции:  $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$ .



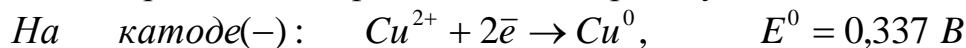
Так как стандартные потенциалы выделения хлора и кислорода близки, следовательно, возможны обе реакции в зависимости от материала анода. На платиновом аноде преимущественно идет реакция выделения хлора:  $Cl^- - 1\bar{e} \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2$ .

Суммарная реакция на электродах при электролизе хлорида меди на Pt-электродах:

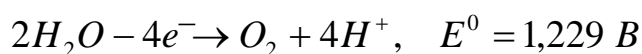
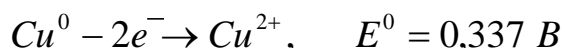
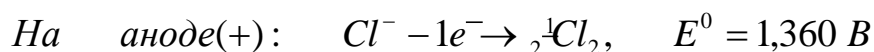


#### б) Cu-электроды:

Запишем все теоретически возможные электрохимические реакции на Cu-электродах и выберем наиболее вероятную:

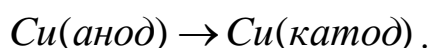


Так как потенциал выделения меди меньше потенциала выделения водорода из воды, то на медном катоде будет выделяться медь по реакции:  $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$ .



Так как потенциал растворения медного анода меньше потенциала выделения хлора и кислорода, то медный анод будет растворяться по реакции:  $Cu^0 - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$ .

Суммарная реакция на электродах при электролизе хлорида меди на Cu-электродах – медь с анода переходит в раствор и выделяется на катоде:



#### **Пример 16.4**

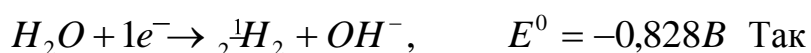
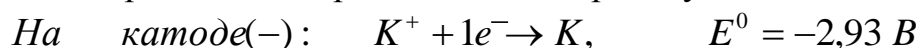
Запишите уравнения электрохимических реакций при электролизе водного раствора гидроксида калия *KOH* и суммарную электродную реакцию на:

- Pt-электродах;
- Pb-электродах.

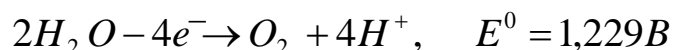
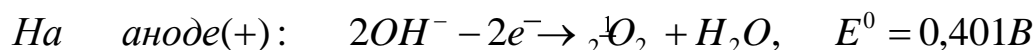
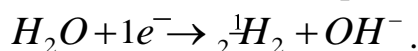
**Решение:**

**а) Pt-электроды:**

Запишем все теоретически возможные электрохимические реакции на Pt-электродах и выберем наиболее вероятную:

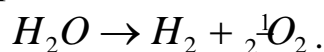


Так как щелочные металлы на катоде не выделяются из-за высокого потенциала разложения, идет выделение водорода из воды по реакции:



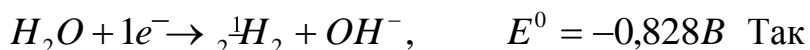
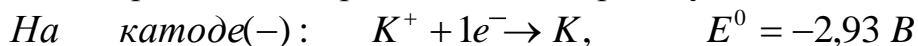
Так как потенциал выделения кислорода из гидроксид-ионов меньше потенциала выделения кислорода из воды, то на Pt-аноде будет протекать реакция:  $2OH^- - 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 \uparrow + H_2O$ .

Суммарная реакция на электродах при электролизе водного раствора гидроксида калия – электролиз воды:

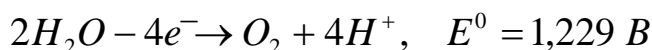
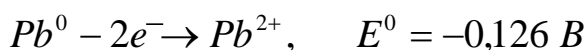
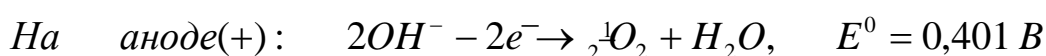
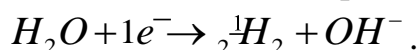


**б) Рв-электроды:**

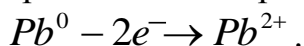
Запишем все теоретически возможные электрохимические реакции на Рв-электродах и выберем наиболее вероятную:



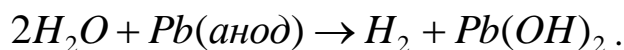
как щелочные металлы на катоде не выделяются из-за высокого потенциала разложения, идет выделение водорода из воды по реакции:



Так как потенциал выделения кислорода из гидроксид-ионов по абсолютному значению больше потенциала растворения материала анода, происходит растворение материала анода по реакции:



Суммарная реакция на электродах при электролизе водного раствора гидроксида калия:



**Задачи для самостоятельного решения**

Согласно своему Варианту запишите уравнения электрохимических реакций при электролизе водных растворов электролитов на указанных электродах и суммарную электродную реакцию.

Задача	Электролит		
1.	$CuSO_4$	Pt-электроды	Cu-электроды
2.	$K_3PO_4$	Pt-электроды	Cu-электроды
3.	$CdCl_2$	Pt-электроды	Cd-электроды
4.	$NaOH$	Pt-электроды	Ag -электроды
5.	$KNO_3$	Pt-электроды	Ag-электроды
6.	$Na_2SO_4$	Pt-электроды	Ag-электроды
7.	$ZnCl_2$	Pt-электроды	Zn-электроды
8.	$AgNO_3$	Pt-электроды	Ag-электроды
9.	$CuCl_2$	Pt-электроды	Cu-электроды
10.	$Sn(NO_3)_2$	Pt-электроды	Sn-электроды
11.	$PbCl_2$	Pt-электроды	Pb-электроды
12.	$Ca(OH)_2$	Pt-электроды	Ag-электроды
13.	$Na_3PO_4$	Pt-электроды	Pb-электроды
14.	$AgSO_4$	Pt-электроды	Ag-электроды
15.	$LiCl$	Pt-электроды	Cu-электроды
16.	$Ni_2SO_4$	Pt-электроды	Ni-электроды
17.	$Co(NO_3)_2$	Pt-электроды	Co-электроды
18.	$H_2SO_4$	Pt-электроды	Ag-электроды
19.	$NaBr$	Pt-электроды	Pb-электроды
20.	$Ca_3(PO_4)_2$	Pt-электроды	Cu-электроды
21.	$PbSO_4$	Pt-электроды	Pb-электроды
22.	$LiOH$	Pt-электроды	Pb-электроды
23.	$Cu(NO_3)_2$	Pt-электроды	Cu-электроды
24.	$MgSO_4$	Pt-электроды	Cu-электроды
25.	$BaCl_2$	Pt-электроды	Ag-электроды
26.	$LiNO_3$	Pt-электроды	Ag-электроды
27.	$KOH$	Pt-электроды	Cu-электроды
28.	$SnCl_2$	Pt-электроды	Sn-электроды
29.	$FeCl_2$	Pt-электроды	Fe-электроды

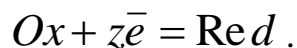


**Практическое занятие 19.**  
**Электродвижущие силы**  
**электрохимических элементов**

Условным *электродным потенциалом* ( $E_+$  и  $E_-$ ) или просто электродным потенциалом, называют ЭДС гальванического элемента, составленного из данного электрода и второго электрода, электродный потенциал которого условно принят за нуль.

В настоящее время для вычисления условных электродных потенциалов пользуются водородной шкалой, в которой при всех температурах за нуль выбран потенциал стандартного водородного электрода с активностью водородных ионов в растворе, равной единице, и давлением водорода, равном  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

При работе электрохимического элемента на каждом из электродов протекает электрохимическая реакция и устанавливается равновесие между окисленной ( $Ox$ ) и восстановленной ( $Red$ ) формами вещества



Зависимость равновесного электродного потенциала ( $E$ ) от активностей компонентов реакции выражается *уравнением Нернста*:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_{Ox}}{\prod a_{Red}} = E^0 + \frac{b_0}{z} \ln \frac{\prod a_{Ox}}{\prod a_{Red}} = E^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{\prod a_{Ox}}{\prod a_{Red}},$$

где  $\prod a_{Ox}$  – произведение активностей окисленной формы веществ, участвующих в реакции;  $\prod a_{Red}$  – произведение активностей восстановленной формы веществ, участвующих в реакции;  $z$  – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;  $T$  – температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314$  Дж/(моль·К));  $F$  – постоянная Фарадея ( $F = 96485$  Кл/моль-экв);  $E^0$  – стандартный равновесный электродный потенциал.

Комбинация констант ( $RT/F$ ) часто встречается в электрохимических уравнениях; она имеет размерность напряжения. При использовании натуральных логарифмов она обозначается через  $b_0$ ; с учетом модуля перехода к десятичным логарифмам – через  $b$ .

При 298 К значения  $b_0$  и  $b$  соответственно равны:

$$b_0 = \frac{RT}{F} = 0,02569 \text{ В}; \quad b = 2,303 \frac{RT}{F} = 0,05916 \text{ В}.$$

При других температурах значения постоянных  $b_0$  и  $b$  должны быть рассчитаны.

Значение стандартного равновесного электродного потенциала ( $E^0$ ) является константой, свойственной каждому электроду, и приведено в справочных таблицах физико-химических величин [9] (Приложение 4).

### ***Типы электродов***

***Электрод*** в электрохимическом элементе представляет собой двух- или трехфазную систему, состоящую из окисленной или восстановленной форм одного и того же вещества, находящихся в равновесии.

Различают несколько типов электродов: электроды первого рода, электроды второго рода, газовые электроды, окислительно-восстановительные и др. (Таблица 17.1).

### ***Правила схематической записи электродов***

Вещества, находящиеся в растворе, указываются слева от вертикальной черты, справа указываются вещества, образующие другую фазу, или электродный материал. Если одна фаза содержит несколько веществ, то их символы разделяются запятыми.

Например:  $Cu^{2+} / Cu^0$ ;  $Cd^{2+} / Cd(Hg)^0$ ;  $Se^{2-} / Se^0$ ;  $H^+ / H_2(Pt)$ ;  
 $Cl^- / AgCl, Ag$ ;  $Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$ .

Таблица 17.1

Тип	Пояснение, условное обозначение	Электродные реакции. Уравнение Нернста
Первого рода	<p><b>Металлические электроды</b> – электроды, состоящие из металла, погруженного в раствор, содержащий катионы этого металла. Схематическая запись: <math>Zn^{2+}/Zn^0</math></p>	<p><b>Электродная реакция:</b> <math>Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn</math> <b>Уравнение Нернста:</b> <math display="block">E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}} =</math> <math display="block">= E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{b}{2} \lg a_{Zn^{2+}}, \quad \text{т.к. } a_{Zn} = 1</math></p>
	<p><b>Неметаллические электроды</b> – электроды, состоящие из неметалла, погруженного в раствор, содержащий анионы этого неметалла. Схематическая запись: <math>Se^{2-}/Se^0</math></p>	<p><b>Электродная реакция:</b> <math>Se + 2\bar{e} = Se^{2-}</math> <b>Уравнение Нернста:</b> <math display="block">E_{Se^{2-}/Se} = E_{Se^{2-}/Se}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{Se}}{a_{Se^{2-}}} =</math> <math display="block">= E_{Se^{2-}/Se}^0 - \frac{b}{2} \lg a_{Se^{2-}}</math></p>
	<p><b>Газовые электроды</b> – электроды, состоящие из инертного металла (обычно Pt), находящегося в одновременном контакте с газом и с раствором, содержащем ионы этого газа. Схематическая запись: <math>H^+/H_2(Pt)</math></p>	<p><b>Электродная реакция:</b> <math>H^+ + 1\bar{e} = \frac{1}{2} H_2</math> <b>Уравнение Нернста:</b> <math display="block">E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}}</math></p>
Второго рода	<p>Электрод, состоящий из металла, покрытый малорастворимым соединением этого металла и погруженный в раствор соли, содержащий анионы малорастворимого соединения. Схематическая запись: <math>Cl^-/AgCl, Ag</math></p>	<p><b>Электродные реакции:</b> <math>AgCl + 1\bar{e} = Ag + Cl^-</math> <b>Уравнение Нернста:</b> <math display="block">E_{Cl^-/AgCl, Ag} = E_{Cl^-/AgCl, Ag}^0 + \frac{b}{1} \lg \frac{a_{AgCl}}{a_{Cl^-} \cdot a_{Ag}} =</math> <math display="block">= E_{Cl^-/AgCl, Ag}^0 - b \ln a_{Cl^-}</math></p>
Окислительно-восстановительные	<p>Электроды, состоящие из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий ионы какого-либо вещества в окисленной и восстановленной формах. Схематическая запись: <math>Fe^{3+}, Fe^{2+}/Pt</math></p>	<p><b>Электродная реакция:</b> <math>Fe^{3+} + 1\bar{e} = Fe^{2+}</math> <b>Уравнение Нернста:</b> <math display="block">E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{b}{1} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}</math></p>

**Электрохимические (гальванические) элементы** – это устройства для получения электрического тока за счет самопроизвольного протекания электрохимических реакций на электродах.

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента вычисляется как разность двух условных электродных потенциалов, каждый из которых вычисляется по уравнению Нернста

$$E = E_{(+)} - E_{(-)}.$$

Основу работы всякого электрохимического элемента составляют окислительно-восстановительные реакции, проходящие параллельно: на отрицательном электроде – окисление, на положительном – восстановление. Соединение электродов внешним проводником приводит к появлению в цепи электрического тока.

#### **Правила схематической записи электрохимических элементов**

Слева располагается электрод, имеющий более отрицательный потенциал, справа – электрод, имеющий более положительное значение потенциала, по краям цепей записываются металлы (материал электрода). Если между растворами находится солевой мостик, то растворы обоих электродов отделяются двумя сплошными линиями.

Например:  $(-) Pt, H_2 / HCl \parallel CuCl_2 / Cu (+)$ ;

$$E_{H^+ / H_2}^0 = 0B; \quad E_{Cu^{2+} / Cu}^0 = 0,337B; \quad E_{H^+ / H_2}^0 < E_{Cu^{2+} / Cu}^0.$$

### **Примеры решения задач**

#### **Пример**

Согласно своему Задачу: 1.

Определите тип электродов.

2. Составьте гальванический элемент.

3. Запишите уравнения электрохимических реакций, протекающих на положительном и отрицательном электродах.

4. Запишите уравнение Нернста для каждого электрода.

5. Запишите выражение для ЭДС электрохимического элемента.

6. Рассчитайте значение ЭДС элемента.

**Задача 1.**

Электрод	$a$ , моль/л	$E^0$ , В
$Zn^{2+} / Zn^0$	0,005	-0,763
$Cd^{2+} / Cd^0$	2,0	-0,403

**Задача 2.**

Электрод	$a$ , моль/л	$E^0$ , В
$H^+ / H_2 (Pt)$	0,1	0
$Cl^- / Hg_2Cl_2, Hg$	1,0	+0,268

**Задача 3.**

Электрод	$a$ , моль/л	$E^0$ , В
$S^{2-} / PbS, Pb$	0,2	-0,93
$Sn^{4+}, Sn^{2+} / Pt$	$a_{Sn^{4+}} = 0,25; a_{Sn^{2+}} = 0,1$	+0,15

**Решение:****Задача 1.**

1. Определим тип электродов.

Оба электрода представляют собой металлы, погруженные в раствор, содержащие катионы этих металлов. Следовательно, оба электрода – это электроды первого рода: цинковый и кадмиевый.

2. Составим гальванический элемент.

Так как  $E_{Cd^{2+}/Cd}^0 > E_{Zn^{2+}/Zn}^0$ , то цинковый электрод запишем слева, а кадмиевый электрод – справа:



3. Запишем уравнения электрохимических реакций.

На отрицательном электроде – окисление  $(-) Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$ ,  
на положительном электроде – восстановление  $(+) Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd^0$ .

4. Запишем уравнение Нернста для каждого электрода.

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{b}{2} \lg a_{Zn^{2+}}, \text{ так как } a_{Zn} = 1;$$

$$E_{Cd^{2+}/Cd} = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd}} = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 + \frac{b}{2} \lg a_{Cd^{2+}}, \text{ так как } a_{Cd} = 1.$$

5. Запишем выражение для ЭДС электрохимического элемента.

$$E = E_{Cd^{2+}/Cd} - E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 + \frac{b}{2} \lg a_{Cd^{2+}} - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - \frac{b}{2} \lg a_{Zn^{2+}} = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

6. Рассчитаем значение ЭДС элемента.

$$E = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = -0,403 - (-0,763) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2,0}{0,005} = 0,437 \text{ В}$$

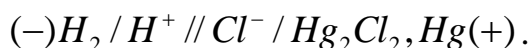
### Задача 2.

1. Определим тип электродов.

Первый электрод представляет собой инертный металл (Pt), находящийся в контакте одновременно с газообразным водородом и ионами водорода – газовый (водородный) электрод; второй электрод представляет собой металл (ртуть), покрытый малорастворимым соединением (каломелью), погруженный в раствор, содержащий хлорид-ионы, следовательно, это электрод второго рода (каломельный).

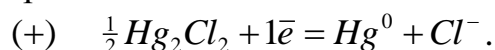
2. Составим гальванический элемент.

Так как  $E_{Cl^-/Hg_2Cl_2, Hg}^0 > E_{H^+/H_2(Pt)}^0$ , то водородный электрод запишем слева, а каломельный электрод – справа:



3. Запишем уравнения электрохимических реакций.

На отрицательном электроде – окисление  $(-) \quad \frac{1}{2} H_2 - 1\bar{e} = H^+$ ,  
на положительном электроде – восстановление



4. Запишем уравнение Нернста для каждого электрода.

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{b}{1} \lg \frac{a_{H^+}}{\tilde{p}_{H_2}^{\frac{1}{2}}} = E_{H^+/H_2}^0 + b \lg a_{H^+}, \quad \text{так как } \tilde{p}_{H_2}^{\frac{1}{2}} = 1;$$

$$E_{Cl^-/Hg_2Cl_2, Hg} = E_{Cl^-/Hg_2Cl_2, Hg}^0 + b \lg \frac{a_{Hg_2Cl_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{Hg} \cdot a_{Cl^-}} = E_{Cl^-/Hg_2Cl_2, Hg}^0 - b \lg a_{Cl^-},$$

так как  $a_{Hg} = 1, \quad a_{Hg_2Cl_2}^{\frac{1}{2}} = 1$ .

5. Запишем выражение для ЭДС электрохимического элемента.

$$E = E_{Cl^-/Hg_2Cl_2, Hg} - E_{H^+/H_2} = E_{Cl^-/Hg_2Cl_2, Hg}^0 - b \lg a_{Cl^-} - E_{H^+/H_2}^0 - b \lg a_{H^+}$$

6. Рассчитаем значение ЭДС элемента.

$$E = 0,268 - 0,059 \lg 1,0 - 0 - 0,059 \lg 0,1 = 0,327 \text{ В}.$$

### Задача 3.

1. Определим тип электродов.

Первый электрод представляет собой металл (свинец), покрытый малорастворимым соединением (сульфидом свинца), погруженный в раствор, содержащий сульфид-ионы, следовательно, это электрод второго рода – свинецсульфидный; второй электрод представляет собой инертный металл (Pt), погруженный в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы ионов олова, следовательно, этот электрод – окислительно-восстановительный (оловянный).

2. Составим гальванический элемент.

Так как  $E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}(\text{Pt})}^0 > E_{\text{S}^{2-}/\text{PbS}, \text{Pb}}^0$ , то свинецсульфидный электрод запишем слева, а оловянный электрод – справа:



3. Запишем уравнения электрохимических реакций.

На отрицательном электроде – окисление  $(-)$   $\text{Pb}^0 + \text{S}^{2-} - 2\bar{e} = \text{PbS}$ ,  
на положительном электроде – восстановление  $(+)$   $\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$ .

4. Запишем уравнение Нернста для каждого электрода.

$$E_{\text{S}^{2-}/\text{PbS}, \text{Pb}}^b = E_{\text{S}^{2-}/\text{PbS}, \text{Pb}}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{\text{PbS}}}{a_{\text{Pb}} \cdot a_{\text{S}^{2-}}} = E_{\text{S}^{2-}/\text{PbS}, \text{Pb}}^0 - \frac{b}{2} \lg a_{\text{S}^{2-}},$$

так как  $a_{\text{Pb}} = 1$ ,  $a_{\text{PbS}} = 1$ .

$$E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Pt}} = E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Pt}}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}.$$

5. Запишем выражение для ЭДС электрохимического элемента.

$$E = E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Pt}} - E_{\text{S}^{2-}/\text{PbS}, \text{Pb}} = E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Pt}}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} - E_{\text{S}^{2-}/\text{PbS}, \text{Pb}}^0 + \frac{b}{2} \lg a_{\text{S}^{2-}}.$$

6. Рассчитаем значение ЭДС элемента.

$$E = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,25}{0,1} - (-0,93) + \frac{0,059}{2} \lg 0,2 = 1,07 \text{ В}.$$

### Задачи для самостоятельного решения

Согласно своему варианту:

1. Определите тип электродов.
2. Составьте гальванический элемент.
3. Запишите уравнения электрохимических реакций, протекающих на положительном и отрицательном электродах.
4. Запишите уравнение Нернста для каждого электрода.
5. Запишите выражение для ЭДС электрохимического элемента.
6. Рассчитайте значение ЭДС элемента.

Вариант	Электрод	$a$ , моль/л	$E^0$ , В
1	$Zn^{2+} / Zn^0$	0,01	-0,763
	$Cl^- / AgCl, Ag$	0,02	+0,222
2	$Cl^- / Cl_2(Pt)$	0,09	+1,360
	$Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$	$a_{Fe^{3+}} = 1,5; a_{Fe^{2+}} = 0,5$	+0,77
3	$Pb^{2+} / Pb^0$	0,02	-0,126
	$Cl^- / Hg_2Cl_2, Hg$	0,03	+0,268
4	$Cd^{2+} / Cd^0$	0,05	-0,403
	$Cl^- / Cl_2(Pt)$	0,1	+1,360
5	$Cu^{2+} / Cu^0$	0,07	+0,337
	$Sn^{4+}, Sn^{2+} / Pt$	$a_{Sn^{4+}} = 0,5; a_{Sn^{2+}} = 0,2$	+0,15
7	$H^+ / H_2(Pt)$	0,07	0
	$SO_4^{2-} / HgSO_4, Hg$	0,15	+0,615
8	$Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$	0,01	+0,77
	$Br^- / AgBr, Ag$	0,05	+0,071
9	$Pb^{2+} / Pb^0$	0,3	-0,126
	$S^{2-} / HgS, Hg$	0,6	-0,69
10	$Cd^{2+} / Cd^0$	1,0	-0,403
	$Cl^- / AgCl, Ag$	0,05	+0,222
11	$Co^{2+} / Co$	0,6	-0,277
	$OH^- / HgO, Hg$	0,01	+0,098
12	$Cd^{2+} / Cd^0$	0,05	-0,403
	$Br^- / AgBr, Ag$	0,01	+0,071
6	$Ag^+ / Ag^0$	0,07	+0,799
	$Sn^{4+}, Sn^{2+} / Pt$	$a_{Sn^{4+}} = 0,15; a_{Sn^{2+}} = 0,3$	+0,15
13	$H^+ / H_2(Pt)$	0,01	0



	$Br^- / AgBr, Ag$	0,90	+0,071
14	$Pb^{2+} / Pb^0$	1,0	-0,126
	$Cl^- / Cl_2(Pt)$	0,5	+1,36
15	$S^{2-} / HgS, Hg$	0,07	-0,69
	$Zn^{2+} / Zn^0$	0,15	-0,763
16	$H^+ / H_2(Pt)$	0,5	0
	$Br^- / Hg_2Br_2, Hg$	0,05	0,14
17	$Sn^{4+}, Sn^{2+} / Pt$	$a_{Sn^{4+}} = 0,4; a_{Sn^{2+}} = 0,2$	+0,15
	$Cl^- / Cl_2(Pt)$	0,06	+1,360
18	$H^+ / H_2(Pt)$	0,1	0
	$Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$	$a_{Fe^{3+}} = 0,5; a_{Fe^{2+}} = 0,25$	+0,77
19	$Co^{2+} / Co$	0,6	-0,277
	$S^{2-} / FeS, Fe$	0,03	-0,95
20	$SO_4^{2-} / HgSO_4, Hg$	0,02	+0,615
	$Cl^- / Cl_2(Pt)$	0,6	+1,360
21	$Ag^+ / Ag^0$	0,5	+0,799
	$S^{2-} / HgS, Hg$	0,25	-0,69
22	$Pb^{2+} / Pb^0$	0,5	-0,126
	$SO_4^{2-} / Ag_2SO_4, Ag$	0,25	+0,654
23	$Cl^- / AgCl, Ag$	0,01	+0,222
	$Co^{2+} / Co$	0,5	-0,277
24	$Cd^{2+} / Cd^0$	0,25	-0,403
	$Ag^+ / Ag^0$	0,55	+0,799
25	$Zn^{2+} / Zn^0$	0,1	-0,763
	$Cu^{2+}, Cu^+ / Pt$	$a_{Cu^{2+}} = 1,5; a_{Cu^+} = 0,5$	+0,153
26	$Br^- / AgBr, Ag$	0,10	+0,071
	$Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$	$a_{Fe^{3+}} = 1,5; a_{Fe^{2+}} = 0,5$	+0,77
27	$Co^{2+} / Co$	0,70	-0,277
	$SO_4^{2-} / HgSO_4, Hg$	0,50	+0,615
28	$Cl^- / AgCl, Ag$	0,60	+0,222
	$Fe^{2+} / Fe$	0,1	-0,440
29	$Hg^{2+} / Hg$	0,05	+0,854
	$H^+ / H_2, Pt$	0,45	0
30	$Zn^{2+} / Zn^0$	0,50	-0,763
	$S^{2-} / HgS, Hg$	0,25	-0,69

Приложение 1

Термодинамические свойства веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(К·моль)	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$C_{p,298}^0$ , Дж/(К·моль)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$		
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
<b>Простые вещества</b>							
Ag (т)	0	42,55	0	25,44	23,97	5,27	-0,25
C (графит)	0	5,74	0	8,54	16,86	4,77	-0,54
Cl <sub>2</sub> (г)	0	222,98	0	33,93	37,03	0,67	-2,85
Fe (т)	0	27,15	0	24,98	17,24	24,77	-
H <sub>2</sub> (г)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50
I <sub>2</sub> (г)	62,43	260,60	19,39	36,90	37,40	0,59	-0,71
N <sub>2</sub> (г)	0	191,50	0	29,12	27,88	4,27	-
O <sub>2</sub> (г)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	-3,77
O <sub>3</sub> (г)	142,26	238,82	162,76	39,25	47,02	8,04	-9,04
S (монокл)	0,38	32,55	0,19	23,64	23,64	-	-
S (ромб)	0	31,92	0	22,68	22,68	-	-
S <sub>2</sub> (г)	128,37	228,03	79,42	32,51	36,11	1,09	-3,51
Zn (т)	0	41,63	0	25,44	22,38	10,04	-
<b>Неорганические вещества</b>							
AgNO <sub>3</sub> (т)	-124,52	140,92	-33,60	93,05	36,65	189,12	-
CO (г)	-110,53	197,55	-137,15	29,14	28,41	4,10	-0,46
CO <sub>2</sub> (г)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54
COCl <sub>2</sub> (г)	-219,50	283,64	-205,31	57,76	67,15	12,03	-9,04
COS (г)	-141,70	231,53	-168,94	41,55	48,12	8,45	-8,20
CS <sub>2</sub> (ж)	88,70	151,04	64,41	75,65	-	-	-
CS <sub>2</sub> (г)	116,70	237,77	66,55	45,48	52,09	6,69	-7,53
CaCO <sub>3</sub> (т)	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47	104,52	21,92	-25,94
CaO (т)	-635,09	38,07	-603,46	42,05	49,62	4,52	-6,95
Ca(OH) <sub>2</sub> (т)	-985,12	83,39	-897,52	87,49	105,19	12,01	-19,00
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (т)	-4120,82	235,98	-3884,9	227,82	201,84	166,02	-20,92
FeO (т)	-264,85	60,75	-244,30	49,92	50,80	8,61	-3,31
FeS <sub>2</sub> (т)	-177,40	52,93	-166,05	62,17	74,81	5,52	-12,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-822,16	87,45	-740,34	103,76	97,74	72,13	-12,89
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (т)	-1117,13	146,19	-1014,17	150,79	86,27	208,92	-
HCl (г)	-92,31	186,79	-95,30	29,14	26,53	4,60	1,09
HJ (г)	26,36	206,48	1,58	29,16	26,32	5,94	0,92
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96
H <sub>2</sub> O (г)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33
H <sub>2</sub> S (г)	-20,60	205,70	-33,50	33,44	29,37	15,40	-
MgCO <sub>3</sub> (т)	-1095,85	65,10	-1012,15	76,11	77,91	57,74	-17,41
MgO (т)	-601,49	27,07	-569,27	37,20	48,98	3,14	-11,44
Mg(OH) <sub>2</sub> (т)	-924,66	63,18	-833,75	76,99	46,99	102,85	-
NH <sub>3</sub> (ж)	-69,87	-	-	80,75	-	-	-
NH <sub>3</sub> (г)	-45,94	192,66	-16,48	35,16	29,80	25,48	-1,67
NH <sub>4</sub> Cl (т)	-314,22	95,81	-203,22	84,10	-	-	-
NO (г)	91,26	210,64	87,58	29,86	29,58	3,85	-0,59

NOCl (г)	52,59	263,50	66,37	39,37	44,89	7,70	-6,95
NO <sub>2</sub> (г)	34,19	240,06	52,29	36,66	41,16	11,33	-7,02
N <sub>2</sub> O (г)	82,01	219,83	104,12	38,62	45,69	8,62	-8,53
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (г)	13,30	355,65	117,14	95,28	127,45	16,54	-32,85
NaHCO <sub>3</sub> (г)	-947,30	102,10	-849,65	87,70	44,89	143,89	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (г)	-1130,80	138,80	-1048,20	111,30	70,63	135,6	-
PCl <sub>3</sub> (г)	-287,02	311,71	-267,98	71,84	80,11	3,10	7,99
PCl <sub>5</sub> (г)	-445,89	170,80	-318,36	-	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (г)	-1507,2	140,3	-1371,7	41,8	35,06	22,61	-
SO <sub>2</sub> (г)	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70
SO <sub>3</sub> (г)	-395,85	256,69	371,17	50,09	64,98	11,75	-16,37
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ж)	-394,13	216,31	-321,49	133,89	133,89	-	-
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (г)	-363,17	311,29	-318,85	77,40	87,91	16,15	-14,23
SiO <sub>2</sub> (г)	-910,94	41,84	-856,67	44,43	46,99	34,31	-11,30
ZnO (г)	-348,11	43,51	-318,10	40,25	48,99	5,10	-9,12
ZnS (г)	-205,18	57,66	-200,44	45,36	49,25	5,27	4,85
<b>Органические соединения</b>							
Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(К·моль)	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$C_{p,298}^0$ , Дж/(К·моль)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$		
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
CH <sub>4</sub> (г) метан	-74,85	186,27	-50,85	35,71	14,32	74,66	-17,43
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г) ацетилен	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	-26,48
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г) этан	-84,67	229,49	-32,93	52,64	5,75	175,11	-57,85
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж) бензол	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50	255,01	-
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г) бензол	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,09	400,12	-169,8
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (г) циклогексан	-123,14	298,24	31,70	106,27	-51,71	598,77	-230,0
CH <sub>2</sub> O (г) формальдегид	-115,90	218,78	-109,94	35,39	18,82	58,38	-15,61
CH <sub>4</sub> O (ж) метанол	-238,57	126,78	-166,27	81,60	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (г) ацетальдегид	-166,00	264,20	-132,95	54,64	13,00	153,50	-53,70
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (ж) уксусная кислота	-484,09	159,83	-389,36	123,43	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (ж) этанол	-276,98	160,67	-174,15	11,96	-	-	-

Приложение

2 Константы диссоциации слабых электролитов

<i>Электролит</i>	<i>K</i>	<i>Электролит</i>	<i>K</i>
CH <sub>3</sub> COOH	1,75·10 <sup>-5</sup>	HCOOH	1,77·10 <sup>-4</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	1,34·10 <sup>-5</sup>	HOCl	2,95·10 <sup>-8</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	1,51·10 <sup>-5</sup>	HNO <sub>2</sub>	6,9·10 <sup>-4</sup>
<i>изо</i> - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	1,40·10 <sup>-5</sup>	HCN	5,00·10 <sup>-10</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	6,14·10 <sup>-5</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,1·10 <sup>-3</sup>
CHCl <sub>2</sub> COOH	5,0·10 <sup>-2</sup>	NH <sub>4</sub> OH	1,75·10 <sup>-5</sup>
CCl <sub>3</sub> COOH	2,0·10 <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	9,3·10 <sup>-7</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH·H <sub>2</sub> O	5,4·10 <sup>-4</sup>		

Приложение

3 Произведения растворимости малорастворимых соединений

<i>Соединение</i>	<i>L<sub>p</sub></i>	<i>Соединение</i>	<i>L<sub>p</sub></i>
AgBr	5,3·10 <sup>-13</sup>	CaF <sub>2</sub>	4,0·10 <sup>-11</sup>
AgBrO <sub>3</sub>	5,5·10 <sup>-5</sup>	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,5·10 <sup>-5</sup>
AgCl	1,78·10 <sup>-10</sup>	Pb(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,6·10 <sup>-13</sup>
AgJO <sub>3</sub>	3,0·10 <sup>-8</sup>	PbSO <sub>4</sub>	1,6·10 <sup>-8</sup>
BaCO <sub>3</sub>	4,0·10 <sup>-10</sup>	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,6·10 <sup>-7</sup>
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,1·10 <sup>-7</sup>	TlBr	3,9·10 <sup>-6</sup>
BaCrO <sub>4</sub>	1,2·10 <sup>-10</sup>	TlSCN	1,7·10 <sup>-4</sup>
BaSO <sub>4</sub>	1,1·10 <sup>-10</sup>	TlCl	1,7·10 <sup>-4</sup>
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,3·10 <sup>-9</sup>	TlI	5,75·10 <sup>-8</sup>

## Стандартные электродные потенциалы в водных растворах

Электрод	$E^0$ , В	Электрод	$E^0$ , В
Электроды первого рода			
$Li^+ / Li$	-3,045	$Fe^{2+} / Fe$	-0,440
$K^+ / K$	-2,925	$Cd^{2+} / Cd^0$	-0,403
$Na^+ / Na$	-2,714	$Co^{2+} / Co$	-0,277
$Ba^{2+} / Ba$	-2,906	$Ni^{2+} / Ni$	-0,250
$Ca^{2+} / Ca$	-2,866	$Sn^{2+} / Sn$	-0,236
$Mg^{2+} / Mg$	-2,363	$Cu^{2+} / Cu^0$	+0,337
$Zn^{2+} / Zn^0$	-0,763	$Ag^+ / Ag^0$	+0,799
$Pb^{2+} / Pb^0$	-0,126	$Hg^{2+} / Hg$	+0,854
Газовые электроды			
$H^+ / H_2(Pt)$	0	$Cl^- / Cl_2(Pt)$	+1,360
Электроды второго рода			
$S^{2-} / FeS, Fe$	-0,95	$Cl^- / AgCl, Ag$	+0,222
$S^{2-} / HgS, Hg$	-0,69	$Cl^- / Hg_2Cl_2, Hg$	+0,268
$Br^- / AgBr, Ag$	+0,071	$SO_4^{2-} / HgSO_4, Hg$	+0,615
$Br^- / Hg_2Br_2, Hg$	0,140	$SO_4^{2-} / Ag_2SO_4, Ag$	+0,654
$OH^- / HgO, Hg$	+0,098		
Окислительно-восстановительные электроды			
$Sn^{4+}, Sn^{2+} / Pt$	+0,15	$Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$	+0,77
$Cu^{2+}, Cu^+ / Pt$	+0,153		

## Рекомендуемая литература

### 1. Основная литература:

1. Физическая химия / В.И. Грызунов, И.Р. Кузеев, Е.В. Пояркова и др. – 2-е изд., стер. – Москва : Издательство «Флинта», 2014. – 250 с. 1. Ипполитов Е. Г. Физическая химия : учебник для студентов вузов / Е. Г. Ипполитов, А. В. Артемов, В. В. Батраков; под ред. Е. Г. Ипполитова. - М. : Академия, 2012. - 448 с. - (Высшее профессиональное образование). - Библиогр.: с. 446.

### 2. Дополнительная литература:

1. Семиохин, И. А. Физическая химия: учебное пособие для вузов / И. А. Семиохин. - М. : Изд-во МГУ, 2001. - 272 с. - Библиогр. : с. 256. - Предм. указ. : с. 265.

2. Зимон, А. Д. Физическая химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон; М-во образования РФ, МГТИ. - М. : АГАР, 2003. - 320с. - Библиогр. : с. 317.

3. Физическая химия: В 2-х кн./Под ред. К.С. Краснова, Кн. 2, Электрохимия. Химическая кинетика и катализ . - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1995. – с. 319.

4. Физическая химия : учебное пособие для вузов / [И. Н. Годнев, К.С. Краснов, Н.К. Воробьев и др.]; под ред. К.С. Краснова. - М.: Высшая школа, 1982. - 687 с. - Библиогр.: с. 663-664. - Прил.: с. 665-672. - Предм. указ.: с. 687.

### Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.

2. [www.biblioclub.ru](http://www.biblioclub.ru) – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».

3. [catalog.ncstu.ru](http://catalog.ncstu.ru) – Электронный каталог фолиант СКФУ

4. [www.library.stavsu.ru](http://www.library.stavsu.ru) – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Невинномысский технологический институт (филиал)

***МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ***

по выполнению лабораторных работ по  
дисциплине «Физическая химия»  
для студентов заочной формы обучения  
направления подготовки 18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2020

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Физическая химия» для студентов заочной формы обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология.

*Составители*

*Л.В. Москаленко, канд.техн.наук*

*Е.В. Вернигорова, ассистент.*

*Отв. редактор*

*А.Л. Проскурнин, канд.хим.наук, доцент.*

/



## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	Ошибка! Закладка не определена.
1 ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ .....	5
1.1 Отличие задач по физической химии от задач по другим курсам .....	5
1.2 Как получить прямолинейную зависимость .....	5
1.3 Источники недостающих данных для задач.....	7
1.4 Построение графика.....	8
1.5 Как правильно прочитать и записать условие задачи в символах .....	12
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ .....	25
2 РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ .....	25
2.1 Основные положения рефрактометрии .....	25
2.2 Аддитивность рефракции .....	43
2.3 Рефракция смеси двух жидкостей .....	46
2.4 Количественный анализ бинарной жидкой смеси .....	50
2.5 Определение рефракции твердого вещества .....	53
2.6 Определение концентрации сахарозы рефрактометрическим методом ...	56
2.7 Вопросы для обсуждения .....	59
3 ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ .....	60
3.1 Основные теоретические положения термохимии .....	60
3.2 Экспериментальная часть.....	69
3.3 Определение интегральной теплоты растворения.....	78
3.4 Определение теплоты образования кристаллогидрата .....	81
3.5 Определение теплоты реакции нейтрализации.....	85
3.6 Определение теплоты окислительно-восстановительной реакции .....	89
3.7 Вопросы для обсуждения .....	93
4 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ .....	94
4.1 Изучение влияния температуры на химическое равновесие .....	94
4.2 Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия.....	104
4.3 Техника безопасности.....	109
4.4 Вопросы для обсуждения .....	110
5 КРИОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ .....	111
5.1 Основные положения криоскопии .....	111
5.2 Определение молекулярной массы вещества криоскопическим методом	125
5.3 Определение молекулярной массы органического вещества из растворов на основе жидких растворителей .....	129
5.4 Определение изотонического коэффициента криоскопическим методом	132
5.5 Определение кажущейся степени диссоциации сильного электролита криоскопическим методом .....	136
5.6 Вопросы для обсуждения .....	139
6 ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ.....	140
6.1 Диаграмма состояния однокомпонентной системы – H <sub>2</sub> O.....	140
6.2 Техника безопасности.....	151
6.3 Вопросы для обсуждения .....	152

7 ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ «ЖИДКОСТЬ $\leftrightarrow$ ПАР» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ .....	153
7.1 Изучение гетерогенного равновесия «жидкость $\leftrightarrow$ пар» в бинарных жидких смесях .....	153
7.2 Техника безопасности.....	166
7.3 Вопросы для обсуждения .....	167
8 ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ «ЖИДКОСТЬ $\leftrightarrow$ ТВЕРДОЕ» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ .....	168
8.1 Теоретические основы .....	168
8.2 Построение диаграммы плавкости бинарной системы дифениламин - нафталин.....	177
8.3 Вопросы для обсуждения .....	180
9 КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ .....	181
9.1 Теоретические основы .....	181
9.2 Исследование кинетики реакции йодирования ацетона .....	194
9.3 Кинетика химических реакций. определение константы омыления сложного эфира.....	199
9.4 Изучение скорости разложения мурексида в кислой среде.....	203
9.5 Изучение кинетики реакции каталитического разложения пероксида водорода .....	208
9.6 Влияние массы катализатора на скорость химической реакции при гетерогенном катализе .....	213
9.7 Вопросы для обсуждения .....	218
ПРАКТИКУМ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ .....	219
10 Химическая термодинамика. Химическое равновесие. Фазовые равновесия. Химическая кинетика .....	219
10.1 Теоретические основы.....	219
10.2 ЗАДАНИЕ ПО КОНТРОЛЬНЫМ РАБОТАМ.....	237
10.3 ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ НА КОНТРОЛЬНЫЕ РАБОТЫ .....	240
ЛИТЕРАТУРА .....	252
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	253

## **ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ**

В данном разделе работы разобрано несколько типовых задач по первым разделам курса физической химии, показаны требования к оформлению задач, приведены наиболее часто встречающиеся ошибки.

### **1.1 Отличие задач по физической химии от задач по другим курсам**

Так как физическая химия – это наука, сочетающая в себе и физику, и химию, то и задачи по физической химии включают в себя элементы этих наук. Часто бывает необходимо не просто вычислить по формуле какую-либо величину, а используя экспериментальные данные, подтвердить закономерность изменения какого-либо свойства изучаемой системы.

В ряде задач искомые величины находятся графически. Графики в физической химии – это не только иллюстрации экспериментальных зависимостей. Во многом от правильности построения графика зависит правильность решения всей задачи. После первого прочтения условия задачи не всегда бывает понятно, какие координаты нужно выбрать для графика. Рассмотрим на примерах, как правильно выбрать оси координат и как грамотно построить графики при решении задач.

### **1.2 Как получить прямолинейную зависимость**

В ряде задач по экспериментальным (справочным) данным нужно найти величины, входящие в различные физико-химические законы. Не всегда эти законы представляют собой линейную зависимость одного свойства от другого. Однако для графического определения каких-либо величин удобнее использовать именно линейную зависимость.

Существует несколько способов получения прямолинейной зависимости между свойствами. Способы определяются формой уравнений зависимости одних свойств от других. В данном разделе, не останавливаясь подробно на смысле понятий, входящих в уравнения, рассмотрим именно способы преобразова-

ния исходной формы зависимости свойств в прямолинейную. Например, известно уравнение Бачинского, показывающее, как вязкость жидкости ( $\eta^o$ , верхний индекс "о" свидетельствует о том, что мы говорим о свойстве чистого вещества) зависит от удельного объема ( $v_{уд}^o$ )

$$\eta^o = \frac{k_1}{v_{уд}^o - k_2}, \quad (1.1)$$

где  $k_1, k_2$  – константы уравнения Бачинского.

Очевидно, что для получения линейной зависимости между такими свойствами вещества, как вязкость  $\eta^o$  и удельный объем  $v_{уд}^o$ , нужно привести уравнение (1.1) к виду:

$$\frac{1}{\eta^o} = \frac{v_{уд}^o - k_2}{k_1} = \frac{v_{уд}^o}{k_1} - \frac{k_2}{k_1}. \quad (1.2)$$

Из анализа уравнения (1.2) видно, что величина, обратная вязкости  $\frac{1}{\eta^o}$ , линейно зависит от удельного объема  $v_{уд}^o$ . Чтобы найти константы уравнения, обычно строят график в координатах  $\frac{1}{\eta^o} \div v_{уд}^o$ , по угловому коэффициенту прямой определяют константу  $k_1$ , а затем рассчитывают или графически находят константу  $k_2$ .

Другой способ приведения зависимости к линейному виду разберем на примере решения задачи 1.1.

**Задача 1.1.** По табличным данным зависимости значения вязкости анилина от температуры нужно найти энергию активации вязкого течения.

*Решение.* Известно, что вязкость чистого вещества ( $\eta^o$ ) зависит от температуры по уравнению Френкеля:

$$\eta^o = k \cdot \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right), \quad (1.3)$$

где  $k, E_\eta$  – константы, характерные для данного вещества,  $E_\eta$  называется энер-

гией активации вязкого течения;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К).

В данном случае получить линейную зависимость можно, если уравнение (1.3) прологарифмировать. Получим

$$\ln \eta^\circ = \ln k + \frac{E_\eta}{RT}. \quad (1.4)$$

Если зависимость вязкости от температуры действительно определяется уравнением Френкеля, то в координатах  $\ln \eta^\circ \div \frac{1}{T}$  мы получим прямую линию с угловым коэффициентом  $a$ , равным  $a = \frac{E_\eta}{R}$ .

Часто при построении графиков удобнее использовать не величину  $\frac{1}{T}$ , так как значения получаются довольно малыми, а величину  $\frac{10^3}{T}$ . Перепишем уравнение (1.4) следующим образом:

$$\ln \eta^\circ = \ln k + \frac{10^3 E_\eta}{10^3 RT}. \quad (1.5)$$

Тогда при построении графика в координатах  $\ln \eta^\circ \div \frac{10^3}{T}$  энергия активации будет определяться через угловой коэффициент  $a$  так:  $E_\eta = R \cdot 10^3 a$ .

### 1.3 Источники недостающих данных для задач

Величины вязкости чистых веществ при разных температурах можно найти во многих справочниках по химии, например, в [6].

Ниже приведен фрагмент таблицы значения вязкости жидкостей в интервале температур 273–333 К [6, С.9]:

Вещество	$\eta^\circ \cdot 10^3$ , Па·с, при температуре, К			
	273	283	293	303
Анилин	10,20	6,16	4,40	3,20

В ячейках таблицы приведены не истинные величины вязкости, а значения, увеличенные в 1000 раз, поэтому в заголовке таблицы вязкость  $\eta^o$  записана с соответствующим множителем  $10^3$ .

В таком представлении значений в таблице и кроется источник большого количества студенческих ошибок. Чтобы их избежать, нужно при считывании значения искомой величины из таблицы учитывать следующее:

а) если в шапке таблицы записан символ свойства, умноженный на 10 в какой-то степени, как в нашем фрагменте таблицы, то найденное для конкретного вещества значение нужно умножить на 10 в обратной степени. Например, значение вязкости при 273 К  $\eta^o = 10,20 \cdot 10^{-3}$  Па·с;

б) если в шапке таблицы записан символ свойства, затем стоит запятая и какая-то степень десяти, то найденное для конкретного вещества значение нужно взять из таблицы в виде произведения на 10 в этой степени. Например, если в шапке таблицы было бы указано  $\eta^o, 10^{-3}$ , Па·с, то при 273 К мы бы записали следующее значение вязкости:  $\eta^o = 10,20 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

Подобного подхода следует придерживаться и при оформлении графиков или нахождении значений графическими методами.

#### 1.4 Построение графика

Прежде всего, нужно помнить, что графиком придется пользоваться для дальнейших расчетов, значит, он должен быть удобен для работы. Поэтому, когда вы выбираете масштаб и рассчитываете, сколько клеток (если вы строите на бумаге в клетку) или сколько сантиметров (если строите на миллиметровой бумаге) положить на одно деление шкалы, не ставьте перед собой цель разместить график на всем пространстве бумаги, отведенном для него. Лучше оставить немного места с боков, сверху и снизу, но сделать разумный масштаб, чем занять всю площадь листа, но с неудобным для работы масштабом. Ведь неудобный масштаб неизбежно приведет к ошибкам, как при нанесении экспериментальных точек, так и при считывании затем данных с графика. Приведем пример

построения графика к задаче 1.1.

Воспользуемся уравнением Френкеля в логарифмическом виде (5). Оформим данные условия задачи, а также вспомогательные расчетные данные для получения линейной зависимости свойств в виде таблицы. Значения  $\eta^0$  и  $T$  – это справочные данные, а  $\ln(\eta^0)$  и  $1/T$  – это результат наших вычислений, произведенных по справочным данным, для получения линейной зависимости свойств.

Величина	Значение				
$T, \text{K}$	273	283	293	303	313
$\eta^0, \text{Па}\cdot\text{с}$	$10,2 \cdot 10^{-3}$	$6,16 \cdot 10^{-3}$	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$
$\ln \eta^0$	-4,59	-5,09	-5,43	-5,74	-6,05
$1/T, \text{K}^{-1}$	3,66	3,53	3,41	3,30	3,19

Теперь нужно построить график в координатах  $\ln \eta^0 \div \frac{10^3}{T}$ .

### Выбор масштаба и оформление осей координат

Основа выбора – те значения, которые даны в задаче.

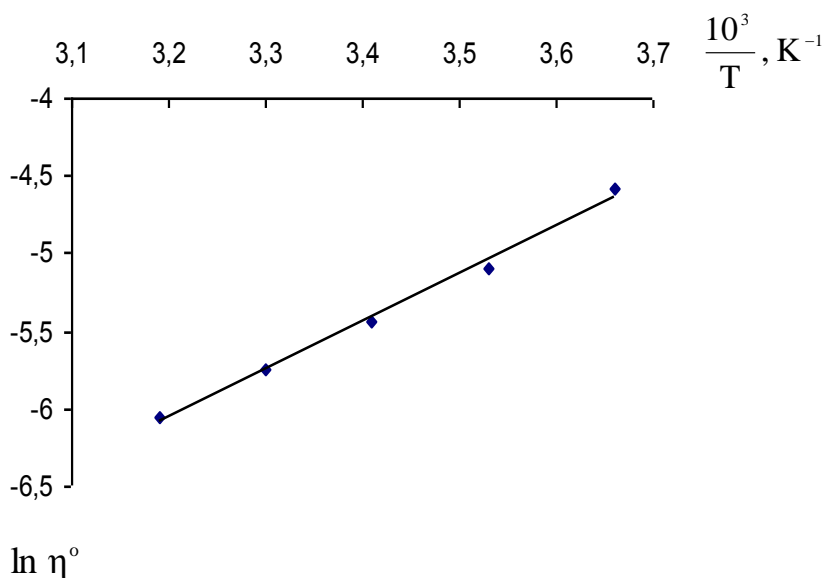
По оси ординат (рисунок 1.1) меньшее значение составляет -6,05, большее значение составляет -4,59. Интервал изменения величины  $\ln(\eta^0)$  по оси ординат должен включать нижнее и верхнее значения. Нет необходимости начинать шкалу от нуля, так как все данные условия задачи расположены в диапазоне, далеком от нуля. Выберем диапазон шкалы -6,5... - 4,0.

По оси абсцисс меньшее значение 3,19, большее – 3,66. Значения таковы, что не имеет смысла начинать шкалу оси абсцисс от нуля, начнем ее от значения 3,1, а закончим значением 3,7.

При правильном выборе масштаба линия зависимости на координатной плоскости будет расположена примерно под углом  $45^\circ$ , то есть так, что погрешность графического определения величин будет минимальной.

На рисунке 1.1 мы привели пример правильного оформления координатных осей:

- интервалы изменения значений соответствующих осей перекрывают значения данных, приведенных в задаче;
- масштабные деления на осях нанесены через равные промежутки;
- подписаны значения только для делений масштабной шкалы;
- оси подписаны, указана размерность величин.



*Рисунок 1.1 – Зависимость натурального логарифма вязкости анилина от обратной температуры*

В студенческих работах встречается много ошибок при оформлении графиков. Во-первых, попадаются удивительные масштабы, например, иной раз на 10 единиц величины какого-либо свойства студент отводит 7, 9, 11 и т. д. клеток. Зачем? **Неудобно самому, неудобно проверяющему!**

Во-вторых, масштабные деления наносят неравномерно, причем бывает и масштаб неравномерный, а бывает, что масштаб правильный, но деления подписаны или только в начале оси, или только в конце.

В-третьих, некоторые студенты зачем-то на оси координат наносят значения данных из условия задачи, забывая при этом, что правильно нанесенные точки на график с правильным масштабом легко читаются и подписывать еще раз их значения нет необходимости.



В-четвертых, часто забывают подписать оси, указать размерность величин, вообще забывают подписать рисунок.

### **Нанесение точек на график и вычисление углового коэффициента**

Понятно, что при нанесении точек на график происходит некоторое округление данных. Вряд ли в том масштабе, который был выбран для задачи 1, можно нанести точно, например, значение 4,59 – реально на графике это будет 4,6. При нанесении точек на график не нужно подписывать их координаты рядом с точкой. График строится для дальнейших вычислений и излишняя информация на координатной плоскости только мешает.

Иногда точки на графике расположены почти по прямой линии, иногда существует некоторый разброс. Линию нужно провести так, чтобы часть точек располагалась сверху над прямой, а примерно такая же часть – снизу. Можно воспользоваться методом наименьших квадратов и точно построить прямую, а можно произвести усреднение "на глаз". Нужно помнить, что все точки "равноправны" и нельзя просто так отбрасывать какую-либо из них.

*Как найти угловой коэффициент?* Нужно взять на прямой две достаточно удаленные друг от друга точки и определить их координаты. Затем вычислить его по формуле (пример рассматриваемой задачи)

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{(\ln \eta^{\circ})_1 - (\ln \eta^{\circ})_2}{\left(10^3 / T\right)_1 - \left(10^3 / T\right)_2}.$$

При расчете углового коэффициента значения для расчета нужно брать только в точках, принадлежащих построенной прямой (это уже усредненная зависимость). Конечно, если прямая содержит некоторые точки из тех, по которым была построена, тогда значения для этих точек можно брать из таблицы данных. В нашем примере угловой коэффициент равен

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(\ln \eta^{\circ})_1 - (\ln \eta^{\circ})_2}{\left(10^3 / T\right)_1 - \left(10^3 / T\right)_2} = \frac{-4,6 - (-6,0)}{3,66 - 3,19} = 2,979 \text{ K}^{-1}.$$

Еще одно важное замечание. Чисто психологически всегда приятнее получать положительный результат, поэтому часто студент, не задумываясь, и в

числителе и в знаменателе выражения углового коэффициента из большей величины вычитает меньшую. Но иногда угловой коэффициент и должен получиться отрицательным. При вычислении углового коэффициента следует помнить, что и в числителе дроби и в знаменателе нужно обязательно ставить одинаковую очередность точек, то есть, если вы в числителе из координаты первой точки вычитаете координаты второй точки, то также нужно сделать и в знаменателе. И ни в коем случае не нужно определять угол по транспортиру, а затем вычислять его тангенс.

Завершая решение рассматриваемой задачи, вычислим энергию активации вязкого течения

$$E_{\eta} = R \cdot 10^3 a = 8,314 \cdot 10^3 \cdot 2,979 = 24765 \text{ Дж/моль} = 24,765 \text{ кДж/моль}.$$

### **Расположение графика на листе**

Когда масштаб выбран, необходимо обратить внимание на следующее. В физической химии оси координат – это не просто ось ОХ и ось ОУ. В физической химии на осях отложены величины каких-то свойств веществ, то есть эти оси должны иметь название (слово или символьное обозначение), обязательно на оси должна быть указана размерность данной величины, а часто для удобства приходится еще вносить какой-либо повторяющийся цифровой множитель. Поэтому ось нужно рисовать не с самого края листа, а обязательно с отступом (с учетом размера вашего почерка). Кроме того, внизу, под рисунком, должно остаться место для подрисовочной подписи.

Теперь перейдем к решению задач в формулах.

### **1.5 Как правильно прочитать и записать условие задачи в символах**

Решению любой задачи предшествует символьная запись условия задачи.

Разберем подробно задачу на взаимосвязь концентраций.

Сначала приведем данные об используемых в физической химии концентрациях.

1. Молярная доля компонента $k$ (часто – молярная доля). $N$ – шкала концентраций.	$N_k = \frac{n_k}{\sum_k n_k} = \frac{n_k}{n}; \quad (1.6)$
2. Массовые доли компонентов $\varphi$ – шкала концентраций	$\varphi_k = \frac{m_k}{\sum_k m_k} = \frac{m_k}{m}; \quad (1.7)$
3. Молярная концентрация ( $c$ ). Другое название – плотность числа молей. $c$ – шкала концентраций.	$c_k = \frac{n_k}{V}; \quad (1.8)$ $[c] = \text{моль/м}^3.$
4. Массовая концентрация. Другое название – плотность массы компонента $k$ . $\rho$ – шкала концентраций.	$\rho_k = \frac{m_k}{V}; \quad (1.9)$ $[\rho] = \text{кг/м}^3.$
5. Моляльная концентрация раствора или мольно-массовая концентрация. Другое название – мольно-массовое отношение или концентрация в $d$ – шкале.	$d_k = \frac{n_k}{m_1}; \quad (1.10)$ $[d] = \text{моль/кг}$

Согласно Международной системе единиц (СИ) к концентрациям, строго говоря, следует относить только массовую и молярную концентрации. Концентрацию одного и того же раствора можно выразить различными способами, так как все виды концентраций связаны между собой.

**Задача 1.2.** При 293 К и 1 атм. плотность водного раствора бромида натрия составляет 1238,2 кг/м<sup>3</sup>. Общее число молей в растворе 18,6 моль. Массовая концентрация бромида натрия в растворе равна 321,9 кг/м<sup>3</sup>. Найти молярную и моляльную концентрации бромида натрия, плотность общего числа молей, массу и объем раствора, мольную массу и мольный объем раствора, удельный объем раствора, массу и число молей бромида натрия, массовую и молярную доли бромида натрия и мольно-массовое отношение для воды.

В задаче указаны числовые значения двух свойств, имеющих одну и ту же размерность: плотность раствора и массовая концентрация бромида натрия.

Удобно обозначить эти величины единообразно. Известно, что величина, определяемая отношением

$$\rho = m/V, \quad (1.11)$$

где  $m$  – масса раствора,

$V$  – объем раствора, называется плотностью массы раствора.

Значит, отношение массы бромида натрия ( $m_2$ ) к полному объему раствора можно назвать не только массовой концентрацией, но и плотностью массы второго компонента:

$$\rho_2 = m_2/V. \quad (1.12)$$

**Дано:** двухкомпонентный раствор.

Компонент 1 – вода,  $H_2O$ .  $M_1 = 0,018$  кг/моль;

Компонент 2 – бромид натрия,  $NaBr$ .  $M_2 = 0,103$  кг/моль.

$n = 18,6$  моль;  $\rho = 1238,2$  кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_2 = 321,9$  кг/м<sup>3</sup>.

**Найти:**  $\rho_1$ ;  $c_1$ ;  $c_2$ ;  $c$ ;  $d_1$ ;  $d_2$ ;  $m$ ;  $V$ ;  $M$ ;  $m_2$ ;  $n_2$ ;  $\varphi_2$ ;  $N_2$ ;  $v$ ;  $v_{y\delta}$ .

**Решение.** Для определения молярной концентрации воды воспользуемся соотношением

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_1 + m_2}{V} = \rho_1 + \rho_2. \quad (1.13)$$

Следовательно,  $\rho_1 = \rho - \rho_2 = 1238,2 - 321,9 = 916,3$  кг/м<sup>3</sup>.

Молярная концентрация второго компонента по определению:

$$c_2 = n_2/V. \quad (1.14)$$

Подстановка в формулу (1.14) выражения

$$n_2 = m_2/M_2 \quad (1.15)$$

и (1.12) приводит к

$$c_2 = \frac{m_2}{VM_2} = \frac{\rho_2}{M_2} = \frac{321,9}{0,103} = 3125,2 \text{ моль/м}^3. \quad (1.16)$$

Молярность воды (плотность числа молей воды) тоже можно рассчитать

по аналогичной формуле:

$$c_1 = \frac{\rho_1}{M_1} = \frac{\rho - \rho_2}{M_1} = \frac{1238,2 - 321,9}{0,018} = 50905,6 \text{ моль/м}^3. \quad (1.17)$$

Плотность общего числа молей будет обозначаться также в  $c$ - шкале:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{n_1 + n_2}{V} = c_1 + c_2. \quad (1.18)$$

С учетом (1.15) и (1.16) можно также записать

$$c = \frac{\rho - \rho_2}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}. \quad (1.19)$$

Подстановка численных значений дает значение:

$$c = \frac{1238,2 - 321,9}{0,018} + \frac{321,9}{0,102} = 54030,8 \text{ моль/м}^3.$$

Объем раствора и его масса легко находятся из формул:

$$V = \frac{n}{c} = \frac{n}{\frac{\rho - \rho_2}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}} = \frac{18,6}{\frac{1238,2 - 321,9}{0,018} + \frac{321,9}{0,102}} = 3,44 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3,$$

$$m = \rho V = \rho \frac{n}{c} = \frac{\rho n}{\frac{\rho - \rho_2}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}} = \frac{1238,2 \cdot 18,6}{\frac{1238,2 - 321,9}{0,018} + \frac{321,9}{0,102}} = 0,426 \text{ кг}.$$

Массы компонентов можно найти из следующих соображений:

$$m_2 = \rho_2 V = \frac{\rho_2 n}{\frac{\rho - \rho_2}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}} = \frac{321,9 \cdot 18,6}{\frac{1238,2 - 321,9}{0,018} + \frac{321,9}{0,102}} = 0,111 \text{ кг},$$

$$m_1 = m - m_2 = 0,315 \text{ кг}.$$

Мольной величиной называется отношение какого-либо экстенсивного свойства к числу молей.

Мольный объем, таким образом, равен:

$$v = \frac{V}{n} = \frac{1}{c} = \frac{1}{\frac{\rho - \rho_2}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}} = \frac{1}{\frac{1238,2 - 321,9}{0,018} + \frac{321,9}{0,102}} = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Мольная масса раствора ( $M$ ) в данной задаче найдется как

$$M = \frac{m}{n} = \frac{\rho V}{n} = \frac{\rho}{c} = \frac{\rho}{\frac{\rho - \rho_2}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}} = \frac{1238,2}{\frac{1238,2 - 321,9}{0,018} + \frac{321,9}{0,102}} = 0,0229 \text{ кг/моль.}$$

В задачах с другими данными мольную массу раствора находят по формулам:

– через массовую долю второго компонента:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{m_1 + m_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{1}{\frac{1 - \varphi_2}{M_1} + \frac{\varphi_2}{M_2}}; \quad (1.20)$$

– через мольную долю второго компонента:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{m_1 + m_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = (1 - N_2) M_1 + N_2 M_2. \quad (1.21)$$

Далее приводится лишь символьное решение.

Числа молей компонентов можно найти по формуле (например, для второго компонента):

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{\rho_2 V}{M_2} = \frac{\rho_2 n}{M_2 c}.$$

Величина, обратная мольной массе, по определению равна удельному числу молей раствора

$$n_{y\partial} = \frac{n}{m}.$$

Вообще принято любое свойство, деленное на массу, называть удельной величиной этого свойства. Следовательно, удельный объем раствора равен:

$$v_{y\partial} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}.$$

Массовая и мольная доли второго компонента в этой задаче легко определяются из соотношений:

$$\varphi_2 = \frac{m_2}{m} = \frac{\rho_2}{\rho};$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{m_2}{M_2 n} = \frac{\rho_2}{M_2 c}.$$

Мольно-массовое отношение для воды:

$$d_1 = \frac{n_1}{m_1} = \frac{1}{M_1},$$

а мольно-массовое отношение для растворенного вещества (или моляльность)

$$d_2 = \frac{n_2}{m_1} = \frac{m_2}{m_1 M_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1 M_2}.$$

Остановимся также на связи между концентрациями, выраженными в массовых или мольных долях. Если в условии задачи даны проценты, их, конечно же, нужно перевести в соответствующие доли. Представим, что для бинарного раствора известна массовая доля второго компонента  $\varphi_2$ . Чтобы перейти к мольной доле, воспользуемся следующим уравнением:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\varphi_2 / M_2}{(1 - \varphi_2) / M_1 + \varphi_2 / M_2}. \quad (1.22)$$

Если, наоборот, известна мольная доля, то массовую долю легко найти из соотношения:

$$\varphi_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \frac{n_2 M_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{N_2 M_2}{(1 - N_2) M_1 + N_2 M_2}. \quad (1.23)$$

Интересные соотношения получаются между молярной концентрацией и массовой концентрацией. Пусть известна молярная концентрация второго компонента  $c_2$ . Найдем массовую концентрацию этого же компонента, то есть  $\rho_2$ .

$$\rho_2 = \frac{m_2}{V} = \frac{m_2 c_2}{n_2} = M_2 c_2.$$

Мы нашли все необходимые значения. На этой стадии у студентов обычно возникает вопрос: «А зачем в условии задачи даны температура и давление?». Формально они для решения задачи не нужны и нигде не используются, но задачи по физической и коллоидной химии часто основаны на экспериментальном, взятом из научной литературы, материале. Поэтому в них бывает не только указание условий опыта (давление и температура), но иногда и даже указание фамилий авторов статей, откуда взяты данные. Кроме того, сравнивая результаты, по-

лученные в разных задачах, иногда студенты не понимают, в чем причина расхождений вроде бы в одинаковых по цифрам задач. Указание в условиях температуры и давления обычно позволяет разъяснить такие расхождения.

По ходу решения задач при подстановке численных значений в формулы были использованы именно числа без всяких размерностей. Формулу вывода размерностей удобно приводить после каждого однотипного расчета, например, для последнего вычисления в задаче 1.2:

$$[\rho] = \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \cdot \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} = \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

Рассмотрим решение еще двух задач, включающих в себя и вычисления по формулам и построение графиков.

**Задача 1.3.** Для двухкомпонентного раствора: вода (1) – этанол (2) известна зависимость изобарной теплоемкости раствора от числа молей этанола при постоянных параметрах: температуре (293 К), давлении 1 атм и массе воды равной 0,5 кг.

$n_2$ моль	0	1,217	2,717	4,652	7,239
$C_p$ , Дж/К	2090	2402	2734,4	3066	3418,6

Вычислить парциальные молярные изобарные теплоемкости обоих компонентов при мольной доле этанола 0,1.

**Дано:** двухкомпонентный раствор.

Компонент 1 – вода,  $\text{H}_2\text{O}$ .

$$M_1 = 0,018 \text{ кг/моль.}$$

Компонент 2 – этанол,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

$$M_2 = 0,046 \text{ кг/моль.}$$

$$m_1 = 0,5 \text{ кг. } N_2 = 0,1. \text{ Найти: } c_{p,1}; c_{p,2}.$$

**Решение.** По определению парциальная молярная величина какого-либо свойства компонента 2 – это частная производная полного свойства по числу молей второго компонента в условиях постоянства температуры, давления и числа молей первого компонента, то есть, относительно изобарной теплоемкости можно записать:



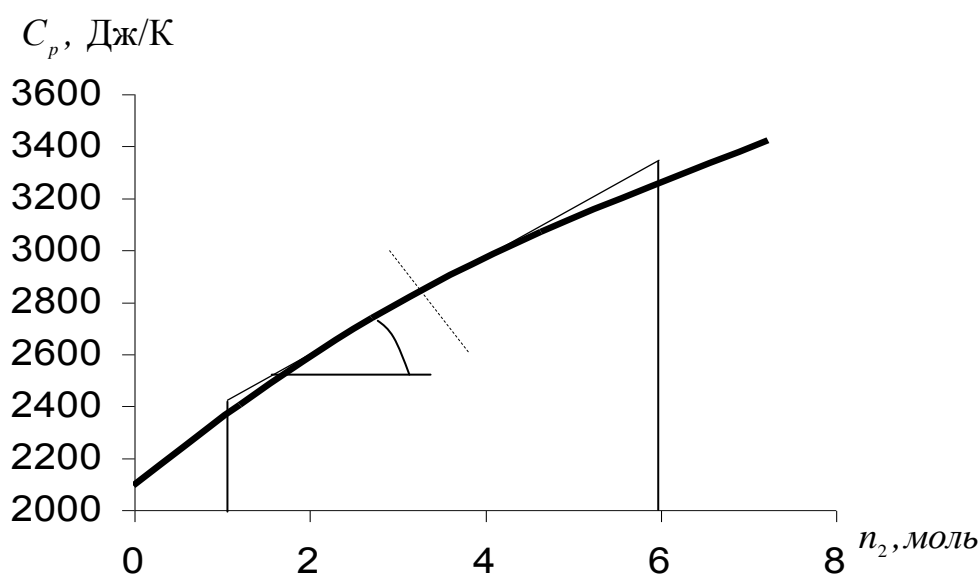
$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = c_{p,2}, \quad (1.24)$$

где  $c_{p,2}$  – парциальная мольная изобарная теплоемкость второго компонента.

С другой стороны, существуют соотношения между полным свойством всего раствора и парциальными мольными свойствами, в частности, для нашего случая:

$$C_p = c_{p,1} \cdot n_1 + c_{p,2} \cdot n_2. \quad (1.25)$$

Частную производную изобарной теплоемкости раствора по числу молей второго компонента в этой задаче находят графически. Для этого изображают табличную зависимость полной изобарной теплоемкости от числа молей второго компонента при постоянстве температуры, давления и числа молей первого компонента (рисунок 1.2) и определяют угловой коэффициент касательной к данной зависимости, проведенной в определенной точке. Эта точка должна показывать число молей второго компонента в растворе при мольной доле его, равной 0,1.



*Рисунок 1.2 – Зависимость полной изобарной теплоемкости раствора от числа молей второго компонента ( $p, T = const$ ) при постоянной массе первого компонента*

Найдем значение  $n_2$  из соотношения  $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ :

$$n_2 = \frac{N_2 n_1}{1 - N_2} = \frac{N_2 m_1}{(1 - N_2) M_1} = \frac{0,1 \cdot 0,5}{(1 - 0,1) 0,018} = 3,086 \text{ моль.}$$

При числе молей второго компонента 3,1 (3,086) восстанавливаем перпендикуляр к кривой и проводим к точке пересечения перпендикуляра с кривой касательную. Затем находим угловой коэффициент касательной

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(C_p)_1 - (C_p)_2}{(n_2)_1 - (n_2)_2} = \frac{3350 - 2400}{6 - 1} = 190 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$c_{p,2} = 190 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Иногда зависимость полного свойства от числа молей второго компонента представляет собой практически прямую линию, это только облегчает задачу, так как тут касательная будет совпадать с ходом самой прямой.

Чтобы найти  $c_{p,1}$  воспользуемся соотношением (1.25), определив из графика значение полной изобарной теплоемкости системы при числе молей второго компонента, соответствующей мольной доле его 0,1.

$C_p = 2790 \text{ Дж/К}$ , а значение числа молей первого компонента найдем как

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \frac{0,5}{0,018} = 27,78 \text{ моль.}$$

$$c_{p,1} = \frac{2790 - 190 \cdot 3,086}{27,78} = 79,33 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Рассмотрим еще одну задачу на парциальные мольные свойства.

**Задача 1.4.** Известна зависимость плотности массы двухкомпонентного раствора (вода–метанол) от массовой доли метилового спирта при 298 К и давлении 1 атм. Вычислить парциальные мольные объемы воды и метилового спирта в растворе с массовой долей метанола 0,6.

Величина	Значение						
$\varphi_2$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	998,2	966,6	934,5	894,6	846,9	820,2	791,7

**Дано:** двухкомпонентный раствор.

Компонент 1 – вода,  $\text{H}_2\text{O}$ .  $M_1 = 0,018$  кг/моль.

Компонент 2 – спирт,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .  $M_2 = 0,032$  кг/моль.  $\varphi_2 = 0,6$ .

Найти:  $v_1, v_2$ .

**Решение.** Известны соотношения:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v_{\text{уд}}}, \quad v = v_{\text{уд}} \cdot M, \quad v_1 = v_{\text{уд},1} \cdot M_1, \quad v_2 = v_{\text{уд},2} \cdot M_2.$$

Парциальные удельные объемы определяем по методу Розебома (метод отрезков). Делаем дополнительные вычисления:

Величина	Значение						
$\varphi_2$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
$v_{\text{уд}} \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	1,002	1,035	1,070	1,118	1,181	1,219	1,263

Строим график зависимости удельного объема раствора от массовой доли метанола. Проводим касательную к этой зависимости при массовой доле второго компонента  $\varphi_2 = 0,6$ . Определяем по точкам пересечения касательной с вертикальными осями при  $\varphi_2 = 0$  и 1, чему равны парциальные удельные объемы компонентов и переводим эти значения в парциальные мольные величины.

$$v_{\text{уд},1} = 0,95 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг},$$

$$v_{\text{уд},2} = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг},$$

$$v_1 = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль},$$

$$v_2 = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

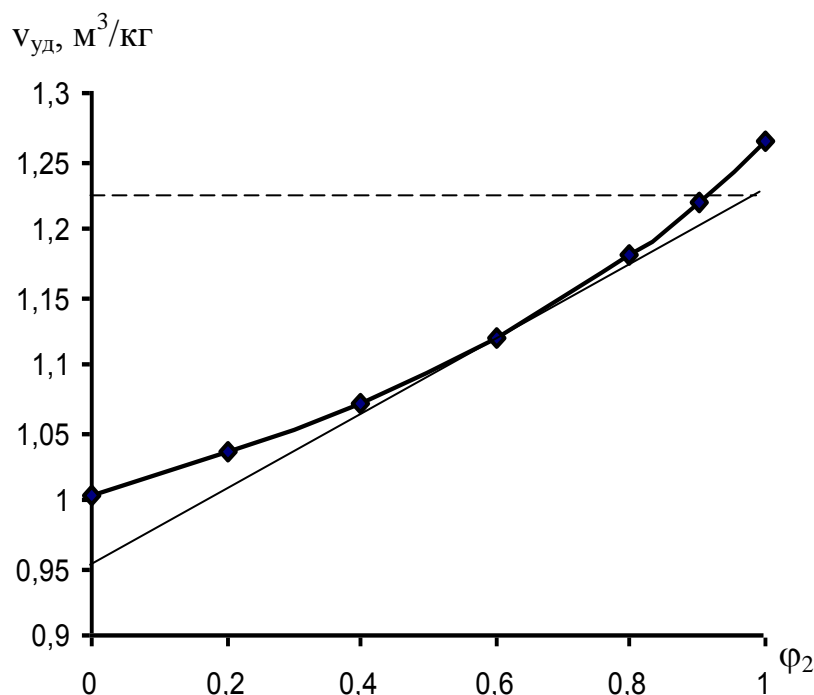


Рисунок 1.3 – Зависимость удельного объема водного раствора метанола от массовой доли метанола ( $p, T = \text{const}$ )

В следующих двух задачах приводятся лишь алгоритмы решения и ответы.

**Задача 1.5.** Пусть при давлении 1 атм, температуре 298 К имеются два идеальных газа: водород, объемом  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$  (компонент 1) и метан, объемом  $4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$  (компонент 2). При постоянных давлении и температуре их смешивают, причем считается, что образующаяся газовая смесь близка к идеальному газовому раствору. Чему равны изменения энергии Гиббса, энтальпии, внутренней энергии и изменение энтропии при этом?

**Решение.** Изменение термодинамических функций при смешении газов в условиях постоянства давления и температуры – соответствующие функции смешения. Известно, что при образовании идеального раствора изменение энтальпии, внутренней энергии и объема не происходит. А изменение энергии Гиббса и энтропии при смешении можно найти по соответствующим формулам. Выразим это изменение через парциальные мольные функции смешения :

$$\Delta g_k^m = RT \ln N_k, \quad \Delta s_k^m = -R \ln N_k,$$

$$\Delta g^m = \sum_k N_k \Delta g_k^m, \quad \Delta s^m = \sum_k N_k \Delta s_k^m,$$

$$\Delta G^m = n \Delta g^m, \quad \Delta S^m = n \Delta s^m,$$

$$\Delta G^m = n_1 RT \ln N_1 + n_2 RT \ln N_2, \quad \Delta S^m = n_1 R \ln N_1 + n_2 R \ln N_2.$$

Для того чтобы воспользоваться этими формулами, нужно вычислить из данных условия задачи значения мольных долей каждого газа в образовавшейся газовой смеси по формуле (1.6), а число молей каждого компонента по уравнению состояния идеального газа.

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad n_1 = \frac{pV_1}{RT}, \quad n_2 = \frac{pV_2}{RT}.$$

Ответы:  $\Delta G^m = -51,39$  Дж;  $\Delta S^m = 0,172$  Дж/К.

**Задача 1.6.** Приготовлен раствор: вода (1) – серная кислота (2), который при 298 К и 1 атм имеет плотность массы 1100 кг/м<sup>3</sup> при массовой доле второго компонента 0,157. При этих же условиях плотность массы чистой воды  $\rho_1^o = 998$  кг/м<sup>3</sup>, а чистой серной кислоты  $\rho_2^o = 1840$  кг/м<sup>3</sup>. Чему равно изменение объема при смешении?

**Решение.** Из определительного выражения функции смешения применительно к объему имеем для мольного изменения объема при смешении:

$$\Delta v^m = v - \sum_k v_k^o N_k, \quad (1.26)$$

где  $v$  – мольный объем раствора;

$v_k^o$  – мольный объем чистого компонента  $k$ .

Мольный объем раствора находится по формуле

$$v = \frac{V}{n} = \frac{M}{\rho},$$

а мольные объемы чистых компонентов из аналогичных соотношений, записанных относительно чистых компонентов:

$$v_1^o = \frac{M_1}{\rho_1^o}, \quad v_2^o = \frac{M_2}{\rho_2^o}.$$

Для перехода от массовой доли серной кислоты к мольной доле воспользуемся формулой (1.23). Мольную массу раствора выразим по формуле (1.21), тогда мольный объем раствора будет равен

$$v = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2}{\rho}.$$

Теперь по формуле (1.26) определяем мольный объем смешения:

$$\Delta v^m = \frac{M}{\rho} - \frac{N_1 M_1}{\rho_1^o} - \frac{N_2 M_2}{\rho_2^o}.$$

# ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

## 2 РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Настоящая тема пособия направлена на освоение студентами одного из важнейших оптических методов физико-химических исследований – метода рефрактометрических измерений. Рефрактометрический метод широко применяется при определении структуры органических соединений, а также анализе качественного и количественного состава смесей органических жидкостей и водных растворов органических соединений.

В пособие включены теоретические основы рефрактометрии, а также ряд экспериментальных методик по изучению свойства аддитивности рефракции индивидуальных органических соединений, а также их смесей; по качественному и количественному рефрактометрическому анализу смесей органических жидкостей и водных растворов твердых органических веществ.

### 2.1 Основные положения рефрактометрии

#### Поляризуемость молекул

Любая молекула состоит из положительно заряженных ядер атомов и отрицательно заряженных электронов. Всякая молекула электронейтральна, поскольку суммарный положительный заряд всех ядер (+q) скомпенсирован отрицательным зарядом всех электронов (-q). В зависимости от пространственного расположения центров положительного и отрицательного зарядов в молекуле все молекулы подразделяются на полярные (диполи) и неполярные.

Если в пространстве распределение ядер и электронов таково, что электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают, молекула обладает постоянным электрическим дипольным моментом:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{l}, \quad (2.1)$$

где  $\vec{\mu}$  – дипольный момент молекулы, Кл·м;

$q$  – заряд, Кл;

$\vec{l}$  – расстояния между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов, м.

Молекула, обладающая дипольным моментом, называется полярной или диполем. Величина дипольного момента является мерой полярности молекулы: единица измерения  $\vec{M}$  [ Кл·м ].

Дипольный момент – величина векторная, направлена от отрицательного к положительному полюсу. Однако в химии принимается обратное направление.

У двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  и др.), а также – у многоатомных молекул с высокой симметрией ( $CH_4$ ,  $C_6H_6$  и др.) центры тяжести разноименных электрических зарядов совпадают ( $\vec{l} = 0$ ). Такие молекулы не обладают собственным постоянным дипольным моментом ( $\vec{\mu} = 0$ ) и являются неполярными.

Однако если неполярную молекулу поместить в электрическое поле, создаваемое конденсатором, полярными молекулами, светом и т.п., в неполярной молекуле происходит явление деформационной поляризуемости, которое заключается в смещении центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле друг относительно друга. При этом возникает индуцированный дипольный момент  $\vec{\mu}_{инд.}$ , пропорциональный напряженности приложенного электрического поля:

$$\vec{\mu}_{инд.} = \alpha_D \cdot \varepsilon \cdot \vec{E}, \quad (2.2)$$

где  $\vec{\mu}_{инд.}$  – индуцированный в неполярной молекуле дипольный момент, Кл·м;

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;

$\vec{E}$  – напряженность электрического поля, В/м;

$\alpha_D$  – коэффициент пропорциональности или деформационная поляризуемость.

Деформационная поляризуемость молекулы в целом складывается из 2-х слагаемых: электронной поляризуемости  $\alpha_{эл.}$ , которая определяется смещением электронной оболочки молекулы, и атомной поляризуемости  $\alpha_{ат.}$ , которая определяется смещением атомных ядер и атомных групп под действием электрического поля, т.е.:



$$\alpha_D = \alpha_{эл.} + \alpha_{ат.} \quad (2.3)$$

Поскольку смещение более тяжелых ядер атомов в электрическом поле невелико,  $\alpha_{ат.}$  составляет не  $> 5 \div 10\%$  от  $\alpha_{эл.}$ , величиной атомной поляризуемости  $\alpha_{ат.}$  пренебрегают и считают, что деформационная поляризуемость молекул определяется только деформацией электронной оболочки, т.е.:

$$\alpha_D \cong \alpha_{эл.} \quad (2.4)$$

Для полярных молекул, обладающих дипольным моментом  $\vec{\mu}$ , характерными являются 2 вида поляризации:

- деформационная поляризуемость  $\alpha_D$ , аналогичная деформационной поляризуемости неполярных молекул;
- ориентационная поляризуемость  $\alpha_{ор.}$ , которая заключается в стремлении полярной молекулы ориентироваться вдоль направления приложенного поля:

$$\alpha_{ор.} = \frac{\vec{\mu}^2}{3KT}, \quad (2.5)$$

где  $\alpha_{ор.}$  – ориентационная поляризуемость;

$\vec{\mu}$  – дипольный момент молекулы, Кл·м;

$K = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана;

$T$  – температура, К.

В общем случае полная поляризуемость как полярных, так и неполярных молекул, складывается из:

$$\alpha = \alpha_{эл.} + \alpha_{ат.} + \alpha_{ор.} \quad (2.6)$$

Каждое химическое соединение обладает своей, характерной только для данного соединения, поляризуемостью, поскольку смещение положительного и отрицательного зарядов в электрическом поле одной и той же напряженности  $\vec{E}$  зависит только от природы атомов и связей между ними в молекуле химического соединения. Иными словами, поляризуемость вещества является такой же однозначной характеристикой химического соединения, как, например, его атомный спектр.

## Молярная рефракция

При облучении жидких веществ видимым светом, представляющем собой электромагнитное поле высокой частоты (порядка  $\sim 10^{15}$  Гц), как правило, проявляется только электронная поляризуемость  $\alpha_{эл.}$ , которая зависит от диэлектрической проницаемости данной жидкости  $\varepsilon$  согласно уравнению Клаузиуса-Мосотти:

$$\alpha \cdot \frac{4}{3} \pi N = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}, \quad (2.7)$$

где  $\alpha$  – электронная поляризуемость молекулы;

$\pi = 3,14$  – постоянная;

$N$  – число частиц вещества в единице объема;

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды, которая показывает, во сколько раз уменьшается энергия притяжения зарядов в данной среде по сравнению с вакуумом.

Умножив обе части уравнения Клаузиуса-Мосотти на величину отношения молекулярной массы вещества  $M$  к его плотности  $\rho$ , получим:

$$\frac{4}{3} \pi N_A \cdot \alpha = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = P, \quad (2.8)$$

где  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  – число Авогадро, част./моль;

**$P$  – молярная поляризация вещества, которая представляет собой меру суммарного индуцированного дипольного момента в объеме  $V$ , занимаемом 1 моль вещества при единичной напряженности электрического поля  $\vec{E} = 1$  В/м.**

С учетом соотношения Максвелла:

$$\varepsilon = n^2. \quad (2.9)$$

Выражение (2.9) представляет собой уравнение Лоренц-Лорентца для переменного тока высокой частоты:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (2.10)$$

где  $n$  – показатель преломления среды;

$M$  – молекулярная масса вещества, г/моль;

$\rho$  – плотность вещества, г/см<sup>3</sup>.

**Величина  $R$  называется мольной рефракцией вещества; представляет собой меру электронной поляризуемости молекул, содержащихся в 1 моль вещества в поле высокой частоты.**

Уравнение (2.10) является основным в рефрактометрии, поскольку позволяет определить мольную рефракцию вещества по экспериментально измеренному показателю преломления данного вещества  $n$ .

В физико-химических исследованиях часто пользуются величиной удельной рефракции  $r$ , которая характеризует меру электронной поляризуемости единицы массы вещества: 1г.

Мольная и удельная рефракции связаны соотношением:

$$r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (2.11)$$

Рефракция имеет размерность объема, отнесенного к определенному количеству вещества: удельная рефракция – к одному грамму (см<sup>3</sup>/г); мольная – к одному моль (см<sup>3</sup>/моль).

### **Аддитивность рефракции**

**Рефракция – мера поляризуемости электронной оболочки молекулы.**

Экспериментально установлено, что рефракция молекулы обладает свойством аддитивности:

**Рефракция молекулы приближенно является суммой рефракций отдельных атомов, ионов и связей, составляющих данную молекулу, т.е:**

$$R = \sum R_A + \sum R_i, \quad (2.12)$$

где  $R$  – мольная рефракция вещества;

$R_A$  – атомная рефракция или рефракция 1 моль атомов данного вещества;

$R_i$  – инкременты связей.

Аддитивность, как свойство рефракции, можно объяснить тем, что сме-

ещение электронов в атоме или группе атомов (чем в основном и определяется рефракция) мало зависит от того, в какие молекулы входит данный атом или атомная группировка, поэтому атомные рефракции и инкременты связей являются величинами постоянными: приведены в справочнике физико-химических величин. Кроме того, смещение электронов незначительно изменяется с температурой и агрегатным состоянием вещества. Поэтому аддитивность рефракции позволяет с помощью рефракций отдельных атомов, ионов, инкрементов связей рассчитать мольную рефракцию молекул и решить вопрос об их строении.

Аддитивность как свойство рефракции, имеет место и для рефракции жидких смесей:

**Рефракция жидкой смеси равна сумме рефракций компонентов смеси с учетом их мольных или массовых долей, т.е.:**

$$R = N_1 R_1 + N_2 R_2 = N_1 R_1 + (1 - N_1) \cdot R_2, \quad (2.13)$$

$$R = \omega_1 R_1 + \omega_2 R_2 = \omega_1 R_1 + (1 - \omega_1) \cdot R_2. \quad (2.14)$$

Правило аддитивности рефракции жидких смесей распространяется и на удельную рефракцию:

$$r = N_1 r_1 + N_2 r_2 = N_1 r_1 + (1 - N_1) \cdot r_2, \quad (2.15)$$

$$r = \omega_1 r_1 + \omega_2 r_2 = \omega_1 r_1 + (1 - \omega_1) r_2. \quad (2.16)$$

где  $R_1, R_2$  – мольные рефракции компонентов жидкой смеси;  $\text{см}^3/\text{моль}$ ;

$N_1, N_2$  – мольные доли компонентов в жидкой смеси;

$\omega_1, \omega_2$  – массовые доли компонентов в жидкой среде.

Формулы (2.13 – 1.16) широко используются в рефрактометрическом анализе для определения состава жидких смесей и рефракции отдельных компонентов жидких смесей.

### **Рефрактометрические измерения**

Рефрактометрические измерения основаны на измерении показателя преломления исследуемой жидкости  $n$ .

Известно, что скорость света в среде зависит от плотности среды. Чем плотнее среда, тем меньше скорость распространения света в ней.

При попадании луча на поверхность раздела двух сред с разной плотностью скорость света изменяется. Пусть луч света падает на поверхность раздела двух сред А и В (рисунок 2.1), причем среда А (например, стекло) оптически плотнее среды В (исследуемой жидкости). Тогда, согласно закону преломления:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{V_A}{V_B} = \frac{n_A}{n_B}, \quad (2.17)$$

где  $\alpha$  – угол падения;

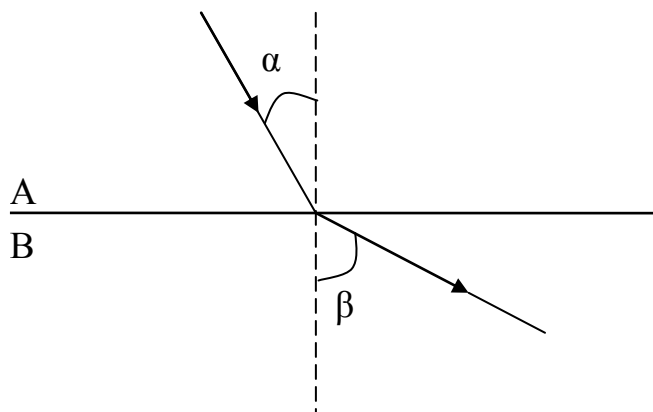
$\beta$  – угол преломления;

$V_A, V_B$  – скорость света в средах А и В;

$n_A, n_B$  – показатели преломления в средах А и В по отношению к воздуху.

Поскольку среда А плотнее В  $\Rightarrow V_A < V_B \Rightarrow \alpha < \beta$ .

При достаточном увеличении угла падения  $\alpha$  угол преломления  $\beta$  может стать равным  $90^\circ$ , и тогда луч света будет скользить по поверхности раздела сред А – В. При дальнейшем увеличении угла  $\alpha$  луч отражается от среды В. Это явление называется полным внутренним отражением, а угол падения, при котором наступает полное внутреннее отражение, называется предельным углом падения.



(А) – исследуемая жидкость; (В) – стекло;  $\alpha$  – угол падения;  $\beta$  – угол преломления

Рисунок 2.1 – Преломление луча на поверхности раздела

Если угол  $\beta = 90^\circ \Rightarrow \sin \beta = 1$ , из уравнения (2.17) следует:

$$n_B = n_A \cdot \frac{\sin 90^\circ}{\sin \alpha_{\text{пред.}}} = \frac{n_A}{\sin \alpha_{\text{пред.}}}. \quad (2.18)$$

Таким образом, измеряя предельный угол падения света  $\alpha_{\text{пред.}}$  в среде с

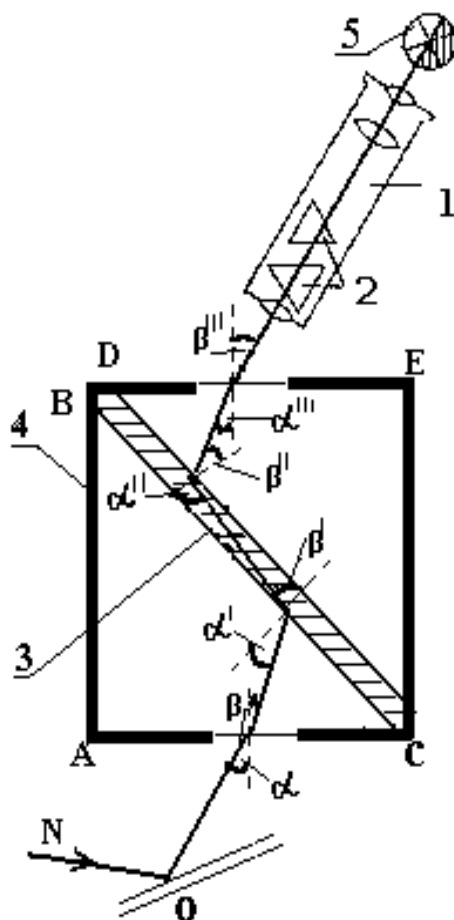
известным показателем преломления  $n_A$  (стекло), можно определить показатель преломления исследуемой жидкости  $n_B$ .

## Рефрактометрические измерения на рефрактометре ИРФ-22.

### Принципиальная схема

На измерении предельного угла падения  $\alpha_{\text{пред}}$  основано действие рефрактометров – приборов для измерения показателя преломления жидкостей и твердых тел.

Чаще всего для экспрессного определения показателей преломления жидких сред используется отечественный рефрактометр ИРФ-22, оптическая схема которого приведена на рисунок 2.2.



1 – зрительная труба; 2 – компенсатор; 3 – исследуемая жидкость; 4 – черная оправка; 5 – поле зрения окуляра зрительной трубы

Рисунок 2.2 – Принципиальная схема рефрактометра ИРФ-22

Основными оптическими частями рефрактометра являются:

- две стеклянные прямоугольные призмы ABC и DEF;
- зрительная труба 1 для определения предельного угла падения, с вмонтированным компенсатором 2, предотвращающим разложение белого света в спектр;
- зазор между параллельными гранями призм ABC и DEF, куда помещается исследуемая жидкость 3.

Ход лучей в рефрактометре можно проследить на примере луча N. Луч видимого света N, отражаясь от осветительного зеркала O, проходит через призму ABC, плоскопараллельный слой исследуемой жидкости 3, призму DEF и попадает в зрительную трубу. Поскольку слой жидкости, помещенной между призмами, плоскопараллелен, а показатель преломления обеих призм одинаков, угол падения луча N на поверхность призмы ABC ( $\alpha$ ) равен углу выхода лучей из призмы DEF ( $\beta$ ). Таким образом, луч N, проходя через призмы ABC и DEF в исследуемую жидкость, не изменяет своего направления.

С уменьшением угла падения света  $\alpha$  на призму ABC увеличивается угол падения  $\alpha'$  на поверхность исследуемой жидкости. Когда угол  $\alpha'$  станет равным предельному углу падения, то луч N испытает полное внутреннее отражение от границы призмы ABC и не попадет в поле зрения зрительной трубы.

Поворачивая призмы относительно источника света, можно добиться такого их положения, что часть лучей, вошедших в призму ABC под углом меньше  $\alpha$ , но больше предельного угла  $\alpha'$  испытают полное внутреннее отражение на границе: призма ABC-слой жидкости, и вследствие этого не попадет ни во вторую призму DEF, ни в зрительную трубу. Другая часть лучей, падающих на призму ABC под углом меньше  $\alpha$ , но больше предельного угла  $\alpha'$ , попадет в зрительную трубу. В результате, поле зрения оказывается разделенным на 2 половины: неосвещенную и освещенную, разделенные границей светотени 5.

Призмы поворачивают с помощью маховика до полного совмещения границы светотени с перекрестием нитей. При этом указатель, связанный с углом поворота призм, показывает предельный угол преломления света на границе

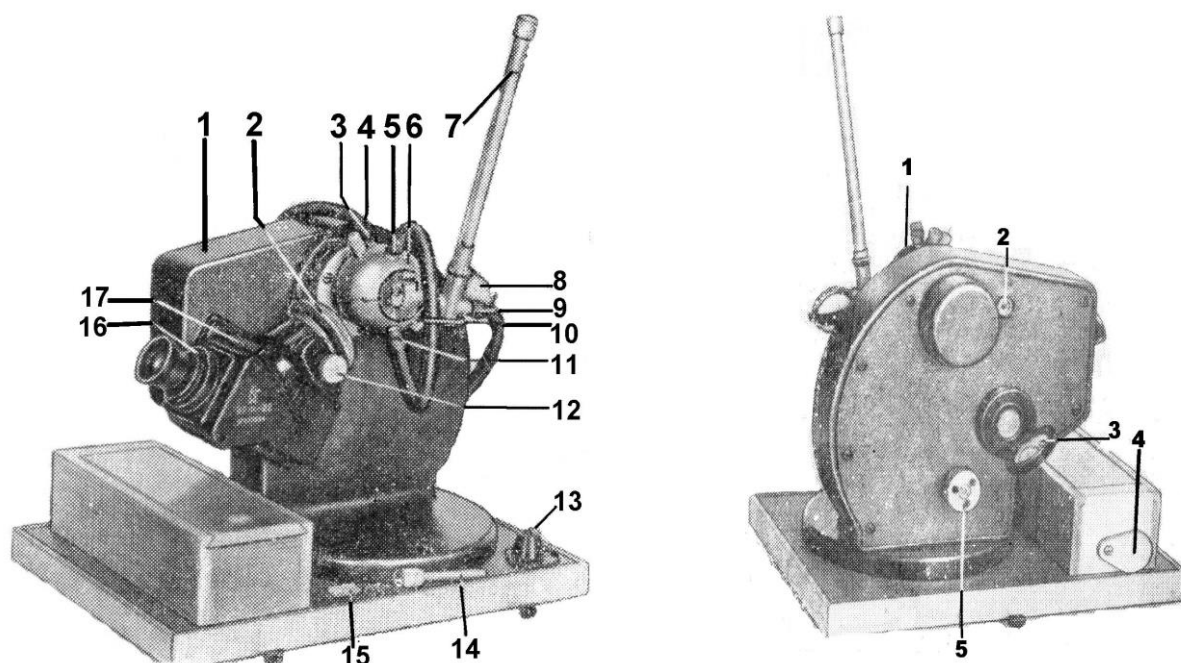
стекло – исследуемая жидкость или непосредственно показатель преломления исследуемой жидкости  $n_i$ .

### Алгоритм проведения измерения показателя преломления на рефрактометре ИРФ-22

Внешний вид рефрактометра ИРФ-22 представлен на рисунке 2.3.

Измерение показателя преломления на рефрактометре ИРФ-22 включает 2 операции:

- подготовка рефрактометра к работе по жидкости сравнения;
- собственно измерение показателя преломления исследуемой жидкости.



а) 1 – корпус; 4 – резиновое соединение; 6 – измерительная головка, состоящая из 2-х призм; 7 – термометр; 8 – осветительное зеркало подсветки исследуемого вещества; 12 – маховик поворота призм, для устранения цветности границы раздела полей зрения; 16 – окуляр зрительной трубы

б) 3 – зеркало подсветки полей зрения; 5 – маховик совмещения границы полей зрения с перекрестием

Рисунок 2.3 – Рефрактометр ИРФ-22



## Подготовка рефрактометра к работе по жидкости сравнения – H<sub>2</sub>O

1 Промыть несколькими каплями H<sub>2</sub>O и тщательно протереть измерительную призму сухой фильтровальной бумагой.

2 Нанести на поверхность измерительной призмы стеклянным капилляром 2–3 капли H<sub>2</sub>O и накрыть верхней призмой.

3 Наблюдая в окуляр зрительной трубы, найти и установить границу раздела темного и светлого полей зрения в середине поля зрения окуляра вращением маховика 5 (рисунок 2.3, б).

4 В случае цветной границы темного и светлого полей зрения, устранить окрашенность границы вращением маховика 12.

5 Совместить границу раздела темного и светлого полей зрения с перекрестием нитей вращением маховика 5.

6 Снять отсчет по шкале показателя преломления, видимой в левой части поля зрения окуляра с точностью до третьего знака после запятой и занести в таблицу 2.1

7 Сравнить измеренный показатель преломления  $n(H_2O)$  с табличным значением (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Данные рефрактометрического измерения показателя преломления

Показатель преломления воды $n(H_2O)$	Табл. значение показателя преломления воды $n^{табл.}(H_2O)$	Показатель преломления исследуемой жидкости $n_i(x)$	Средний показатель преломления жидкости $\bar{n}(x)$
		$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$	

8 Если измеренный показатель преломления H<sub>2</sub>O отличается от табличного значения не более чем на  $\pm 0,001$ , рефрактометр считается подготовленным к рефрактометрическим измерениям.

9 Если измеренный средний показатель преломления  $\bar{n}(H_2O)$

отличается от табличного значения более чем на  $\pm 0,001$ , увеличивают число параллельных измерений показателя преломления до 5.

10 Открыть верхнюю призму, удалить жидкость с призмы сухим фильтром.

### **Измерение показателя преломления исследуемой жидкости**

1 Нанести на поверхность измерительной призмы сухим стеклянным капилляром 2–3 капли исследуемой жидкости и накрыть верхней призмой.

2 Измерить показатель преломления исследуемой жидкости. Измерение показателя преломления проводить в трех параллельных измерениях, всякий раз нанося новые капли исследуемой жидкости на измерительную призму рефрактометра.

3 Занести результаты единичных измерений показателя преломления исследуемой жидкости  $n_i(x)$  в таблицу 2.1; рассчитать среднее значение показателя преломления  $\bar{n}(x)$ .

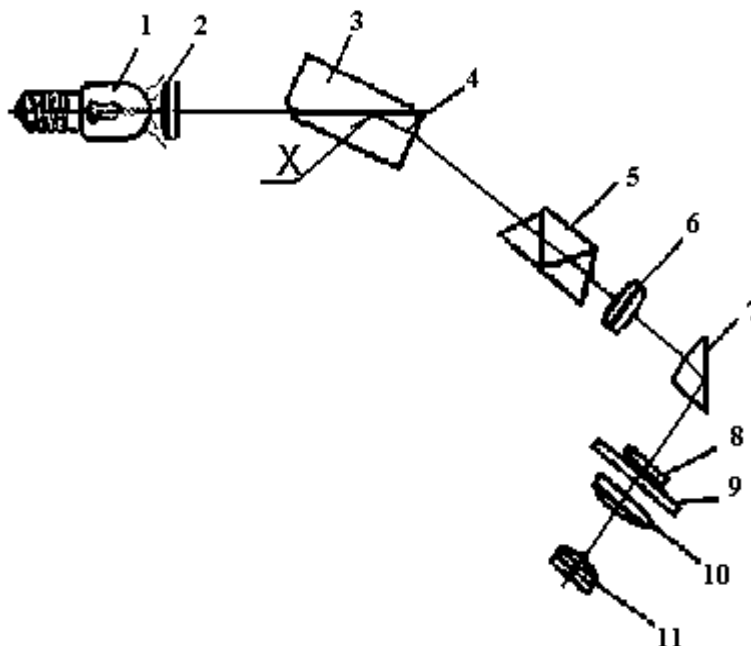
### **Рефрактометрические измерения на рефрактометре РПЛ-3.**

#### **Принципиальная схема**

В основу конструкции прибора положен метод определения показателя преломления исследуемого раствора по предельному углу преломления или углу полного внутреннего отражения. Определение показателя преломления на приборе можно производить как в естественном так и в искусственном освещении. Оптическая схема рефрактометра РПЛ-3 показана на рисунке 2.4.

Исследуемый раствор помещают между плоскостями двух призм – осветительной 3 и измерительной 4. На осветительную призму 3 от источника света  $I$  через линзу 2 направляют световой луч, который рассеивается, проходит тонкий слой исследуемого вещества  $X$  и преломляется на плоскости измерительной призмы 4. На границе двух сред, из которых одна должна быть более плотной, чем другая, происходит явление предельного преломления или полного внутреннего отражения.

Луч проходит дисперсионный компенсатор 5, объектив 6, призму 7, сетку 8, шкалу 9 и через окуляры 10, 11 попадает к наблюдателю.



1 – источник света; 2 – фокусирующая линза; 3 – осветительная призма;  
4 – измерительная призма; 5 – дисперсионный компенсатор; 6 – объектив;  
7 – призма; 8 – сетка; 9 – измерительная шкала; 10, 11 – окуляры.

*Рисунок 2.4 – Оптическая схема рефрактометра РПЛ-3*

Дисперсионный компенсатор 5 предназначен для устранения спектральной окраски границы светотени. Визирная линия сетки (линия, которая находится в центре окуляра) совмещается с границей светотени, и по шкале отсчитывается показатель преломления  $n$  и массовая доля (%) сахарозы.

### **Алгоритм проведения измерений показателя преломления на РПЛ-3**

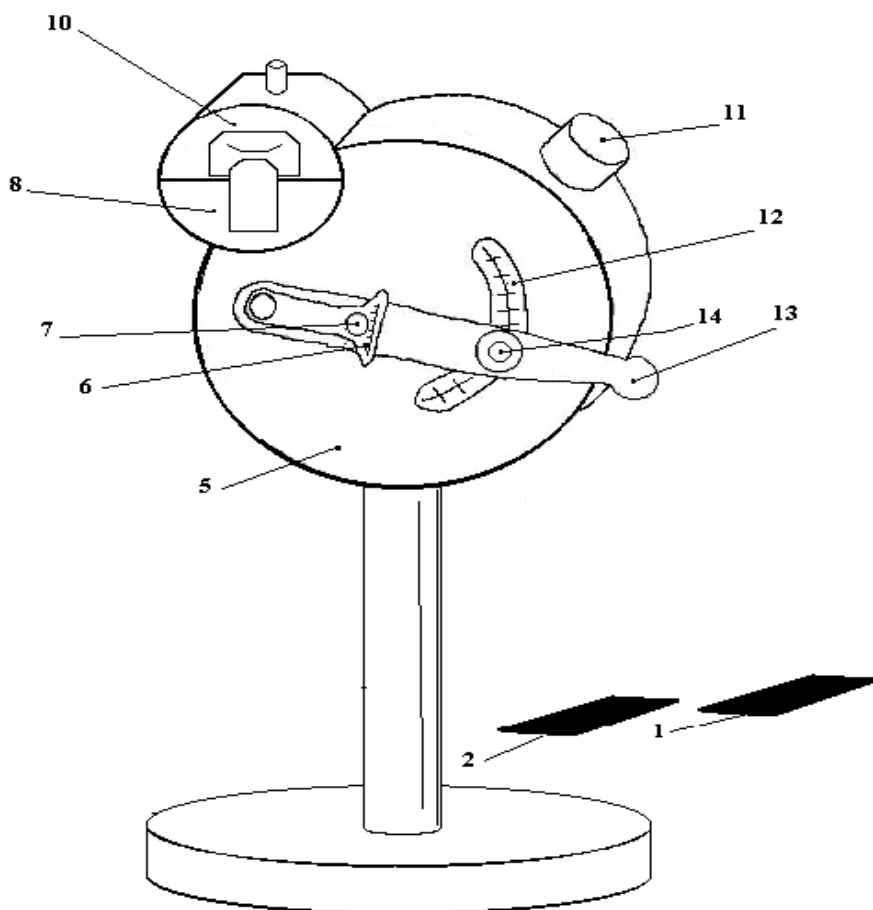
При работе на рефрактометре РПЛ-3 можно использовать естественное или искусственное освещение.

Внешний вид рефрактометра РПЛ-3 представлен на рисунке 2.5: Рефрактометр состоит из корпуса 5 с находящимися на нем:

- верхней камерой 10 с осветительной призмой;
- нижней камерой 8 с измерительной призмой;
- измерительной шкалы 12: слева – отградуированной в единицах

показателя преломления  $n$ ; справа отградуированной в массовых долях сахарозы (%).

– рукоятки  $13$ , совмещающей визирную линию сетки с границей светотени.



1,2 – ширмы; 5 – корпус прибора; 6 – шкала дисперсионного компенсатора; 7 – винт фиксирования шкалы дисперсионного компенсатора; 8 – нижняя камера; 10 – верхняя камера; 11 – пробка с отверстием градуировочного ключа; 12 – измерительная шкала показателя преломления; 13 – рукоятка для совмещения визирной линии сетки с границей светотени; 14 – окуляр

*Рисунок 2.5 – Конструкция прибора РПЛ-3*

На оси дисперсионного компенсатора находится шкала  $6$  с винтом  $7$  для поворота рефрактометра с целью устранения спектральной окраски границы светотени.

На корпусе прибора расположена пробка  $11$  предназначенная для ввода ключа и установки нуль-пункта.

Измерение показателя преломления на рефрактометре РПЛ-3 включает 2 операции:

- 1 градуировка прибора РПЛ-3;
- 2 собственно рефрактометрические измерения на рефрактометре.

### **Градуировка рефрактометра РПЛ-3**

Перед проведением измерения показателя преломления необходимо провести градуировку рефрактометра РПЛ-3, которая сводится к установлению нуля-пункта прибора.

1 Открыть верхнюю камеру 10; плоскости осветительной и измерительной призм промыть 2–3 каплями дистиллированной воды и протереть фильтровальной бумагой.

2 Оплавленным концом стеклянной палочки нанести одну-две капли дистиллированной воды и закрыть верхнюю камеру 10.

3 Рукоятку 13 с окуляром 14 опустить вниз и переместить в поле зрения границу светотени.

4 Перемещая рефрактометр РПЛ-3, добиться контрастной освещенности поля зрения.

5 Поворотом сектора дисперсионного компенсатора 6 устранить окраску границы светотени.

6 Поворотом окуляра 13, совместить визирную линию сетки с границей светотени.

7 Произвести отсчет значения  $n(\text{H}_2\text{O})$  по шкале показателя преломления с точностью до третьего знака после запятой и занести таблицу 2.2

8 Измерение показателя преломления провести в трех параллельных измерениях, всякий раз нанося новые капли воды на измерительную призму рефрактометра.

9 Занести результаты единичных измерений показателя преломления исследуемой жидкости  $n_i(\text{H}_2\text{O})$  в таблицу 2.2; рассчитать среднее значение показателя преломления  $\bar{n}(x)$ .

10 При правильной установке нуль-пункта граница светотени должна совпадать с делением  $n^{\text{табл}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,3329$  по левой шкале показателей преломления (при  $20^\circ \text{C}$ ) и с нулевым делением правой шкалы массовых долей сахарозы.

11 В случае отклонения от этих значений необходимо: вывинтить пробку 11, вставить градуировочный ключ в отверстие 5 и вращением ключа в одну или другую сторону совместить линию границы светотени с делением  $n^{\text{табл}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,3329$  по шкале показателей преломления (при  $20^\circ \text{C}$ ) и с нулевым делением правой шкалы массовых долей сахарозы

12 После установки нуль-пункта открыть верхнюю камеру 10, промыть 2–3 каплями дистиллированной водой, вытереть плоскости призм бумажным фильтром и опустить верхнюю камеру 10.

13 Проверку прибора, установку нуль-пункта и измерения следует производить при температуре  $20 \pm 0,5^\circ \text{C}$ .

*Таблица 2.2 – Данные рефрактометрического измерения показателя преломления*

Показатель преломления воды $n(\text{H}_2\text{O})$	Табличное значение показателя преломления воды $n^{\text{табл.}}(\text{H}_2\text{O})$	Показатель преломления исследуемой жидкости $n_i(x)$	Средний показатель преломления жидкости $\bar{n}(x)$
		$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$	

### **Измерение показателя преломления исследуемой жидкости на РЛП-3**

1 Открыть верхнюю камеру 10, промыть 2–3 каплями дистиллированной воды, вытереть соприкасающиеся плоскости камер бумажным фильтром.

2 Стеклянным капилляром нанести на поверхность измерительной призмы одну-две капли исследуемой жидкости.

3 Верхнюю камеру 10 плавно закрыть.

4 Наблюдая в окуляр *14*, вращением кольца диоптрийной наводки и перемещением рукоятки *13* ввести в поле зрения границу светотени.

5 Перемещая рефрактометр РПЛ-3 добиться наибольшей контрастности шкалы поля зрения.

6 Поворотом сектора дисперсионного компенсатора *6* (рисунок 2.5) устранить окрашенность границы светотени.

7 Совместить визирную линию сетки с границей светотени.

8 Считать величину показателя преломления  $n_i$  по измерительной шкале *12*.

9 Измерение показателя преломления провести в трех параллельных измерениях, всякий раз нанося новые капли исследуемой жидкости на измерительную призму рефрактометра.

10 Занести результаты единичных измерений показателя преломления исследуемой жидкости  $n_i(x)$  в таблицу 2.2; рассчитать среднее значение показателя преломления  $\bar{n}(x)$ .

11 После проведения измерений необходимо открыть верхнюю камеру *10*, промыть, вытереть насухо плоскости верхней *10* и нижней *8* камер фильтровальной бумагой и опустить верхнюю камеру *10* прибора.

### **Определение плотности исследуемой органической жидкости пикнометрическим методом**

Согласно уравнению (2.10), для определения мольной рефракции вещества, кроме величины показателя преломления еще необходимо экспериментальным путем определить плотность исследуемой органической жидкости.

Плотность исследуемой органической жидкости определяется пикнометрическим методом по следующему алгоритму:

1 Взвесить сухой пикнометр на аналитических весах. Записать массу пикнометра  $m_1$  в таблицу 2.3.

2 Заполнить пикнометр органической жидкостью с помощью пипетки и стеклянного капилляра до кольцевой отметки по нижнему мениску.

3 Взвесить пикнометр с органической жидкостью на аналитических весах и занести массу пикнометра с жидкостью  $m_2$  в таблицу 2.3.

4 Тщательно промыть пикнометр и заполнить его водой до кольцевой отметки по нижнему мениску.

5 Взвесить пикнометр с водой на аналитических весах и занести массу пикнометра с водой  $m_3$  в таблицу 2.3.

6 Рассчитать плотность органической жидкости по формуле:

$$\rho(x) = \frac{m(x)}{m(H_2O)} \cdot \rho(H_2O) = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \cdot \rho(H_2O), \quad (2.19)$$

где:  $\rho(x)$  – плотность органической жидкости, г/см<sup>3</sup>;

$m(x)$  – масса органической жидкости в пикнометре, г;

$m(H_2O)$  – масса воды в пикнометре, г;

$\rho(H_2O)$  – табличное значение плотности жидкости сравнения (воды) при температуре определения плотности органической жидкости (фиксируется по термометру).

Таблица 2.3 – Данные пикнометрического определения плотности

масса пикнометра $m_1$ , г	масса пикнометра с жидкостью $m_2$ , г	масса жидкости $m(x)$ , г	масса пикнометра с водой, $m_3$ , г	масса воды $m(H_2O)$ , г	температура измерения плотности, $T$ , °C	табличное значение $\rho(H_2O)$ , г/см <sup>3</sup>	плотность жидкости $\rho(x)$ , г/см <sup>3</sup>



## 2.2 Аддитивность рефракции

**Цель работы:** 1 Расчет теоретической мольной рефракции исследуемой органической жидкости по правилу аддитивности.

2 Экспериментальное определение мольной и удельной рефракции.

### Аппаратура. Материалы

- 1 Рефрактометр ИРФ-22.
- 2 Пикнометр емкостью  $\sim 10\text{см}^3$ .
- 3 Весы аналитические ВЛК-200.
- 4 Стаканы химические емкостью  $50\text{ см}^3$ .
- 5 Пипетки измерительные емкостью  $10\text{ см}^3$ .
- 6 Капилляры стеклянные.
- 7 Фильтровальная бумага.

### Организационная форма занятия

1 Получить у преподавателя исследуемую органическую жидкость.

2 Определить плотность исследуемой жидкости пикнометрическим методом.

3 Результаты измерения плотности занести в таблицу 2.4.

4 Подготовить рефрактометр к работе по жидкости сравнения в соответствии с приведенным ранее описанием.

5 Результаты измерения трех единичных и среднего значений показателей преломления воды занести в таблицу 2.5 и сравнить с табличным значением  $n^{\text{табл.}}(\text{H}_2\text{O})$ .

Если измеренный показатель преломления  $\text{H}_2\text{O}$  отличается от табличного значения не более чем на  $\pm 0,001$ , рефрактометр считается подготовленным к рефрактометрическим измерениям.

Если измеренный средний показатель преломления  $\bar{n}(\text{H}_2\text{O})$  отличается от табличного значения более чем на  $\pm 0,001$ , увеличивают число параллельных измерений показателя преломления до 5.

Таблица 2.4 – Данные пикнометрического определения органической жидкости

масса пикнометра $m_1$ , г	масса пикнометра с жидкостью $m_2$ , г	масса жидкости $m(x)$ , г	масса пикнометра с водой $m_3$ , г	масса воды $m(H_2O)$ , г	температура измерения плотности, $^{\circ}C$	табличное значение $\rho(H_2O)$ , г/см <sup>3</sup>	плотность жидкости $\rho(x)$ , г/см <sup>3</sup>

6 Измерить показатель преломления исследуемой органической жидкости. Измерения показателя преломления проводить в трех параллельных измерениях, всякий раз нанося новые капли исследуемой жидкости на измерительную призму рефрактометра.

7 Занести результаты единичных измерений показателя преломления исследуемой жидкости  $n_i(x)$  в таблицу 2.5. Рассчитать среднее значение показателя преломления  $\bar{n}(x)$ .

Таблица 2.5 – Данные рефрактометрического измерения показателя преломления исследуемой жидкости

Показатель преломления воды $n(H_2O)$	Табличное значение показателя преломления воды $n_{табл.}(H_2O)$	Показатель преломления исследуемой жидкости $n_i(x)$	Средний показатель преломления жидкости $\bar{n}(x)$	Экспериментальная молярная рефракция $R_{экспер.}(x)$	Теоретическая молярная рефракция $R_{теор.}(x)$	Относительная погрешность $\epsilon_{отн.}, \%$
		$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$				

8 По измеренным значениям среднего показателя преломления  $\bar{n}(x)$  рассчитать экспериментальные значения молярной (мольной)  $R^{\text{экспер.}}(x)$  и удельной  $r^{\text{экспер.}}(x)$  рефракции исследуемой органической жидкости по формулам:

$$R^{\text{экспер.}}(x) = \frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} \cdot \frac{M(x)}{\rho(x)}, \quad (2.20)$$

$$r^{\text{экспер.}}(x) = \frac{R^{\text{экспер.}}(x)}{M(x)}, \quad (2.21)$$

где  $R(x)$  – молярная рефракция, см<sup>3</sup>/моль;

$r(x)$  – удельная рефракция, см<sup>3</sup>/г;

$M(x)$  – молярная масса исследуемой жидкости, г/моль;

$\rho(x)$  – плотность исследуемой жидкости, г/см<sup>3</sup>.

9 Рассчитать теоретическое значение молярной  $R^{\text{теор.}}(x)$  и удельной  $r^{\text{теор.}}(x)$  рефракций по правилу аддитивности:

$$R^{\text{теор.}}(x) = \sum R_A + \sum R_i, \quad (2.11)$$

$$r^{\text{теор.}}(x) = \frac{R^{\text{теор.}}(x)}{M(x)}, \quad (2.23)$$

где  $R_A$  – рефракция атомов, входящих в состав молекулы исследуемой органической жидкости, см<sup>3</sup>/моль

$R_i$  – инкременты связей и циклов, см<sup>3</sup>/моль.

10 Рассчитать величину относительной погрешности определения молярной рефракции исследуемой органической жидкости по формуле:

$$\varepsilon_{\text{отн.}} = \frac{R^{\text{экспер.}}(x) - R^{\text{теор.}}(x)}{R^{\text{теор.}}(x)} \cdot 100\%. \quad (2.24)$$

### 2.3 Рефракция смеси двух жидкостей

**Цель работы:** Изучение аддитивности рефракции жидкой двухкомпонентной смеси.

#### Аппаратура. Материалы.

- 1 Рефрактометр ИРФ-22.
- 2 Пикнометр емкостью  $\sim 10\text{см}^3$ .
- 3 Весы аналитические ВЛК-200.
- 4 Колбы плоскодонные емкостью  $50\text{ см}^3$ .
- 5 Пипетки измерительные емкостью  $10\text{см}^3$ .
- 6 Капилляры стеклянные.
- 7 Фильтровальная бумага.

#### Организационная форма занятия

1 В конической колбе емкостью  $50\text{ см}^3$  приготовить 20г смеси 2-х органических жидкостей заданной концентрации (по заданию преподавателя).

1.1 Рассчитать массу и объем каждого компонента жидкой смеси с использованием справочных значений плотности каждого жидкого компонента смеси, необходимые для приготовления жидкой смеси заданной концентрации.

1.2 Взвесить на аналитических весах сухую чистую коническую колбу емкостью  $50\text{ см}^3$ . Результаты взвешивания занести в таблицу 2.6.

Таблица 2.6 – Данные для расчета массовой доли компонентов в смеси

Масса колбы $m_{\text{кол.}}, \text{Г}$	Масса колбы с 1-й жидкостью, Г	Масса колбы со смесью, Г	Масса 1-й жидкости $m_1, \text{Г}$	Масса 2-й жидкости $m_2, \text{Г}$	Масса смеси $m_{\text{см.}}, \text{Г}$	Массовая доля компонента $\omega_i$
						$\omega_1 =$ $\omega_2 =$

1.3 Поместить в колбу (пипеткой) рассчитанный по п. 1.1. объем 1-го

жидкого компонента смеси; взвесить колбу с 1-м компонентом на аналитических весах и найти массу 1-го компонента жидкой смеси. Результаты взвешивания занести в таблицу 2.6.

1.4 Поместить в колбу с 1-м компонентом (пипеткой) рассчитанный по п.1.1 объем 2-го жидкого компонента смеси.

1.5 Взвесить на аналитических весах колбу со смесью и найти массу 2-го жидкого компонента смеси, а также массу смеси 2-х компонентов. Результат взвешивания занести в таблицу 2.6.

Рассчитать массовую долю 1-го и 2-го компонентов в приготовленной смеси по формуле:

$$\omega_i, \% = \frac{m_i}{m_{см.}} \cdot 100\%, \quad (2.25)$$

2 Определить плотность приготовленной по п.1 жидкой смеси пикнометрическим методом.

3 Результаты измерения плотности смеси занести в таблицу 2.7.

4 Подготовить рефрактометр к работе по жидкости сравнения.

5 Результаты измерения трех единичных и одного среднего значения показателя преломления воды занести в таблицу 2.7 и сравнить с табличными значениями  $n^{табл.}(H_2O)$ .

Если измеренный показатель преломления  $\bar{n}(H_2O)$  отличается от табличного значения не более чем на  $\pm 0,001$  рефрактометр считается подготовленным к рефрактометрическим измерениям.

Если величина  $\bar{n}(H_2O)$  отличается от табличного значения более чем на  $\pm 0,001$ , увеличить число параллельных измерений показателя преломления до 5.

6 Измерить показатель преломления приготовленной смеси 2-х компонентов в 3-х параллельных измерениях, всякий раз нанося новые капли исследуемой жидкости на измерительную призму рефрактометра.

7 Занести результаты единичных измерений показателя преломления исследуемой жидкости  $n_i(см)$  в таблицу 2.8. Рассчитать среднее значение

показателя преломления смеси  $\bar{n}$  (см.).

8 По измеренным значениям среднего показателя преломления  $\bar{n}$  (см.) рассчитать экспериментальную величину удельной рефракции смеси 2-х компонентов по формуле:

$$r_{см.}^{экспер.} = \frac{\bar{n}_{см.}^2 - 1}{\bar{n}_{см.}^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho(см.)}. \quad (2.26)$$

Таблица 2.7 – Данные для определения плотности смеси

Масса пикнометра $m_1$ , г	Масса пикнометра со смесью $m_2$ , г	Масса пикнометра с водой $m_3$ , г	Масса смеси $m(см.)$ , г	Масса воды $m(H_2O)$ , г	Табличные значения $\rho_{табл.}(H_2O)$ , г/см <sup>3</sup>	Плотность смеси $\rho(см.)$ , г/см <sup>3</sup>

Таблица 2.8 – Данные рефрактометрических измерений для расчета удельной рефракции смеси

Показатель преломления воды $\bar{n}(H_2O)$	Табличное значение Показателя преломления воды $n_{табл.}(H_2O)$	Показатель преломления смеси $n(см.)$	Средний показатель преломления смеси $\bar{n}(см.)$	Эксперимент. удельная рефракция смеси $r^{экспер.}(см)$	Теоретич. удельная рефракция смеси $r^{теор.}(см)$	Относительная погрешность $\epsilon_{отн.}$ , %
		$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$				

9. Рассчитать теоретическую величину удельной рефракции исследуемой жидкости смеси в соответствии с правилом аддитивности по формуле:

$$r_{см.}^{теор.} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot \omega_2, \quad (2.15)$$

где:  $\omega_1, \omega_2$  – массовая доля 1-го и 2-го компонентов в смеси (в долях 0÷1)

$r_1, r_2$  – удельная рефракция чистых 1-го и 2-го компонентов смеси.

Величины  $r_1$  и  $r_2$  берутся из лабораторной работы «Аддитивность рефракции». При отсутствии лабораторных данных по  $r_1$  и  $r_2$  удельные рефракции чистых компонентов смеси рассчитываются по правилу аддитивности по справочным значениям атомных рефракций.

10 Рассчитать величину относительной погрешности экспериментальной и теоретической удельной рефракции смеси 2-х органических жидкостей по формуле:

$$\varepsilon_{отн.} = \frac{r_{см.}^{теор.} - r_{см.}^{экспер.}}{r_{см.}^{теор.}} \cdot 100\%. \quad (2.27)$$

## 2.4 Количественный анализ бинарной жидкой смеси

**Цель работы:** Определение количественного состава жидкой бинарной смеси по величине удельной рефракции смеси.

### Теоретические основы

Определение количественного состава жидкой бинарной смеси проводится в 2 этапа:

1 Экспериментальное определение удельной рефракции бинарной смеси  $r_{см.}^{экспер.}$  на основе рефрактометрических измерений.

2 Расчет массовой доли 1-го и 2-го компонентов смеси по формулам, полученным преобразованием уравнения аддитивности рефракции бинарных смесей:

$$r(см) = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot \omega_2, \quad (2.15)$$

где:  $r_1, r_2$  – удельные рефракции 1-го и 2-го компонента в смеси;

$\omega_1, \omega_2$  – массовая доля 1-го и 2-го компонентов в смеси (в долях 0÷1).

В бинарной смеси:

$$\omega_2 = 1 - \omega_1. \quad (2.28)$$

Подставим значение  $\omega_2$  в выражение (1.15):

$$r(см.) = r_1 \cdot \omega_1 + r_2(1 - \omega_1) = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 - r_2 \omega_1 = r_2 + \omega_1(r_1 - r_2) \quad (2.29)$$

Из последнего выражения (5.2) простым преобразованием получим расчетную формулу для определения массовой доли 1-го компонента в исследуемой смеси:

$$\omega_1 = \frac{r(см.) - r_2}{r_1 - r_2}. \quad (2.30)$$

Соответственно, массовая доля 2-го компонента рассчитывается по (2.28):

$$\omega_2 = 1 - \omega_1.$$

### Аппаратура. Материалы

1 Рефрактометр ИРФ-22.



- 2 Пикнометр емкостью  $\sim 10\text{см}^3$ .
- 3 Весы аналитические ВЛК-200.
- 4 Колбы плоскодонные емкостью  $50\text{см}^3$ .
- 5 Пипетки измерительные емкостью  $10\text{ см}^3$ .
- 6 Капилляры стеклянные.
- 7 Фильтровальная бумага.

### **Организационная форма занятия:**

- 1 Получить у преподавателя жидкую смесь 2-х органических жидкостей неизвестного количественного состава в плоскодонной колбе емкостью  $50\text{ см}^3$ .
- 2 Определить плотность исследуемой смеси.
- 3 Результат измерения плотности смеси занести в таблицу 2.9.
- 4 Подготовить рефрактометр к работе по жидкости сравнения.
- 5 Результаты измерения трех единичных и среднего значений показателя преломления воды занести в таблицу 2.10 и сравнить с табличным значением  $n^{\text{табл.}}(\text{H}_2\text{O})$ .

Если измеренный показатель преломления  $\bar{n}(\text{H}_2\text{O})$  отличается от табличного значения не более чем на  $\pm 0,001$  рефрактометр считается подготовленным к рефрактометрическим измерениям.

Если величина  $\bar{n}(\text{H}_2\text{O})$  отличается от табличного значения более чем на  $\pm 0,001$ , увеличить число параллельных измерений показателя преломления до 5.

6 Измерить показатель преломления исследуемой смеси в 3-х параллельных измерениях, всякий раз нанося новые капли исследуемой жидкости на измерительную призму рефрактометра.

7 Занести результаты единичных измерений показателя преломления исследуемой жидкости  $n_i(\text{см})$  в таблицу 2.10. Рассчитать среднее значение показателя преломления исследуемой смеси  $\bar{n}(\text{см.})$ .

8 По измеренным значениям среднего показателя преломления  $\bar{n}(\text{см.})$  рассчитать экспериментальную величину удельной рефракции смеси 2-х компонентов по формуле:

$$r_{см.экспер.} = \frac{\bar{n}_{см.}^2 - 1}{\bar{n}_{см.}^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_{(см.)}}. \quad (2.26)$$

9 Выписать в таблицу 5.2 величины экспериментально установленных удельных рефракций  $r_1$  и  $r_2$  для 1-го и 2-го компонентов исследуемой смеси из лабораторной работы №1 «Аддитивность рефракции».

При отсутствии лабораторных данных величины  $r_1$  и  $r_2$  рассчитываются по правилу аддитивности по справочным данным атомных рефракций (приложение 1).

10 Рассчитать массовые доли 1-го и 2-го компонентов в бинарной жидкой смеси по формулам ( 2.30) и (2.28).

11 Результаты расчета состава исследуемой смеси ( $\omega_1$  и  $\omega_2$ ) занести в таблицу 2.10.

Таблица 2.9 – Данные для определения плотности смеси

Масса пикнометра $m_1$ , г	Масса пикнометра со смесью $m_2$ , г	Масса пикнометра с водой $m_3$ , г	Масса смеси $m_{(см.)}$ , г	Масса воды $m(H_2O)$ , г	Табличные значения $\rho_{табл.}(H_2O)$ , г/см <sup>3</sup>	Плотность смеси $\rho(см.)$ , г/см <sup>3</sup>

Таблица 2.10 – Данные для расчета состава бинарной смеси

Показатель преломления воды $\bar{n}(H_2O)$	Табличное значение показателя преломления воды $n_{табл.}(H_2O)$	Показатель преломления смеси $n_{(см.)}$	Средний показатель преломления смеси $\bar{n}(см.)$	Эксперимент. удельная рефракция смеси $r_{экспер.}(см)$	Рефракция 1-го компонента $r_1$	Рефракция 2-го компонента $r_2$	$\omega$ , %
		$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$					$\omega_1$ $\omega_2$

## 2.5 Определение рефракции твердого вещества

**Цель работы:** Определение рефракции твердого растворенного вещества по рефракции его раствора и растворителя.

### Теоретические основы

Рефрактометр ИРФ-22 не предназначен для измерения показателя преломления твердых веществ, поэтому рефракция твердых кристаллических веществ (глюкозы, сахарозы и т.п.) определяются на основании правила аддитивности по рефракции водного раствора данного вещества и рефракции растворителя:

$$r_{p-pa} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot \omega_2, \quad (2.27)$$

где:  $r_{p-pa}$  – экспериментально определенная удельная рефракция водного раствора исследуемого твердого вещества, см<sup>3</sup>/г;

$r_1$  – экспериментально определенная рефракция растворителя, см<sup>3</sup>/г;

$\omega_1, \omega_2$  – массовые доли растворенного вещества и воды.

Решая выражение (2.27) относительно  $r_2$  получаем расчетную формулу для определения удельной рефракции растворенного твердого вещества:

$$r_2 = \frac{r(p - pa) - r_1 \omega_1}{\omega_2} = \frac{r(p - pa) - r_1(1 - \omega_2)}{\omega_2}. \quad (2.28)$$

### Аппаратура. Материалы

- 1 Рефрактометр ИРФ-22.
- 2 Пикнометр ~10см<sup>3</sup>.
- 3 Весы аналитические ВЛК –200.
- 4 Колбы плоскодонные емкостью 50 см<sup>3</sup>.
- 5 Капилляры стеклянные.
- 6 Фильтровальная бумага.

### Организационная форма занятия

- 1 Приготовить 50 г водного раствора твердого вещества (глюкозы либо сахарозы) заданной концентрации (по заданию преподавателя).

1.1 Рассчитать навеску твердого вещества, необходимого для приготовления 50 г водного раствора.

1.2 Взвесить на аналитических весах чистую сухую колбу емкостью 50 см<sup>3</sup>. Результат взвешивания занести в таблицу 2.11.

1.3 Взвесить на аналитических весах рассчитанную по п.1.1. навеску твердого вещества в колбе емкостью 50 см<sup>3</sup>. Массу колбы с навеской занести в таблицу 2.11.

1.4 Налить в колбу недостающее до 50г количество воды и взвесить колбу с раствором на аналитических весах. Результат взвешивания занести в таблицу 6.1.

1.5 Рассчитать массовую долю растворенного вещества в долях (0÷1) по формуле:

$$\omega_2 = \frac{m_{\text{тв.в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \quad (2.29)$$

2 Определить плотность приготовленного по п.1 раствора.

3 Результат измерения плотности раствора занести в таблицу 2.12.

4 Подготовить рефрактометр к работе по жидкости сравнения.

5 Результаты измерения трех единичных измерений и среднего значения показателей преломления воды (растворителя) занести в таблицу 2.13.

6 Измерить показатель преломления приготовленного раствора в 3-х параллельных измерениях, всякий раз нанося новые капли исследуемого раствора на измерительную призму рефрактометра.

7 Занести результаты единичных измерений показателя преломления раствора  $n_{i(p-ra)}$  в таблицу 2.13. Рассчитать среднее значение показателя преломления раствора  $\bar{n}_{p-ra}$ .

8 По измеренным значениям средних показателей преломления растворителя  $\bar{n}(H_2O)$  и раствора  $\bar{n}(p-ra)$  рассчитать экспериментальные удельные рефракции растворителя  $r(H_2O)$  и раствора  $r(p-ra)$  по формуле:

$$r = \frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (2.30)$$

9 Рассчитать удельную рефракцию растворенного вещества по формуле (2.30). Занести значение рассчитанной удельной рефракции твердого вещества  $r_2$  в таблицу 2.13.

Таблица 2.13 – Данные для расчета массовой доли растворенного вещества

Масса колбы $m_{\text{кол.}}$ , Г	Масса колбы с твердым веще- ством $m_1$ , Г	Масса колбы с раствором $m_2$ , Г	Масса твердого вещества $m_3$ , Г	Масса раствора $m_4$ , Г	$\omega_2$ , %

Таблица 2.12 – Данные для расчета плотности раствора

Масса пикнометра, Г	Масса пикнометра с водой, Г	Масса воды $m(\text{H}_2\text{O})$ , Г	Масса пикнометра с раствором, Г	Масса раствора $m(\text{р-ра})$ , Г	Табличное значение плотности воды $\rho_{\text{табл.}}(\text{H}_2\text{O})$ , Г/см <sup>3</sup>	Плотность раствора $\rho_{\text{р-ра}}$ , Г/см <sup>3</sup>

Таблица 2.13 – Данные для расчета рефракции твердого вещества

Показатель преломления воды $n(\text{H}_2\text{O})$	Средний показатель преломления воды $\bar{n}(\text{H}_2\text{O})$	Показатель преломления раствора $n(\text{р-ра})$	Средний показатель преломления раствора $\bar{n}(\text{р-ра})$	Удельная рефракция раствора $r(\text{р-ра})$	Удельная рефракция воды $r_1$	Удельная рефракция растворенного вещества $r_2$

## 2.6 Определение концентрации сахарозы рефрактометрическим методом

**Цель работы:** Определение концентрации водного раствора сахарозы с использованием рефрактометрических измерений по методу стандартных серий.

### Аппаратура. Материалы

- 1 Рефрактометр ИРФ-22.
- 2 Весы аналитические ВЛК-200.
- 3 Колбы мерные емкостью 100 см<sup>3</sup>.
- 4 Сахароза C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> по ГОСТ 5833-75.
- 5 Вода дистиллированная.
- 6 Капилляры стеклянные.
- 7 Бумага фильтровальная.

### Организационная форма занятия

1 Получить у преподавателя водный раствор сахарозы неизвестной концентрации в мерной колбе емкостью 100 см<sup>3</sup>.

2 Приготовить серию стандартных растворов сахарозы в воде молярной концентрации  $C(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$  моль/дм<sup>3</sup>.

2.1 Рассчитать навески сахарозы необходимые для приготовления 100 см<sup>3</sup> водного раствора с молярной концентрацией  $C(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$  моль/дм<sup>3</sup>.

2.2 Взвесить рассчитанные по п. 2.1. навески сахарозы. Результаты взвешивания занести в таблицу 2.14.

2.3 Перенести навески сахарозы с помощью сухой воронки в мерные колбы, в которые предварительно налито по 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

2.4 Растворы перемешать до полного растворения сахарозы, добавить дистиллированной воды до метки. Тщательно перемешать приготовленные растворы.

Таблица 2.14 – Результаты измерений

№ п.п.	Масса сахарозы $m(C_{12}H_{22}O_{11})$ , г	Концентрация раствора $C_1$ , моль/дм <sup>3</sup>	Показатель преломления ВОДЫ $n_{\text{табл.}}(H_2O)$	Средний показатель преломления воды $\bar{n}(H_2O)$	Табличный показатель преломления воды $n_{\text{табл.}}(H_2O)$	Показатель преломления раствора $n_i$	Средний показатель преломления раствора $\bar{n}$	Концентрация сахарозы в растворе-задаче $C_{(x)}$ , моль/дм <sup>3</sup>
1			$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$			$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$		
2			$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$			$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$		
3			$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$			$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$		
4			$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$			$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$		
5			$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$			$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$		
Раствор- задача			$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$			$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$		

3 Подготовить рефрактометр к работе по жидкости сравнения.

4 Результаты измерения трех единичных измерений показателя преломления и среднего значения показателей преломления воды (растворителя) занести в таблицу 2.14.

5 Измерить показатели преломления  $n_i$  приготовленной серии растворов сахарозы в трех параллельных измерениях, начиная с разбавленного раствора с последовательным переходом к более концентрированным растворам. Результаты измерения занести в таблицу 2.14.

6 Измерить показатель преломления  $n(x)$  раствора-задачи в трех параллельных измерениях. Результаты измерений занести в таблицу 2.14.

7 На миллиметровой бумаге построить градуировочную характеристику зависимости показателя преломления от концентрации раствора сахарозы в координатах:  $\bar{n}_i = f(C_i)$  (рисунок 2.6).

8 По установленной градуировочной характеристике определить концентрацию сахарозы  $C(x)$  в растворе-задаче, как показано на рисунке 2.6.

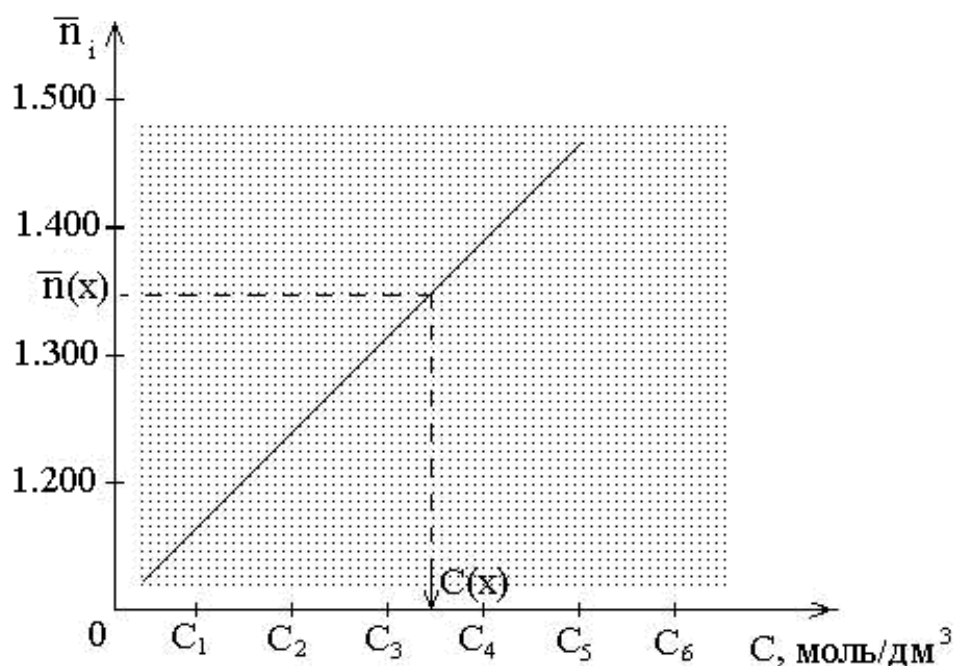


Рисунок 2.6 – Градуировочная характеристика для определения концентрации сахарозы в воде



## 2.7 Вопросы для обсуждения

- 1 Что такое поляризуемость молекулы?
- 2 Что такое дипольный момент?
- 3 Что такое деформационная поляризуемость молекулы?
- 4 Что такое ориентационная поляризуемость молекулы?
- 5 Полная поляризуемость молекулы.
- 6 Уравнение Клаузиуса-Мосотти.
- 7 Уравнение Лоренц-Лорентца.
- 8 Молярная и удельная рефракция вещества.
- 9 Аддитивность рефракции индивидуального химического соединения. Правило аддитивности. Привести примеры.
- 10 Аддитивность рефракции смеси 2-х компонентов. Правило аддитивности. Привести примеры.
- 11 Что такое показатель преломления?
- 12 Что такое предельный угол падения света?
- 13 Принципиальная схема рефрактометра ИРФ-22.
- 14 Алгоритм проведения измерения показателя преломления на рефрактометре ИРФ-22.
- 15 Подготовка рефрактометра ИРФ-22 к работе по жидкости сравнения.
- 16 Определение плотности исследуемой жидкости пикнометрическим методом.
- 17 Рассчитать мольную и удельную рефракцию для следующих веществ: бензол, толуол, анилин, нитробензол, нафталин, антрацен, глюкоза, сахараза.
- 18 Рассчитать удельную рефракцию смеси, состоящей из 20% хлороформа и 80% нитробензола;  $t=20^{\circ}\text{C}$ ;  $n(\text{CHCl}_3)=1.5011$ ;  $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=1.5524$ .
- 19 Найти массовую долю  $\text{CHCl}_3$  в смеси с  $\text{CCl}_4$ , если известно, что:  $r(\text{см.})=0.175 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $n(\text{CHCl}_3)=1,4456$  и  $n(\text{CCl}_4)=1,4603$ ;  $t=20^{\circ}\text{C}$ .

### 3 ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Настоящая тема направлена на освоение студентами одного из важнейших методов физико-химических исследований – метода калориметрических измерений, позволяющего экспериментальным путем определить тепловые эффекты различных физико-химических процессов. Включены теоретические основы термохимии, а также ряд экспериментальных методик калориметрического измерения тепловых эффектов, сопровождающих процессы растворения, гидратации, окислительно-восстановительных химических реакций, реакций нейтрализации. При обработке экспериментальных данных термохимических измерений применяются графические методы.

#### 3.1 Основные теоретические положения термохимии

##### I начало термодинамики

Термохимией называется раздел физической химии, который занимается изучением тепловых эффектов химических реакций, а также физических процессов, сопровождающих химические реакции.

В основе изучения термохимических процессов лежит первое начало термодинамики, которое представляет собой закон сохранения энергии в изолированных системах:

Энергия не появляется из ничего, и не исчезает бесследно, она только переходит из одной формы в другую в эквивалентных количествах.

Первое начало термодинамики утверждает, что:

**Тепло, подведенное к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил, т.е.:**

$$\delta q = du + \delta A. \quad (3.1)$$

Откуда:

$$du = \delta q - \delta A. \quad (3.2)$$

Внутренней энергией системы  $U$  называется сумма энергий всех видов

движения и энергий всех видов взаимодействий частиц в системе (молекул, атомов, ионов, электронов, радикалов и т.д.). Современный уровень развития науки не позволяет рассчитать абсолютную величину внутренней энергии системы  $U$ . Однако, термодинамика позволяет рассчитать изменение внутренней энергии  $\Delta U$  через формы передачи энергии – теплоту  $Q$  и работу  $A$ .

Внутренняя энергия зависит только от параметров состояния системы, поэтому ее изменение в процессе, протекающем через любые промежуточные состояния, полностью определено исходным и конечным состояниями системы. Следовательно, внутренняя энергия является функцией состояния системы, т.е. при переходе системы из 1-го (начального) состояния во 2-е (конечное) состояние изменение внутренней энергии можно получить интегрированием левой части выражения (3.2):

$$\int_1^2 du = u_{2(\text{кон.})} - u_{1(\text{нач.})} = \Delta u. \quad (3.3)$$

Напротив, теплота и работа являются функциями процесса, т.е. теплота ( $Q$ ) и работа ( $A$ ) зависят от пути перехода системы из 1-го (начального) состояния во 2-е (конечное).

Во многих случаях единственной работой, совершаемой системой против внешних сил, является работа расширения  $A = P \cdot dV$ . С учетом этого, 1-е начало термодинамики примет вид:

$$\Delta u = \int_1^2 du = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 P \cdot dV. \quad (3.4)$$

Из исходного выражения 1 начала термодинамики вытекают 2 следствия, которые позволяют рассчитать тепловые эффекты процессов перевода системы из 1-го (начального) во 2-е (конечное) состояние системы в изохорных и изобарных условиях.

Если процесс протекает при постоянном объеме ( $V=\text{const}$ ), то:

$$Q_V = \int_1^2 du = u_2 - u_1 = \Delta u. \quad (3.5)$$

Т.е. тепловой эффект равновесного изохорного процесса  $Q_V$  равен изме-

нению внутренней энергии системы в конечном и начальном состояниях.

Если процесс протекает при постоянном давлении ( $P=\text{const}$ ), то:

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (3.6)$$

где  $H = U + PV$  – энтальпия термодинамической системы; функция состояния системы.

Таким образом тепловой эффект равновесного изобарного процесса  $Q_p$  равен изменению энтальпии системы в конечном и начальном состояниях.

### Закон Гесса

Следствия из I начала термодинамики [уравнения (3.5) и (3.6)] применительно к термохимическим процессам носят название закона Г.И. Гесса (1840г):

**Тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, и не зависит от пути перехода системы из начального в конечное состояние.**

Закон Гесса позволяет рассчитывать тепловые эффекты термохимических процессов, происходящих при стандартных условиях:  $T^0 = 298,15 \text{ K}$ ,  $P^0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $C(x) = 1,0 \text{ моль/дм}^3$ .

На основании закона Гесса рассчитываются важнейшие тепловые эффекты, сопровождающие протекание химических реакций:

стандартная теплота сгорания;

стандартная теплота образования сложного вещества;

теплота растворения;

теплота образования кристаллогидратов;

теплота реакции нейтрализации;

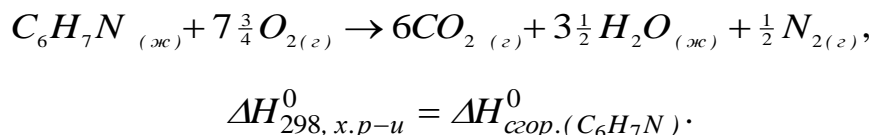
теплота окислительно-восстановительной реакции и т.д.

### *Стандартная теплота сгорания*

**Стандартная теплота сгорания  $\Delta H^0_{\text{сгор},298}$  – это теплота, выделяющаяся при сгорании в атмосфере молекулярного кислорода 1 моля вещества (чаще всего органического) при стандартных условиях.**

Продуктами сгорания принято считать:  $C \rightarrow CO_{2(g)}$ ;  $H \rightarrow H_2O_{(ж)}$ ;  $S \rightarrow SO_{2(g)}$ ;  $N \rightarrow N_{2(g)}$ ;  $Hal \rightarrow HHal_{(г)}$  и т.п.

Например: стандартной теплотой образования анилина  $C_6H_7N_{(ж)}$  является тепловой эффект реакции сгорания 1 моля анилина при стандартных термодинамических условиях согласно уравнению:



Стандартные теплоты сгорания определяются экспериментальным путем в так называемых калориметрических бомбах; приведены в справочных таблицах ([4], таблица 9) и используются для расчета стандартных тепловых эффектов химических процессов согласно 2-му следствию из закона Гесса:

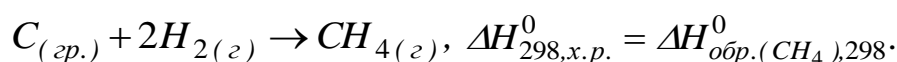
**Тепловой эффект химической реакции равен сумме стандартных теплот сгорания исходных реагентов за вычетом суммы стандартных теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов, т.е.:**

$$\Delta H_{298, x.p-u}^0 = \sum n_i \cdot \Delta H_{сгор., 298(исх. реаг)}^0 - \sum n_i \cdot \Delta H_{сгор., 298(продуктов)}^0 \quad (3.7)$$

### **Стандартная теплота образования**

**Стандартная теплота образования сложного вещества  $\Delta H_{обр., 298}^0$  - это тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, взятых в термодинамически устойчивых состояниях при стандартных условиях.**

Например: стандартной теплотой образования метана  $CH_4$  является тепловой эффект реакции образования 1 моля метана  $CH_4_{(г)}$  из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях:  $C_{(графит)}$  и  $H_{2(г)}$ , т.е.:



Стандартные теплоты образования  $\Delta H_{обр., 298}^0$  используются для расчета стандартного теплового эффекта химической реакции согласно 1-му следствию

из закона Гесса:

**Тепловой эффект химической реакции равен сумме стандартных теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных теплот образования исходных реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов, т.е.:**

$$\Delta H_{298, x.p-u}^0 = \sum n_i \cdot \Delta H_{обр., 298(продуктов)}^0 - \sum n_i \cdot \Delta H_{обр., 298(исх. реаг.)}^0 \quad (3.8)$$

Стандартную теплоту образования удастся определить калориметрическими измерениями только в отдельных случаях. Обычно ее рассчитывают по закону Гесса на основании экспериментально установленных величин стандартных теплот сгорания (органических веществ) или стандартных теплот растворения (неорганические вещества).

### ***Теплота растворения***

Теплота растворения – включает в себя несколько видов теплот растворения и разведения (разбавления), как интегральных так и дифференциальных.

**Интегральная теплота растворения  $\Delta H_{298, p-реш.}^0$  - это теплота, которая выделяется или поглощается при растворении 1 моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался раствор заданной концентрации.**

Интегральная теплота растворения твердого соединения с ионной кристаллической решеткой, определяется, в основном, суммой 2-х величин: теплотой разрушения кристаллической решетки и теплоты сольватации образующихся ионов молекулами растворителя, т.е.:

$$\Delta H_{298, p-реш.}^0 = \Delta H_{298, разруш. крист. реш.}^0 + \Delta H_{298, сольват.}^0 \quad (3.9)$$

Поскольку процесс разрушения кристаллической решетки эндотермичен, т.е. сопровождается поглощением тепла:  $\Delta H_{298, разруш. крист. реш.}^0 > 0$ ; а процесс сольватации ионов – экзотермичен, т.е. сопровождается выделением тепла  $\Delta H_{298, сольват.}^0 < 0$ , то интегральная теплота растворения  $\Delta H_{298, p-реш.}^0$  может

иметь как положительную так и отрицательную величину. Знак интегральной теплоты растворения зависит от того, какое из 2-х слагаемых:  $\Delta H_{298, \text{разруш. крист. реш.}}^0$  или  $\Delta H_{298, \text{сольват.}}^0$  больше по абсолютному значению.

Если растворяемое вещество в индивидуальном виде состоит из молекул, а в растворе диссоциирует на ионы (минеральные и органические кислоты и основания), то в интегральную теплоту растворения входит теплота диссоциации.

Прибавление растворителя к раствору заданной концентрации также сопровождается тепловыми эффектами, так как при этом изменяются межчастичные взаимодействия. Процесс разбавления или разведения раствора количественно характеризуется величиной интегральной теплоты разведения (разбавления)  $\Delta H_{298, \text{разв.}}^0$ .

**Интегральная теплота разведения  $\Delta H_{298, \text{разв.}}^0$  – это теплота, которая выделяется или поглощается при разбавлении раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества до бесконечного разведения:  $C \rightarrow 0$ .**

В расчетах иногда используют дифференциальные (парциальные) мольные теплоты растворения и разведения.

Дифференциальная (мольная) теплота растворения – это количество тепла, которое выделяется или поглощается при добавлении 1 моля растворенного вещества к бесконечно большому количеству раствора заданной концентрации.

Дифференциальная (мольная) теплота разведения – это количество тепла, которое выделяется или поглощается при добавлении 1 моля растворителя к бесконечно большому количеству раствора заданной концентрации.

### ***Теплота образования кристаллогидрата***

**Теплота образования кристаллогидрата  $\Delta H_{298, \text{обр. кр-гидр.}}^0$  – это теплота, выделяющаяся при взаимодействии 1 моля безводного химического соединения с кристаллизационной водой.**

Теплота образования кристаллогидрата  $\Delta H_{298, \text{обр. кр-гидр.}}^0$  определяется как

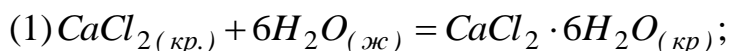
разность интегральных теплот растворения безводного химического соединения и его кристаллогидрата в таком количестве воды, чтобы полученный раствор в обоих случаях имел одинаковую концентрацию:

$$\Delta H_{298, \text{обр.кр-гидр.}}^0 = \Delta H_{298, \text{р-рения безв.соед.}}^0 + \Delta H_{298, \text{р-рения кр-гидр.}}^0 \quad (3.10)$$

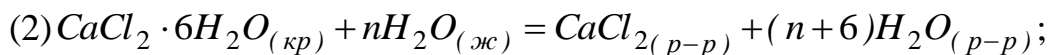
Например: При растворении в воде 10г безводного  $\text{CaCl}_2$  выделяется  $6,82 \cdot 10^3$  Дж тепла; а при растворении в воде 10г кристаллогидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  поглощается  $0,87 \cdot 10^3$  Дж тепла.

Рассчитать стандартную теплоту образования кристаллогидрата  $\Delta H_{298, \text{обр.кр-гидр.}}^0(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  из безводной соли и воды.

*Решение:* Процесс растворения безводной соли можно представить протекающим в 2 стадии:

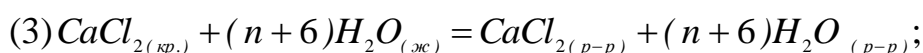


$$\Delta H_{(1)} = \Delta H_{\text{обр.кр-гидр.}}$$



$$\Delta H_{(2)} = \Delta H_{\text{р-рен.кр-гидр.}}$$

Суммарный процесс растворения безводной соли выразится уравнением:



$$\Delta H_{(3)} = \Delta H_{\text{р-рен.безводн.соли}}$$

Согласно закону Гесса:  $\Delta H_{(3)} = \Delta H_{(1)} + \Delta H_{(2)}$ .

Откуда:  $\Delta H_{(1)} = \Delta H_{(3)} - \Delta H_{(2)}$ .

Т.о. для определения теплоты образования кристаллогидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  необходимо экспериментально определить теплоту растворения безводной соли  $\Delta H_{\text{р-рен.}\text{CaCl}_2(\text{безв.})}$  и вычесть из нее теплоту растворения кристаллогидрата  $\Delta H_{\text{р-рен.}\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ .

Поскольку теплоты растворения безводной соли и ее кристаллогидрата были определены по навеске соли  $m = 10$  г, для определения стандартной мольной



теплоты растворения безводной соли  $\Delta H_{298,p-рен. CaCl_2(безв.)}^0$  [M(CaCl<sub>2</sub>) = 110.99 г/моль] и стандартной мольной теплоты растворения кристаллогидрата  $\Delta H_{298,p-рен. CaCl_2 \cdot 6H_2O}^0$  [M(CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) = 219.08] г/моль необходимо пересчитать теплоты растворения безводной соли и ее кристаллогидрата на 1 моль соли, т.е.:

$$\Delta H_{298,p-рен. CaCl_2 \cdot 6H_2O}^0 = \frac{\Delta H_2 \cdot M(CaCl_2 \cdot 6H_2O)}{m(CaCl_2 \cdot 6H_2O)} = \frac{0,87 \cdot 10^3 \cdot 219,08}{10} = 19,06 \cdot 10^3 \text{ Дж / моль}$$

$$\Delta H_{298,p-рен. CaCl_2(безв.)}^0 = \frac{\Delta H_3 \cdot M(CaCl_2)}{m(CaCl_2)} = \frac{-6,82 \cdot 10^3 \cdot 110,99}{10} = -75,70 \cdot 10^3 \text{ Дж / моль}$$

Окончательно для стандартной мольной теплоты образования кристаллогидрата получим:

$$\Delta H_{298,обр.кр-гидр. CaCl_2 \cdot 6H_2O}^0 = \Delta H_{298,p-рен. CaCl_2(безв.)}^0 - \Delta H_{298,p-рен. CaCl_2 \cdot 6H_2O}^0 =$$

$$= -75,70 \cdot 10^3 - 19,06 \cdot 10^3 = -94,76 \cdot 10^3 \text{ Дж / моль}$$

### **Теплота реакции нейтрализации**

**Теплота реакции нейтрализации  $\Delta H_{298,нейтр.}^0$  – это количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии 1 моля кислоты с 1 молем основания.**

Определение теплоты реакции нейтрализации сводится к определению теплоты реакции образования 1 моля H<sub>2</sub>O<sub>(ж)</sub> из гидратированных ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>:



Из последнего выражения следует, что при нейтрализации любой сильной кислоты сильным основанием должен наблюдаться постоянный тепловой эффект. Установлено, что реакция нейтрализации сильных одноосновных кислот (HCl, HNO<sub>3</sub> и т.д.) сильными основаниями (NaOH, KOH) в достаточно разбавленных водных растворах сопровождается практически одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, при 298К незначительно отклоняющихся от  $\Delta H_{298,нейтр.}^0 = -55,90 \cdot 10^3 \text{ Дж / моль}$ .

Нейтрализация слабой кислоты сильным основанием (или слабого основания сильной кислотой) сопровождается одновременной диссоциацией слабо-

го электролита с тепловым эффектом  $\Delta H_{\text{дисс.}}$ . Эта теплота складывается из эндотермического эффекта образующихся ионов. Сумма двух последних тепловых эффектов, в зависимости от природы электролита, различается как абсолютной величиной, так и знаком: «+» либо «-».

Вследствие этого теплота нейтрализации слабых электролитов сильными значительно отличается от теплоты образования 1 моля воды из ионов. Например: теплота реакции нейтрализации HCN едким натром равна  $-10,29 \cdot 10^3$  Дж/моль; теплота реакции нейтрализации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  едким кали составляет  $-63,85 \cdot 10^3$  Дж/моль.

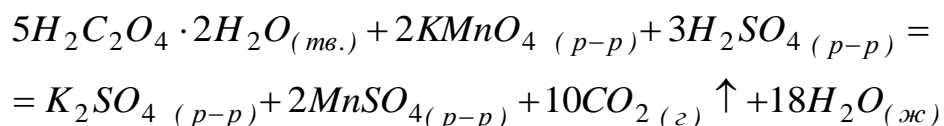
Теплота диссоциации слабого электролита рассчитывается по формуле:

$$\Delta H_{\text{дисс.}} = \Delta H_{\text{слаб.}} - \Delta H_{\text{сильн.}} \quad (3.11)$$

### ***Теплота окислительно-восстановительной реакции***

**Теплота окислительно-восстановительной реакции  $\Delta H_{298, \text{ОВР}}^0$  – это количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии 1 эквивалента окислителя с 1 эквивалентом восстановителя.**

Теплота ОВР может быть определена непосредственно калориметрическим способом, если реакция протекает с достаточно высокой скоростью и доходит либо до конца, либо до определенного равновесного состояния. Если в результате химической реакции, протекающей в жидкой среде образуется газообразный продукт, покидающий сферу химического взаимодействия, реакцию можно считать практически необратимой. Примером такой реакции может служить окисление щавелевой кислоты перманганатом калия:



Углекислый газ, выделяющийся при протекании данной реакции растворяется в  $\text{H}_2\text{O}$ , что приводит к выделению дополнительной теплоты растворения газа. Однако при интенсивном перемешивании реакционной смеси и низком парциальном давлении  $\text{CO}_2$  в воздухе можно считать, что весь образующийся  $\text{CO}_2$  будет находиться в газообразном состоянии.

Экспериментально установлено, что данная окислительно-восстановительная реакция при  $T = 298\text{K}$  протекает с достаточной скоростью при  $\sim 3$ -х кратном избытке щавелевой кислоты. Поэтому, при определении теплового эффекта данной реакции калориметрическим методом необходимо учитывать эндотермический тепловой эффект растворения избыточного количества  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ .

## 3.2 Экспериментальная часть

### Калориметрическая установка

Экспериментальное определение тепловых эффектов калориметрическим методом проводится в специальных приборах – калориметрах, где наблюдают вызванное исследуемым термохимическим процессом изменение температуры.

Конструкции калориметров разнообразны и зависят от особенностей исследуемого процесса. На рисунке 3.1 представлена схема простейшего калориметра с изотермической оболочкой, который можно использовать для определения интегральной теплоты растворения химических соединений, теплоты образования, кристаллогидратов, теплот окислительно-восстановительных реакций, а также теплот реакций нейтрализации.

Калориметр состоит из изотермической оболочки 1, заполненной водой, и 2-х калориметрических стаканов емкостью  $800\text{ см}^3$ , устанавливаемых на регулируемых по высоте подставках 3. В зависимости от цели термохимического измерения калориметрические стаканы заполняются различной калориметрической жидкостью: водой, раствором соли, реакционной смесью и т.д.

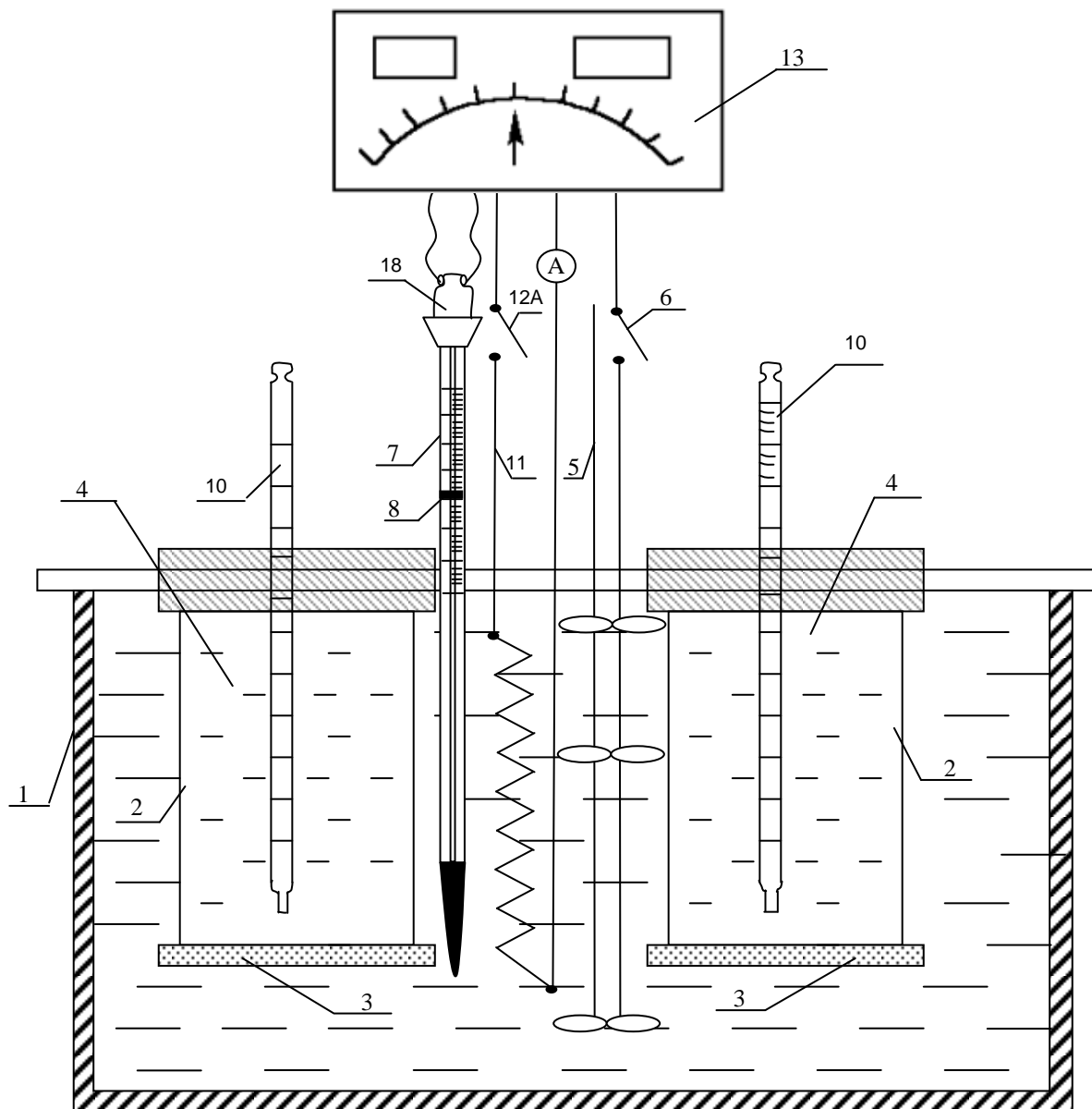
Для равномерного теплообмена между калориметрической жидкостью 4 и изотермической оболочкой 1 калориметр снабжен электрической мешалкой 5, включение которой осуществляется с помощью выключателя 6.

Постоянство температуры в калориметре обеспечивается с помощью контактного термометра 7 перемещением электрического контакта 8 вращением головки контактного термометра 9 до величины требуемой температуры.

Изменение температуры в калориметрических стаканах 2 регистрируется

с помощью термометров 10 с ценой деления  $0,05^{\circ}\text{C}$ .

Электронагреватель 11, подключение которого осуществляется выключателем 12, и выпрямитель 13 служат для определения постоянной калориметра. В цепь нагревателя включен амперметр.



1 – изотермическая оболочка; 2 – калориметрические стаканы; 3 – подставки; 4 – калориметрическая жидкость; 5 – электрическая мешалка; 6 – выключатель мешалки; 7 – контактный термометр; 8 – контакт, задающий температуру; 9 – головка контактного термометра; 10 – термометр с ценой деления  $0,05^{\circ}\text{C}$ ; 11 – электронагреватель; 12 – выключатель электронагревателя; 13 – выпрямитель

*Рисунок 3.1 – Схема калориметра с изотермической оболочкой*

## Калориметрические измерения

Изменение энтальпии в исследуемой калориметрической системе приводит к понижению или повышению температуры  $\Delta T$  в калориметрических стаканах 2 с исследуемыми термохимическими системами, которое регистрируется термометрами с ценой деления не ниже  $0,05^{\circ}\text{C}$ .

Уравнение теплового баланса при калориметрическом измерении можно записать в виде:

$$\Delta H = K \cdot \Delta T \quad (3.12)$$

где  $\Delta H$  – тепловой эффект исследуемого термохимического процесса;

$\Delta T$  – изменение температуры;

$K$  – постоянная калориметра.

По физическому смыслу постоянная калориметра  $K$  представляет собой среднюю теплоемкость всей калориметрической системы, т.е. показывает количество тепла, необходимого для нагревания на 1 градус содержимого калориметра и всех его частей участвующих в теплообмене.

Умножением экспериментально установленной величины  $\Delta T$  на среднюю теплоемкость калориметра  $K$ , можно получить искомую величину теплового эффекта термохимического процесса  $\Delta H$ . И наоборот: сообщив калориметру определенное количество теплоты (например, от электронагревателя) можно определить среднюю теплоемкость или постоянную калориметра  $K$ .

Любое калориметрическое измерение теплового эффекта термохимического процесса состоит из 2-х этапов:

- определение постоянной калориметра  $K$ ;
- измерение теплового эффекта  $\Delta H$  исследуемого термохимического процесса.

### **Определение изменения температуры $\Delta T$ при калориметрических измерениях по методу Ланге-Мищенко**

Температура калориметрической системы во время эксперимента изменяется как за счет теплоты термохимического процесса, так и вследствие тепло-

обмена со средой – водяной оболочкой калориметра, а также нагревания при перемешивании. Поэтому, измеренное значение  $\Delta T_{измер.}$  Отличается от искомого  $\Delta T$ , отвечающего собственно теплоте изучаемого термохимического процесса.

Характер теплообмена определяется по временному ходу температуры в течение каждого эксперимента. Поправку на теплообмен калориметрического стакана с водяной оболочкой калориметра вводят с помощью графического метода Ланге-Мищенко.

Экспериментальные данные по измерению температуры термохимической системы в калориметрическом стакане представляют в виде графической зависимости:  $T, K = f(\tau, c)$  (рисунок 3.2):

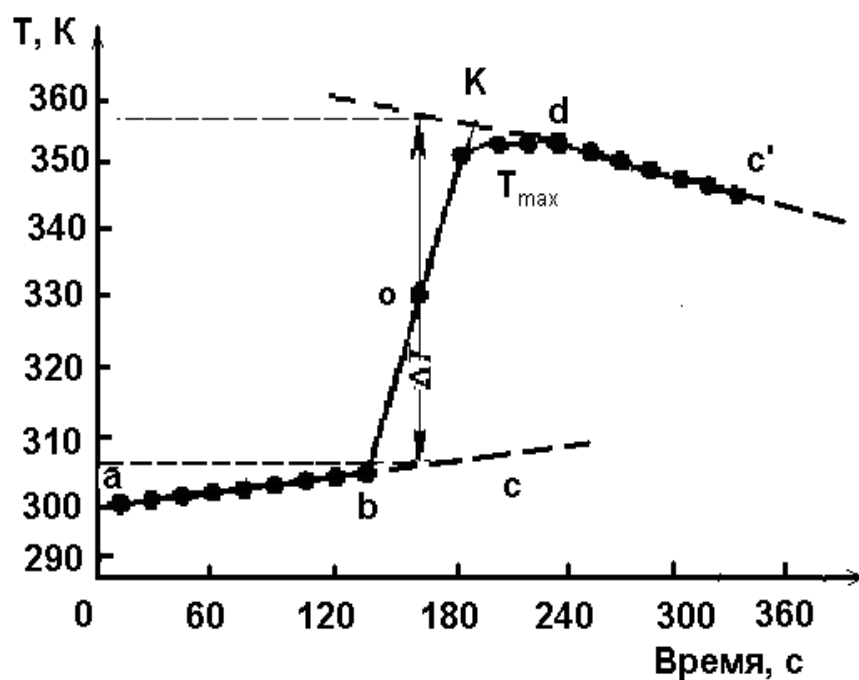


Рисунок 3.2 – Графическое определение  $\Delta T$  по методу Ланге-Мищенко

Весь опыт делят на 3 периода:

- 1 предварительный (участок ab)
- 2 главный (участок bd)
- 3 заключительный (участок dc').

Предварительный период начинается с момента установления заданной контактным термометром температуры и не изменяется в течение 10 минут (10

измерений температуры по измерительному термометру с интервалом в 1 мин по секундомеру). На рисунке 2.2 предварительный период соответствует участку кривой  $ab$ .

Главный период соответствует подъему (экзотермический процесс) или снижению (эндотермический процесс) температуры при термохимическом процессе – растворении соли, подведении определенного количества электричества, проведении реакции нейтрализации и т.п. Продолжительность главного периода достаточно велика: зависит от природы изучаемого термохимического процесса. В течение всего главного периода проводятся измерения температуры в калориметрическом стакане:

- с интервалом 30 сек в первые 2 минуты главного периода;
- с интервалом 60 сек во все остальное время главного периода.

За окончание главного периода принято считать время достижения температуры в калориметрическом стакане максимального значения, которое может иметь единичное значение  $T_{max}$ , а может удерживаться в калориметрическом стакане некоторое время.

Заключительный период соответствует равномерному спаду температуры после достижения  $T_{max}$ , а может удерживаться в калориметрической системе некоторое время. В заключительный период отсчеты продолжаются 10 минут с интервалом 1 мин (по секундомеру)

Результаты экспериментально измеренных значений температуры в начальном, главном и заключительном периодах наносятся на миллиметровую бумагу в координатах:  $T, K = f(\tau, c)$  и соединяются плавной кривой с учетом рассеяния всех экспериментальных точек.

Графический метод Ланге-Мищенко исходит из того, что в 1-й половине «главного» периода наклон прямой отвечает закону теплопередачи в «предварительном» периоде, а во 2-й половине «главного» периода – закону теплопередачи в «заключительном» периоде, графические построения позволяют учесть величину  $\Delta T'$ , потерянную за счет охлаждения при теплообмене, и вы-

честь величину  $\Delta T''$ , потерянную за счет нагревания при перемешивании и теплообмене в «заключительном» периоде.

Т.о. изменение температуры термохимической системы по методу Ланге-Мищенко определяется как:

$$\Delta T_{\text{калор.сист.}} = \Delta T_{\text{гл.пер.}} + \Delta T''_{\text{т-обм.предв.пер.}} - \Delta T''_{\text{т-обм.закл.пер.}}$$

Для определения  $\Delta T$  по методу Ланге-Мищенко необходимо провести ряд графических построений:

1 экстраполировать участок «предварительного» периода  $ab$  за точку «b» пунктирной линией;

2 экстраполировать участок «заключительного» периода  $dc$  за точку «d» пунктирной линией;

3 через «главный» период провести прямую линию (по методу наименьших квадратов), до пересечения пунктирных линий  $cd$ ;

4 измерить линейкой длину полученного прямолинейного участка «главного периода»  $вК$ ; найти середину данного отрезка и отметить на графике точкой «о»;

5 через серединную точку «о» главного периода провести перпендикуляр к оси абсцисс до пересечения с пунктирными линиями  $cd$  и  $bc$ ;

6 за величину изменения температуры в калориметрическом стакане  $\Delta T$  принимается длина отрезка перпендикуляра проведенного через серединную точку главного периода «о», заключенного между экстраполяционными прямыми «начального» периода  $bc'$  и «заключительного» периода  $cd$ .

### **Определение постоянной калориметра К**

Постоянная калориметра  $K$ , соответствующая средней теплоёмкости калориметрической системы в целом (калориметрических стаканов, водяной оболочки калориметра, подставок, мешалки, термометров и т.д.) рассчитывается из уравнения теплового баланса при калориметрическом измерении:

$$\Delta H = K \cdot \Delta T . \quad (3.13)$$



Откуда 
$$K = \frac{\Delta H}{\Delta T}, \quad (3.14)$$

где  $\Delta T$  – изменение температуры в калориметрическом стакане при определении  $K$ ;

$\Delta H$  – количество теплоты, подведенное к калориметру от электронагревателя 11.

При включении электронагревателя 11 на определенное время  $\tau=2$ мин (120 с), к калориметру подводится теплота, которая согласно закону Джоуля-Ленца равна:

$$\Delta H = J \cdot U \cdot \tau, \quad (3.15)$$

где  $J$  – сила тока, А;

$U$  – напряжение на электронагревателе, В;

$\tau$  – время пропускания тока через электронагреватель, с.

Подставляя значение  $\Delta H$  из (3.15) в (3.14), получаем окончательную формулу для расчета постоянной калориметра:

$$K = \frac{J \cdot U \cdot \tau}{\Delta T}. \quad (3.15)$$

### **Порядок выполнения измерений**

1. Установить требуемую температуру в калориметре с помощью контактного термометра 7 (рисунок 3.1);
2. В калориметрический стакан 2 налить 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды;
3. Поместить стакан с водой в калориметр на подставку 3 таким образом, чтобы уровень водяной оболочки калориметра был выше уровня воды в стакане;
4. Погрузить в воду измерительный термометр 10 с ценой деления не менее 0,05<sup>0</sup>С;
5. Оставить стакан с водой и термометром на 30 минут для термостатирования;

6 Через 30 минут термостатирования убедиться в том, что вода в стакане приобрела постоянную, заданную термостатом температуру. Для этого снять показания измерительного термометра 10 с интервалом между измерениями 1 мин (по секундомеру).

Если проведенные 10 измерений температуры держатся на одном уровне (в пределах  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ ), занести измеренные значения температуры в таблицу 2.1 (колонка – «предварительный» период);

Если температура изменяется более чем на  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ , продолжать термостатирование еще 15-20 минут;

7 Включить электронагреватель 11 нажатием тумблера выключателя 12; одновременно с этим поднять контакт 8 контактного термометра вращением головки контактного термометра на 5 делений вверх;

8 Продолжить снимать показания измерительного термометра в течение 2 минут после выключения электронагревателя с интервалом 30 секунд (по секундомеру). Занести показания термометра в таблицу 3.1 (колонка – «главный» период);

*Таблица 3.1 – Данные измерения температуры при определении постоянной калориметра*

№ измер.	Предварительный период			Главный период			Заключительный период			$\Delta T, \text{K}$
	$\tau, \text{c}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$T, \text{K}$	$\tau, \text{c}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$T, \text{K}$	$\tau, \text{c}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$T, \text{K}$	

9 Через 2 минуты после включения электронагревателя выключить его нажатием тумблера 12 и вернуть контакт 8 контактного термометра в исходное положение поворотом головки контактного

термометра 9. При этом продолжать снимать показания измерительного термометра с интервалом 1 мин (по секундомеру) до достижения максимального значения температуры  $T_{max}$ . Занести показания термометра в таблицу 3.1 (колонка «главный» период)

10 По достижении  $T_{max}$  продолжать снимать показания измерительного термометра до тех пор, пока не установится равномерный спад температуры соответствующий «заключительному» периоду.

В «заключительном» периоде снять 10 измерений температуры с интервалом в 1 мин (по секундомеру). Занести показания термометра в таблицу 3.1 (колонка «заключительный» период)

11 По результатам измерения температуры в течение «предварительного», «главного» и «заключительного» периодов построить график зависимости  $T, K = f(\tau, c)$ , который должен иметь вид, аналогичный рисунку 3.2. Соединить экспериментальные точки измерений температуры во времени плавной кривой.

12 Провести необходимые графические построения по методу Ланги-Мищенко и определить значение  $\Delta T$  в калориметрической системе при подаче определенного количества теплоты в калориметр от электронагревателя.

13 По установленному графическим методом значению  $\Delta T$  рассчитать величину постоянной калориметра по формуле (3.15).

### 3.3 Определение интегральной теплоты растворения

Цель работы: Определение интегральной теплоты растворения химического соединения калориметрическим методом.

#### Теоретические основы

Процесс растворения любого химического соединения в воде обусловлен протеканием 2-х процессов: разрушения кристаллической решетки (эндотермический процесс) и гидратации образующихся ионов (экзотермический процесс). В зависимости от соотношения этих тепловых эффектов, которое определяется природой растворенного вещества и растворителя, интегральная теплота растворения может быть как положительной ( $\Delta H_{298,p-рен.}^0 > 0$ ), так и отрицательной ( $\Delta H_{298,p-рен.}^0 < 0$ ).

Интегральная теплота растворения химического соединения в воде рассчитывается из уравнения теплового баланса при калориметрическом измерении:

$$\Delta H_{298,p-рен.}^0 = \frac{K \cdot \Delta T \cdot M(x)}{m(x)} \quad (3.16)$$

где  $\Delta H_{298,p-рен.}^0$  – интегральная теплота растворения химического соединения X;

Дж/моль

$K$  – постоянная калориметра, Дж/моль·К;

$M(x)$  – молекулярная масса растворяемого химического соединения, г/моль;

$m(x)$  – навеска растворяемого химического соединения, г.

#### Аппаратура. Материалы

- 1 Калориметрическая установка.
- 2 Калориметрические стаканы емкостью 800см<sup>3</sup>.
- 3 Термометры измерительные с ценой деления 0,050С.
- 4 Секундомер.
- 5 Кислота серная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по ГОСТ 4204-77.

- 6 Калия гидроксид КОН по ГОСТ 24363-80.
- 7 Натрия карбонат  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по ГОСТ 83-79.
- 8 Аммония карбонат  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  по ГОСТ 3768-77.

### Порядок выполнения измерений

1. Установить требуемую температуру в калориметре с помощью контактного термометра 7.

2. Взвесить навеску массой  $m(x) = 10\text{г}$  растворяемого вещества в широкой пробирке на технических весах и поместить пробирку с веществом в калориметрический стакан с  $500\text{ см}^3$  дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  для термостатирования.

3. Погрузить измерительный термометр в калориметрический стакан с водой и пробиркой.

4. Определить постоянную калориметра  $K$ . Данные для расчета постоянной калориметра занести в таблицу 3.1.

5. После определения постоянной калориметра оставить термостат на 30 мин для установки в калориметре постоянной температуры.

6. Через 30 минут термостатирования убедиться в постоянстве температуры в калориметрическом стакане, проводя 10 измерений температуры по измерительному термометру с интервалом 1 мин (по секундомеру).

Если измеренные значения температуры держатся на одном уровне (в пределах  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ ), занести их в таблицу 3.2 (колонка «предварительный» период).

Если температура изменяется более чем на  $\pm 0,05^\circ\text{C}$  продолжать термостатирование еще 15-20 минут

7. При установлении постоянной температуры на одиннадцатом измерении температуры высыпать растворяемое вещество из пробирки в стакан, и провести 6 измерений температуры с интервалом 30 сек (по секундомеру). Занести показания термометра в таблицу 3.2 (колонка «главный» период).

8. Продолжать измерения температуры в калориметрическом стакане с интервалом 1 мин ( по секундомеру) до достижения максимального или минимального значения температуры  $T_{max}$  или  $T_{min}$  . Занести показания термометра в таблицу 3.2 (колонка «главный» период).

9. По достижении  $T_{max}$  либо  $T_{min}$  продолжать снимать показания температуры до установления равномерного хода изменения (подъема или спада) температуры, соответствующего «заключительному» периоду.

10. В «заключительном» периоде снять 10 измерений температуры с интервалом в 1 мин (по секундомеру). Занести показания термометра в таблицу 3.2 (колонка – «заключительный» период).

11. По результатам измерения температуры построить график зависимости  $T, K = f(\tau, c)$  на том же месте миллиметровой бумаги, который использовался для определения  $\Delta T$  в постоянной калориметра.

12. Провести необходимые графические построения по методу Ланге-Мищенко и определить значение изменения температуры в калориметрическом стакане при растворении химического соединения в воде  $\Delta T_{p-рен.}$ .

13. По установленному графическим методом значению  $\Delta T_{p-рен.}$  рассчитать интегральную теплоту растворения исследуемого химического соединения по формуле (3.16).

Таблица 3.2 – Данные измерения температуры при определении интегральной теплоты растворения

№ измер	Предварительный период			Главный период			Заключительный период			$\Delta T, K$	$\Delta H_{298}^0$ р – ния Дж/моль
	$\tau, c$	$T, ^\circ C$	$T, K$	$\tau, c$	$T, ^\circ C$	$T, K$	$\tau, C$	$T, ^\circ C$	$T, K$		

### 3.4 Определение теплоты образования кристаллогидрата

**Цель работы:** Определение теплоты образования кристаллогидратов неорганических солей калориметрическим методом.

#### Теоретические основы

Определение теплоты образования кристаллогидратов солей проводится на одной из систем:

а) карбонат натрия  $Na_2CO_3$  (безв.) и соответствующий кристаллогидрат  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ;

б) сульфат магния  $MgSO_4$  (безв.) и соответствующий кристаллогидрат  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ;

в) сульфат меди  $CuSO_4$  (безв.) и соответствующий кристаллогидрат  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .

Теплота образования кристаллогидрата определяется по разности между экспериментально установленными интегральной теплоте растворения безводной соли и теплоте растворения соответствующего кристаллогидрата:

$$\Delta H_{298, \text{обр.кр.гидр.}}^0 = \Delta H_{298, \text{р-рен.безв.соли}}^0 - \Delta H_{298, \text{р-рен.кр-гидр.}}^0 \quad (3.17)$$

#### Аппаратура. Материалы

1. Калориметрическая установка.
2. Калориметрические стаканы емк. 800 см<sup>3</sup>.
3. Термометре измерительные с ценой деления 0,05<sup>0</sup>С.
4. Секундомер.
5. Магния сульфат  $MgSO_4$  (безв.).
6. Магния сульфат  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  по ГОСТ 6788-77.
7. Натрия карбонат  $Na_2CO_3$  (безв.).
8. Натрия карбонат  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  по ГОСТ 83-79.
9. Меди сульфат  $CuSO_4$  (безв.).
10. Меди сульфат  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  по ГОСТ 4165-78.

## Порядок выполнения измерений

1 Установить требуемую температуру в калориметре с помощью контактного термометра 7.

2 В 2 калориметрических стакана налить по 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

3 Взвесить в широкой пробирке на аналитических весах 10,0 г безводной соли ( $Na_2CO_3$ ,  $MgSO_4$  либо  $CuSO_4$ ), предварительно прокаленной в сушильном шкафу при  $t=120\div 150^{\circ}C$ ; закрыть пробирку с солью пробкой во избежание поглощения воды при термостатировании.

4 Рассчитать навеску кристаллогидрата изучаемой соли ( $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  либо  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) таким образом, чтобы при растворении данной навески в 500 см<sup>3</sup> молярная концентрация соли оказалась равной концентрации раствора безводной соли, приготовленного по п.3.

5 Взвесить в широкой пробирке на аналитических весах рассчитанную по п.4 навеску кристаллогидрата соли.

*Таблица 3.3 – Данные измерения температуры при определении теплоты растворения безводной соли*

№ измер.	Предварительный период			Главный период			Заключительный период			$\Delta T, K$
	$\tau, c$	$T, ^{\circ}C$	$T, K$	$\tau, c$	$T, ^{\circ}C$	$T, K$	$\tau, c$	$T, ^{\circ}C$	$T, K$	

6 Поместить пробирки с безводной солью и ее кристаллогидратом в разные калориметрические стаканы с водой; погрузить в стаканы измерительные термометры и поставить стаканы в 2 гнезда калориметра на 30 минут для термостатирования.

7 Определить постоянную калориметра в обоих стаканах:  $K_{безв.}$  и  $K_{кр. гидр.}$



8 После определения постоянных калориметра оставить термостат на 30 минут для установления в калориметре постоянной температуры.

9 Через 30 минут термостатирования убедиться в постоянстве температуры в калориметрических стаканах, проводя 10 измерений по измерительному термометру с интервалом 1 мин (по секундомеру).

Если измеренные значения температуры держатся на одном уровне (в пределах  $\pm 0,050\text{C}$ ), занести их в таблицу 3.3 (для безводной соли) и в таблицу 4.2 (для кристаллогидрата) в колонку «предварительный» период.

Если температура изменяется более чем на  $\pm 0,050\text{C}$  продолжать термостатирование еще 15-20 минут.

*Таблица 3.4 – Данные измерения температуры при определении теплоты растворения кристаллогидрата*

№ измер	Предварительный период			Главный период			Заключительный период			$\Delta T, \text{K}$	$\Delta H_{298}^{\circ}$ р – ния Дж/моль
	$\tau, \text{c}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$T, \text{K}$	$\tau, \text{c}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$T, \text{K}$	$\tau, \text{c}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$T, \text{K}$		

10 При установлении постоянной температуры на одиннадцатом измерении температуры одновременно высыпать навески безводной соли и кристаллогидрата из пробирок в калориметрические стаканы и провести 6 измерений температуры с интервалом 30 сек (по секундомеру). Занести показания термометров в каждом стакане в таблицу 3.3 и таблицу 3.4 в колонку «главный» период.

11. Продолжать измерение температуры в калориметрическом стакане с интервалом 1 мин (по секундомеру) до достижения максимального значения температуры  $T_{max}$ . Занести показания термометров в каждом стакане в таблицу 3.3 и таблицу 3.4 в колонку «главный» период.

12. По достижении  $T_{max}$  продолжать снимать показания температуры до установления равномерного спада температуры, соответствующего «заключительному» периоду. В «заключительном» периоде снять 10 измерений температуры с интервалом 1 мин (по секундомеру). Занести показания термометров в таблицу 3.3 и таблицу 3.4 в колонку «заключительный» период.

13. По результатам измерения температуры построить график зависимости  $T, K = f(\tau, c)$  на том же месте миллиметровой бумаги, который использовался для определения  $\Delta T$  в постоянной калориметра.

14. Провести необходимые графические построения по методу Ланге-Мищенко и определить значения изменения температуры в калориметрических стаканах при растворении безводной соли  $\Delta T_{p-рен. соли (безв.)}$  и растворении кристаллогидрата  $\Delta T_{p-рен. кр-гидр.}$

15. По установленному графическим методом значению  $\Delta T_{p-рен. соли (безв.)}$  рассчитать теплоту растворения безводной соли по формуле:

$$\Delta H_{298, p-рен. соли (безв.)}^0 = \frac{K_{безв.} \cdot \Delta T_{p-рен. соли (безв.)} \cdot M_{соли, безв.}}{M_{(соли, безв.)}}. \quad (3.18)$$

16. По установленному графическим методом значению  $\Delta T_{p-рен. кр-гидр.}$  рассчитать теплоту растворения кристаллогидрата по формуле:

17. Рассчитать теплоту образования кристаллогидрата  $\Delta H_{298, обр. кр-гидр}^0$  изучаемой соли ( $Na_2CO_3$ ,  $MgSO_4$  либо  $CuSO_4$ ) по формуле (3.17).

$$\Delta H_{298, p-рен. кр-гидр.}^0 = \frac{K_{кр-гидр.} \cdot \Delta T_{p-рен. кр-гидр.} \cdot M_{кр-гидр.}}{m_{(кр-гидр.)}}. \quad (3.19)$$

### 3.5 Определение теплоты реакции нейтрализации

**Цель работы:** Определение теплоты реакции нейтрализации сильной кислоты (HCl) сильным основанием (NaOH) калориметрическим способом.

#### Теоретические основы

Процесс нейтрализации сильной кислоты сильным основанием можно записать:

– в молекулярной форме:  $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$ ;  $\Delta H_{298,нейтр.}^0$ ,

– в ионной форме:  $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$ .

Следует учитывать, что при сливании растворов соляной кислоты и гидроксида натрия наряду с реакцией нейтрализации происходит процесс разбавления (разведения) растворов кислоты и основания.

Измеренный в калориметре тепловой эффект будет суммарной величиной:

$$\Delta H_{измер.} = \Delta H_{нейтр.} + \Delta H_{разб. NaOH} + \Delta H_{разб. HCl}. \quad (3.19)$$

Реакция нейтрализации проводится так, чтобы основание находилось в небольшом избытке для полной нейтрализации кислоты.

Поскольку объем основания велик и мало изменяется от вливания кислоты, то теплотой разбавления раствора щелочи  $\Delta H_{разб. NaOH}$  можно пренебречь и принять, что:

$$\Delta H_{измер.} = \Delta H_{нейтр.} + \Delta H_{разб. NaOH}. \quad (3.20)$$

Теплоты разбавления концентрированной HCl ( $\rho = 1.19 \text{ г/см}^3$ ) учитывают, вливая кислоту (в таком же количестве, как при нейтрализации) в воду, взятую в том же объеме, что и основание.

Теплота реакции нейтрализации рассчитывается по разности измеренной теплоты реакции взаимодействия сильной кислоты с основанием и теплоты разбавления HCl:

$$\Delta H_{нейтр.} = \Delta H_{измер.} - \Delta H_{разб. HCl}. \quad (3.11)$$

## Аппаратура. Материалы

- 1 Калориметрическая установка.
- 2 Калориметрические стаканы емк.  $800 \text{ см}^3$ .
- 3 Термометры измерительные с ценой деления  $0,05^\circ\text{C}$ .
- 4 Секундомер.
- 5 Натрия гидроксид  $\text{NaOH}$  по ГОСТ 4328-77.
- 6 Кислота соляная  $\text{HCl}$  по ГОСТ 3118-77.

## Порядок выполнения измерений

1 Установить требуемую температуру в калориметре с помощью контактного термометра 7.

2 В один калориметрический стакан наливают  $500 \text{ см}^3$  раствора  $\text{NaOH}$  с концентрацией  $C(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ ; в другой стакан- $500 \text{ см}^3$  дистиллированной воды.

3 Взвесить в широкой пробирке  $10,0 \text{ г}$  раствора  $\text{HCl}$  с концентрацией  $C(\text{HCl}) = 5,0 \text{ моль/дм}^3$ .

4 Поместить в калориметрический стакан пробирку с кислотой и измерительный термометр; поставить стакан в гнездо калориметра на 30 минут для термостатирования.

5 По окончании термостатирования провести определение постоянной калориметра в стакане с  $\text{H}_2\text{O}$ .

6 После определения постоянной калориметра оставить термостат на 30 минут для установления в калориметре постоянной температуры.

7 Через 30 минут термостатирования убедиться в постоянстве температуры в калориметрическом стакане проведя 10 измерений по измерительному термометру с интервалом 1 мин (по секундомеру).

Если измеренные значения температуры держатся на одном уровне (в пределах  $\pm 0,050^\circ\text{C}$ ) занести их в таблицу 3.1 (для стакана с водой) и таблицу 3.5 (для стакана с раствором  $\text{NaOH}$ ) в колонку – «предварительный» период.

Если температура изменяется более чем на  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$  продолжать термостатирование еще 15-20 минут.

8 При установлении постоянной температуры на одиннадцатом измерении температуры одновременно вылить навеску  $\text{HCl}$  из пробирки в калориметрический стакан с  $\text{NaOH}$  и провести 6 измерений температуры с интервалом 30 сек (по секундомеру). Занести показания термометра в стакане в таблицу 3.1 и таблицу 3.5 в колонку – «главный» период.

9 Продолжать измерения температуры в калориметрическом стакане с интервалом 1 мин (по секундомеру) до достижения максимального значения температуры  $T_{max}$ . Занести показатели термометров в каждом стакане в таблицу 3.1 и таблицу 3.5 в колонку «главный» период

10 По достижению  $T_{max}$  продолжать снимать показания температуры до установления равномерного спада температуры соответствующего «заключительному» периоду измерений.

11 В «заключительном» периоде снять 10 измерений температуры с интервалом 1 мин (по секундомеру). Занести показания термометров в таблицу 3.1 и таблицу 3.5 в колонку «заключительный» период.

12 По результатам измерений построить график зависимости  $T, K = f(\tau, c)$  на том же месте миллиметровой бумаги, который использовался для определения  $\Delta T$  в постоянной калориметра.

13 Провести необходимые графические построения по методу Ланге-Мищенко и определить значения изменения температуры в калориметрических стаканах при проведении реакции нейтрализации  $\Delta T_{измер.нейтр.}$  и при разведении концентрированной  $\text{HCl}$  в воде  $\Delta T_{разб. HCl}$ .

14 По измеренному значению  $\Delta T_{измер.нейтр.}$  рассчитать мольную теплоту реакции нейтрализации  $\text{HCl}$  по формуле:

$$\Delta H_{298,нейтр.измер.}^0 = \frac{K_{нейтр.} \cdot \Delta T_{измер.нейтр.} \cdot M(\text{HCl})}{g(\text{HCl})} \quad (3.21)$$

15 По измеренному значению  $\Delta T_{разб. HCl}$  рассчитать мольную теплоту разбавления соляной кислоты по формуле:

16 Рассчитать мольную теплоту реакции нейтрализации HCl раствором NaOH по закону Гесса:

$$\Delta H_{298,разб.HCl}^0 = \frac{K_{нейтр.} \cdot \Delta T_{разб.HCl} \cdot M(HCl)}{g(HCl)} \quad (3.22)$$

$$\Delta H_{298,нейтр.HCl}^0 = \Delta H_{298,измер.нейтр.}^0 - \Delta H_{298,разб.HCl}^0 \quad (3.23)$$

Таблица 3.5 – Данные измерения температуры при определении теплоты растворения безводной соли

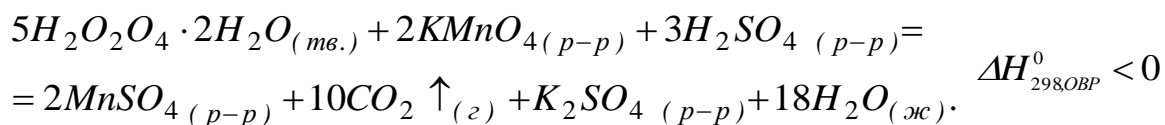
№ измер	Предварительный период			Главный период			Заключительный период			$\Delta T, K$	$\Delta H_{298}^0$ р – ния Дж/моль
	$\tau, c$	$T, ^\circ C$	$T, K$	$\tau, c$	$T, ^\circ C$	$T, K$	$\tau, c$	$T, ^\circ C$	$T, K$		

### 3.6 Определение теплоты окислительно-восстановительной реакции

**Цель работы:** Определение теплоты реакции окисления щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$  раствором перманганата калия  $KMnO_4$  калориметрическим методом.

#### Теоретические основы

Процесс окисления щавелевой кислоты перманганатом калия проводится в сернокислой среде по уравнению:



Измеренный в калориметре тепловой эффект будет суммарной величиной:

$$\Delta H_{измер.} = \Delta H_{OBP} + \Delta H_{p-рен.CO_2} + \Delta H_{p-рен.H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}. \quad (3.24)$$

При интенсивном перемешивании системы и низком парциальном давлении  $CO_2$  можно принять, что все количество образующегося углекислого газа будет находиться в газовой фазе, а теплотой растворения  $CO_2$  в  $H_2O$  ( $\Delta H_{p-рен.CO_2} < 0$ ) можно пренебречь и принять что:

$$\Delta H_{измер.} = \Delta H_{OBP} + \Delta H_{p-рен.H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}. \quad (3.25)$$

С целью обеспечения достаточной скорости протекания данного химического процесса реакцию проводят при 3-х кратном избытке щавелевой кислоты. Теплоту растворения кристаллической щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  учитывают, растворяя аналогичную навеску кислоты в таком же объеме дистиллированной воды, который занимает реакционная окислительная смесь, состоящая из раствора  $KMnO_4$  и серной кислоты.

Теплота реакции окисления щавелевой кислоты раствором перманганата калия рассчитывается по разности измеренной теплоты реакции взаимодействия  $H_2C_2O_4$  с  $KMnO_4$  и теплоты растворения  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ :

$$\Delta H_{298,OBP}^0 = \Delta H_{измер.} - \Delta H_{p-рен.H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}. \quad (3.26)$$

## Аппаратура. Материалы

- 1 Калориметрическая установка.
- 2 Калориметрические стаканы емк. 800 см<sup>3</sup>.
- 3 Термометры измерительные с ценой деления 0,05<sup>0</sup>С.
- 4 Секундомер.
- 5 Кислота серная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по ГОСТ 4204-77.
- 6 Кислота щавелевая H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O по ГОСТ 22180-76.
- 7 Калия перманганат KMnO<sub>4</sub> по ГОСТ 20490-75.

## Порядок выполнения измерений

1 Установить требуемую температуру в калориметре с помощью контактного термометра 7.

2 В один калориметрический стакан наливают окислительную смесь, состоящую из:

100 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия с концентрацией  $C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0,1$  моль/дм<sup>3</sup>;

160 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с концентрацией  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=3$  моль/дм<sup>3</sup>;

200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Во второй калориметрический стакан наливают 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

3 Рассчитать навеску щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, необходимую для 3-х кратного избытка по отношению к ее эквивалентному количеству.

4 Взвесить в двух широких пробирках рассчитанное количество H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O на аналитических весах.

5 Поместить в каждый калориметрический стакан по пробирке со щавелевой кислотой и измерительному термометру и поставить стаканы в два гнезда калориметра на 30 минут для термостатирования.

6 По окончании термостатирования провести определение постоянной калориметра в стакане с H<sub>2</sub>O.

7 После определения постоянной калориметра оставить термостат на 30 минут для установления в калориметре постоянной температуры.



8 Через 30 минут термостатирования убедиться в постоянстве температуры в калориметрических стаканах, проведя 10 измерений по измерительным термометрам с интервалом 1 минута (по секундомеру).

Если измеренные значения температуры держатся на одном уровне (в пределах  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ ) занести их в таблицу 3.1 (для стакана с водой) и в таблицу 3.6 (для стакана с окислительной смесью) в колонку - «предварительный» период.

Если температура изменяется более чем на  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ , продолжать термостатирование еще 15-20 минут.

9 При установлении постоянной температуры на одиннадцатом измерении температуры одновременно высыпать навески щавелевой кислоты из пробирок в калориметрические стаканы с водой и окислительной смесью ( $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) и провести 6 измерений температуры с интервалом 30 сек (по секундомеру).

Занести показания термометров в каждом стакане в таблицу 3.1 и в таблицу 3.6 в колонку – «главный» период.

10 По достижении  $T_{\max}$  продолжать снимать показания температуры до установления равномерного изменения (спада или подъема) температуры, соответствующего «заключительному» периоду измерений.

В «заключительном» периоде снять 10 измерений температуры с интервалом 1 мин (по секундомеру), занести показания в таблицу 3.1 и в таблицу 3.6 в колонку – «заключительный» период.

11 По результатам измерений построить график зависимости  $T, K=f(\tau, c)$  на том же листе миллиметровой бумаги, который использовался для определения  $\Delta T$  в постоянной калориметра.

12 Провести необходимые графические построения по методу Ланге-Мищенко и определить значения изменения температуры в калориметрических стаканах при проведении окислительно-восстановительной реакции  $\Delta T_{\text{ОВР.ИЗМЕР.}}$  и при определении теплоты растворения кристаллогидрата щавелевой кислоты  $\Delta T_{\text{р-рения. H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ .

Таблица 3.6 – Данные измерения температуры при определении теплоты окислительно- восстановительной реакции

№ из- мер	Предварительный период			Главный период			Заключительный период			ΔТ,К	ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> овр. измер Дж/моль
	τ,с	T, <sup>0</sup> С	T,К	τ,с	T, <sup>0</sup> С	T,К	τ,с	T, <sup>0</sup> С	T,К		

13 По измеренному значению ΔT<sub>овр.измер.</sub> рассчитать мольную теплоту реакции окисления щавелевой кислоты по формуле:

$$\Delta H_{298,овр,измер}^0 = \frac{K_{овр.} \cdot \Delta T_{овр,измер} \cdot M(\frac{1}{2} H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{g(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)} \quad (3.27)$$

14 По измеренному значению ΔT<sub>р-рения.</sub> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>· 2H<sub>2</sub>O рассчитать мольную теплоту растворения кристаллогидрата щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>· 2H<sub>2</sub>O по формуле:

$$\Delta H_{298,р-рен,H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}^0 = \frac{K_{р-рения} \cdot \Delta T_{р-рения} \cdot M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{g(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)} \quad (3.28)$$

15 Рассчитать теплоту реакции окисления щавелевой кислоты раствором перманганата калия согласно закону Гесса по формуле:

$$\Delta H_{298,ОВР}^0 = \Delta H_{298,ОВР,ИЗМЕР}^0 - \Delta H_{298,Р-РЕН.H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}^0 \quad (3.29)$$

### 3.7 Вопросы для обсуждения

- 1 I начало термодинамики. Формулировки, математическое выражение.
- 2 Два следствия из I начала термодинамики.
- 3 Что такое стандартная теплота образования?
- 4 Первое следствие из закона Гесса. Расчет тепловых эффектов химических реакций по стандартным теплотам образования.
- 5 Что такое стандартная теплота сгорания?
- 6 Второе следствие из закона Гесса. Расчет тепловых эффектов химических реакций по стандартным теплотам сгорания.
- 7 Что такое интегральная теплота растворения?
- 8 Экспериментальное определение интегральной теплоты растворения на примере  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ .
- 9 Что такое теплота образования кристаллогидрата?
- 10 Что такое теплота реакции нейтрализации?
- 11 Как учитывается теплота разбавления растворов реагирующих веществ при калориметрическом определении теплоты реакции нейтрализации?
- 12 Экспериментальное определение теплоты реакции нейтрализации  $\text{HCl}$  раствором  $\text{NaOH}$ .
- 13 Что такое теплота окислительно-восстановительной реакции?
- 14 Как учитывается теплота растворения реагентов при калориметрическом определении теплоты окислительно-восстановительной реакции?
- 15 Экспериментальное определение теплоты реакции окисления щавелевой кислоты раствором перманганата калия.
- 16 Устройство и принцип работы калориметра.
- 17 Устройство и принцип работы контактного термометра.
- 18 Постоянная калориметра. Физический смысл и ее экспериментальное определение.
- 19 Сущность графического метода определения  $\Delta T$  по методу Ланге-Мищенко.

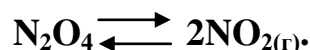
## 4 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Изложены краткие теоретические основы равновесий в гомогенных системах, основное уравнение химического равновесия – уравнение изотермы в полной и краткой формах, его использование для определения направленности химических реакций. Приведена основная характеристика равновесного состояния реакционной системы – константа химического равновесия. Рассмотрен принцип смещения химического равновесия Ле-Шателье–Брауна.

В лабораторной работе студенты осваивают экспериментальный метод определения константы химического равновесия, изучают способы смещения химического равновесия.

### 4.1 Изучение влияния температуры на химическое равновесие

**Цель работы:** 1 Изучение влияния температуры на смещение химического равновесия на примере химической реакции:



2 Экспериментальное определение константы химического равновесия  $K_p$  изучаемой реакции при различных температурах.

3 Построение графической зависимости константы химического равновесия от температуры  $K_p = f(T)$ .

#### Оборудование. Материалы

- 1 Лабораторная установка для изучения химического равновесия.
- 2 Химические стаканы емкостью 2 дм<sup>3</sup> – 2шт.
- 3 Экран из белой бумаги.
- 4 Термометры измерительные с интервалом 0÷100<sup>0</sup>С – 2шт.
- 5 Лед.
- 6 Горячая вода (~70<sup>0</sup>С).
- 7 Аммоний хлористый NH<sub>4</sub>Cl по ГОСТ 3773-72.

## Теоретические основы

Любая химическая реакция в зависимости от условий может протекать самопроизвольно в прямом и обратном направлениях, т.е. обратимо.

**Состояние химической системы, при котором скорости прямой и обратной химических реакций равны, называется химическим термодинамическим равновесием.**

Состояние химического термодинамического равновесия в реакционной системе, независимо от природы участников реакции, обладает рядом общих свойств:

1 Реакционная система приходит к состоянию термодинамического равновесия самопроизвольно.

2 Если система находится в состоянии равновесия, её состав с течением времени не изменяется при сохранении внешних условий.

3 В состоянии химического равновесия реакционная система характеризуется минимумом свободной энергии, т.е.  $G^{x.p.} = \min$ ;  $F^{x.p.} = \min$ ; а также максимумом энтропии:  $S^{x.p.} = \max$ . Изменения изобарно-изотермического, изохорно-изотермического потенциалов, энтропии равны 0, т.е.

$$\left(\Delta G^{x.p.}\right)_{P,T} = 0 \quad \left(\Delta F^{x.p.}\right)_{V,T} = 0 \quad \left(\Delta S^{x.p.}\right)_{P,T} = 0.$$

Состояние реакционной системы в термодинамическом равновесии описывается уравнением изотермы химической реакции, которое для обратимой реакции общего вида:



имеет вид:

$$\left(\Delta G^{x.p.}\right)_{P,T} = RT \cdot \ln \frac{(P'_C)^c \cdot (P'_D)^d}{(P'_A)^a \cdot (P'_B)^b} - RT \cdot \ln \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b}, \quad (4.2)$$

где  $\Delta G^{x.p.}$  – изменение свободной энергии Гиббса, Дж/моль;

$P'_A, P'_B, P'_C, P'_D$  – неравновесные, начальные парциальные давления всех участников реакции в момент начала реакции, Па;

$P_A, P_B, P_C, P_D$  – равновесные, конечные парциальные давления всех участников реакции в состоянии химического равновесия, Па.

Величину 
$$\frac{(P'_C)^c \cdot (P'_D)^d}{(P'_A)^a \cdot (P'_B)^b} = \Pi_{P'_i} \quad (4.3)$$

принято называть произведением **неравновесных парциальных давлений** участников реакции  $\Pi_{P'_i}$ .

Величина 
$$\frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} = K_p, \quad (4.4)$$

равная отношению произведения **равновесных парциальных давлений** продуктов реакции к произведению равновесных парциальных давлений исходных реагентов, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов, называется **константой химического равновесия**  $K_p$ .

Последнее выражение (1.4) представляет собой термодинамический закон действующих масс в формулировке Вант-Гоффа для состояния химического равновесия:

**В условиях термодинамического равновесия парциальные давления всех участников химической реакции определенным образом связаны между собой. Изменение парциального давления одного из них влечет за собой такое изменение парциальных давлений остальных участников реакции, которое приводит к неизменному, постоянному значению константы равновесия  $K_p$  при данной температуре.**

Из выражения (4.4) следует, что константа химического равновесия  $K_p$  не зависит от начальных, неравновесных концентраций реагентов, а определяется только соотношением равновесных концентраций участников реакции при постоянной температуре  $T=const$ .

Подставляя значение  $\Pi_{P'_i}$  (4.3) и  $K_p$  (4.4) в (4.2), получим полное урав-

нение изотермы в виде:

$$\left(\Delta G^{x.p.}\right)_{P,T} = RT \cdot \ln \Pi_{P_i'} - RT \cdot \ln K_p. \quad (4.5)$$

Уравнение изотермы позволяет судить о направлении протекания химического процесса в случае обратимых реакций. Если известны начальные неравновесные концентрации участников реакции  $P_i'$ , а также известна константа химического равновесия данной реакции  $K_p$ , уравнение изотермы (1.5) позволяет рассчитать **изменение свободной энергии  $\left(\Delta G^{x.p.}\right)_{P,T}$ , по знаку и величине которой можно сделать вывод о возможности и направлении протекания химической реакции.**

Знак и абсолютная величина изменения свободной энергии Гиббса  $\left(\Delta G^{x.p.}\right)_{P,T}$  определяется **соотношением величин  $\Pi_{P_i'}$  и  $K_p$ :**

1 Если произведение равновесных концентраций  $K_p$  больше произведения начальных неравновесных концентраций  $\Pi_{P_i'}$ , т.е.

$$\Pi_{P_i'} < K_p \text{ или } \frac{(P_C')^c \cdot (P_D')^d}{(P_A')^a \cdot (P_B')^b} < \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \Rightarrow \left(\Delta G^{x.p.}\right)_{P,T} < 0. \quad (4.6)$$

Т.е. начальные неравновесные концентрации реагентов  $P_i'$  **уменьшились** за счет протекания химической реакции от начального неравновесного состояния к конечному равновесному, т.е. **в прямом ( $\rightarrow$ ) направлении.**

2 Если произведение равновесных концентраций  $K_p$  меньше произведения неравновесных концентраций  $\Pi_{P_i'}$ , т.е.

$$\Pi_{P_i'} > K_p \text{ или } \frac{(P_C')^c \cdot (P_D')^d}{(P_A')^a \cdot (P_B')^b} > \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \Rightarrow \left(\Delta G^{x.p.}\right)_{P,T} > 0. \quad (4.7)$$

Т.е. начальные неравновесные концентрации реагентов  $P_i'$  **увеличились** за счет протекания химической реакции от равновесного состояния к начальному неравновесному, т.е. **в обратном ( $\leftarrow$ ) направлении.**

3 Произведение равновесных концентраций равно произведению начальных неравновесных концентраций, т.е.

$$P_{P_i}' = K_p \quad \text{или} \quad \frac{(P_C')^c \cdot (P_D')^d}{(P_A')^a \cdot (P_B')^b} = \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \Rightarrow (\Delta G^{x.p.})_{P,T} = 0. \quad (4.8)$$

В этом случае реакционная система находится в состоянии **подвижного термодинамического равновесия**.

Полное уравнение изотермы (1.2) существенно упрощается при условии, что химическая реакция начинается с единичных начальных неравновесных концентраций, т.е.  $P_A' = P_B' = P_C' = P_D' = 1$ . (4.9)

При выполнении этого начального условия уравнение (1.2) принимает вид «**краткого**» уравнения изотермы, которое служит для расчета термодинамической константы химической реакции:

$$(\Delta G_{x.p.}^0)_{P,T} = -RT \cdot \ln K_p, \quad (4.10)$$

где  $(\Delta G_{x.p.}^0)_{P,T}$  – стандартный изобарно-изотермический потенциал химической реакции, Дж/моль;

$K_p$  – термодинамическая константа химического равновесия.

Откуда 
$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_{x.p.}^0}{RT}}. \quad (4.11)$$

Химическое термодинамическое равновесие в реакционной системе подвижно, но характеризуется постоянством состава в равновесной системе. При изменении внешних условий равновесие в системе нарушается согласно принципу Ле-Шателье:

**Если на химическую систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое стремится ослабить внешнее воздействие.**

Основными **факторами**, влияющими на состояние равновесия в химической реакционной системе являются **температура, давление, концентрация реагентов**.



Зависимость константы химического равновесия от температуры выражается уравнением **изобары** химической реакции (изобары Вант-Гоффа):

$$\left( \frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H_{x.p.}}{RT^2}, \quad (4.12)$$

где  $\left( \frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p$  – температурный коэффициент константы химического равновесия данной реакции, который показывает, что **изменение константы химического равновесия определяется знаком теплового эффекта химической реакции  $\Delta H_{x.p.}$** .

Если  $\Delta H_{x.p.} > 0$  (**эндотермический** процесс), то  $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$ , то есть с **повышением температуры  $T$**  константа равновесия  $K_p$  будет увеличиваться и химическое равновесие будет смещаться **слева направо ( $\rightarrow$ )**, т.е. в сторону образования продуктов реакции.

Если  $\Delta H_{x.p.} < 0$  (**экзотермический** процесс), то  $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ , то есть с **повышением температуры  $T$**  константа равновесия  $K_p$  будет уменьшаться и химическое равновесие будет смещаться **справа налево ( $\leftarrow$ )**, т.е. в сторону образования исходных реагентов.

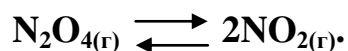
Если  $\Delta H_{x.p.} \cong 0$ , то  $\frac{d \ln K_p}{dT} \cong 0$ , т.е. при изменении температура величина константы химического равновесия не изменяется.

Выводы, полученные при анализе уравнений изобары (изохоры) Вант-Гоффа, полностью согласуются с принципом смещения химического равновесия Ле-Шателье-Брауна:

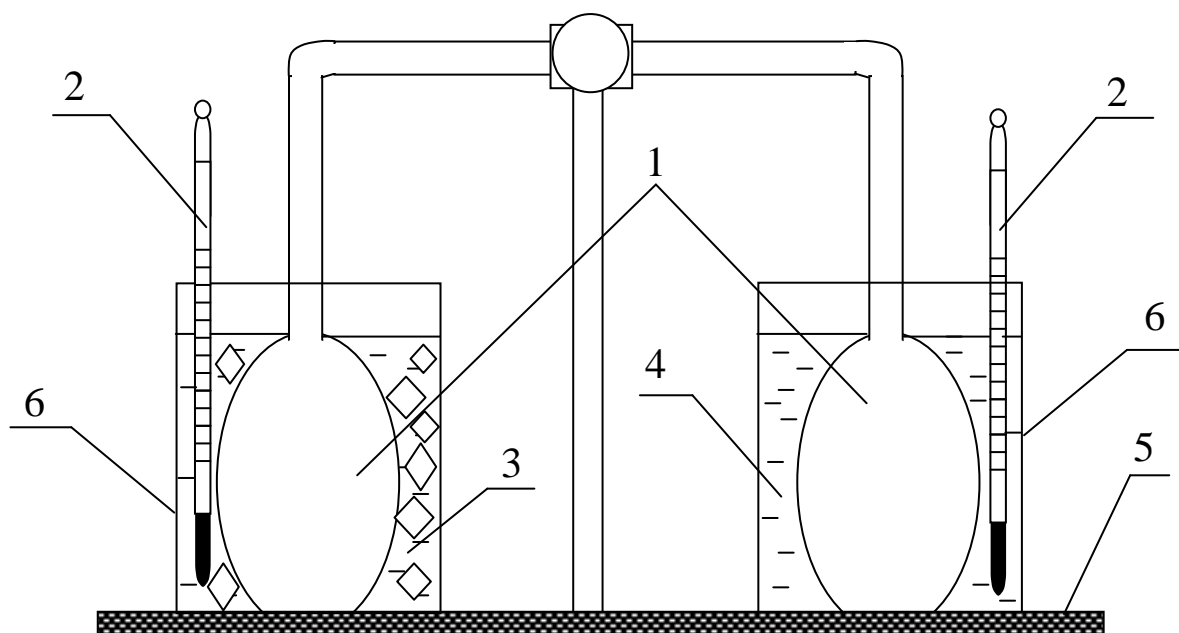
**Если к равновесной системе подводится теплота, то равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, протекающей с поглощением тепла.**

## Экспериментальная часть

Изучение химического равновесия в газовой фазе проводится на примере химической реакции:



Для изучения основных закономерностей химического равновесия и методов его смещения используется лабораторная установка, схема которой представлена на рисунке 4.1:



1 – стеклянные ампулы со смесью оксидов азота; 2 – измерительные термометры;  
3 – охлаждающая смесь; 4 – водяная баня; 5 – опорная стойка; 6 – стаканы

*Рисунок 4.1 – Лабораторная установка для изучения химического равновесия в газовой фазе*

### Организационная форма занятия

1 Расположить установку с 2-я запаянными ампулами 2, заполненными оксидами азота, на фоне белого экрана. Зафиксировать окраску газа в обеих ампулах и занести в таблицу 2.1.

2 Поместить обе ампулы с окрашенным газом в 2 стакана емкостью 2 дм<sup>3</sup> и заполнить оба стакана на 2/3 водой комнатной температуры.

3 Измерить температуру в правом и левом стаканах измерительным термометром. Результаты измерения занести в таблицу 4.1.

4 Провести смещение химического равновесия изучаемой реакции изменением температуры воды в левом и правом стаканах установки (рисунок 4.1).

Для чего:

в левый стакан с водой добавить охлаждающую смесь, состоящую из измельченного льда и сухой соли– $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;

в правый стакан с водой добавить горячую воду (кипяток) до достижения температуры воды в стакане  $50^\circ\text{C}$ .

5 Измерить температуру воды в левом и правом стаканах; результаты измерения занести в таблицу 4.1.

6 Оставить установку на 30 минут до достижения равновесия, постоянно контролируя и поддерживая температуру в левом стакане добавлением льда и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; в правом – добавлением горячей воды.

7 Через 30 минут зафиксировать окраску газа в левой и правой ампулах; занести в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты эксперимента

Ампула с оксидами азота	Окраска газа		Температура, К	
	До установления равновесия	После установления равновесия	До установления равновесия	После установления равновесия
Левая				
Правая				

### Обработка экспериментальных данных

1 Рассчитать **стандартный тепловой эффект** исследуемой химической реакции с использованием справочных значений стандартных теплот образования участников реакции по первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{298,x.p.}^0 = \sum n_i \cdot \Delta H_{обр.,298}^0(\text{продуктов}) - \sum n_i \cdot \Delta H_{обр.,298}^0(\text{исх.реаг.}) \cdot \quad (4.18)$$

2 Рассчитать **стандартный изобарный потенциал**  $\Delta G_{298,x.p.}^0$  **химической реакции** с использованием справочных значений стандартных свободных энергий образования Гиббса  $\Delta G_{298,обр.}^0$  участников реакции:

$$\Delta G_{298,x.p.}^0 = \sum n_i \cdot \Delta G_{298,обр.(продуктов)}^0 - \sum n_i \cdot \Delta G_{298,обр.(исх.реаг.)}^0 \quad (4.19)$$

3 Рассчитать **стандартную термодинамическую константу химического равновесия**  $K_p$  исследуемой реакции, используя краткое уравнение изотермы (4.10) и (4.11).

4 Рассчитать **тепловой эффект** исследуемой химической реакции **при пониженной температуре**  $T_1$  (левый стакан) и **повышенной температуре**  $T_2$  (правый стакан) по закону Кирхгофа:

$$\Delta H_{x.p.}^T = \Delta H_{298,x.p.}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (4.20)$$

5 Рассчитать изменение энтропии  $\Delta S_{x.p.}$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$  по формуле:

$$\Delta S_{x.p.}^T = \Delta S_{298,x.p.}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (4.21)$$

6 На основании предыдущих расчетов  $\Delta H_{x.p.}^T$  и  $\Delta S_{x.p.}^T$  рассчитать изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{x.p.}$  при температурах  $T_1$  (в левом стакане) и  $T_2$  (в правом стакане) по уравнению Гиббса:

$$\Delta G_{x.p.}^T = \Delta H_{x.p.}^T - T \cdot \Delta S_{x.p.}^T \quad (4.22)$$

7 По знаку и абсолютной величине изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{x.p.}$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$  сделать вывод о смещении равновесия исследуемой химической реакции при изменении температуры.

8 Рассчитать константы равновесия  $K_p^{T_1}$  и  $K_p^{T_2}$  при температурах  $T_1$  (левый стакан) и  $T_2$  (правый стакан) по уравнению изобары:

$$\lg \frac{K_p^{T_2}}{K_p^{T_1}} = \frac{\Delta H_{298,x.p.}^0}{2.303 \cdot R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}, \quad (4.23)$$

которое при расчете константы равновесия  $K_p^{T_1}$  используется в виде:

$$\lg K_p^{T_1} = \lg K_{298,p}^0 - \frac{\Delta H_{298,x.p.}^0}{2.303 \cdot R} \cdot \frac{298 - T_1}{T_1 \cdot 298}, \quad (4.24)$$

а при расчете константы равновесия  $K_p^{T_2}$  – в виде:

$$\lg K_p^{T_2} = \lg K_{298,p}^0 + \frac{\Delta H_{298,x.p.}^0}{2.303 \cdot R} \cdot \frac{T_2 - 298}{T_2 \cdot 298}. \quad (4.25)$$

9 Все результаты расчета термодинамических величин занести в таблицу 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты термодинамического расчета

Реагенты	$\Delta G_{298,обр.}^0$	$\Delta H_{298,обр.}^0$	$\Delta G_{298,x.p.}^0$	$\Delta H_{298,x.p.}^0$	$K_p$ при различной тем-ре		
					298 К	$T_1$	$T_2$
$\text{NO}_{2(г)}$							
$\text{N}_2\text{O}_{4(г)}$							

10 По результатам расчета константы химического равновесия при различных температурах построить графическую зависимость константы равновесия изучаемой химической реакции от температуры, т.е.  $K_p = f(T)$ .

11 Сделать вывод по проделанной работе.

## 4.2 Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия

- Цель работы:**
- 1 Экспериментальная проверка принципа смещения химического равновесия Ле-Шателье–Брауна.
  - 2 Изучение влияния концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия на примере химической реакции:



### Оборудование. Материалы

- 1 Фотоэлектрический колориметр КФО.
- 2 Кюветы кварцевые длиной 20 мм.
- 3 Колбы мерные емкостью 500 см<sup>3</sup>.
- 4 Колбы мерные емкостью 250 см<sup>3</sup>.
- 5 Колбы конические емкостью 250 см<sup>3</sup>.
- 6 Хлорид железа FeCl<sub>3</sub> по ГОСТ 55298-78.
- 7 Роданид калия KSCN.
- 8 Хлорид калия KCl по ГОСТ 4234-77.

### Краткие теоретические основы

#### Принцип смещения химического равновесия Ле-Шателье-Брауна

Химическое термодинамическое равновесие в реакционной системе подвижно, но характеризуется постоянством состава в равновесной системе. При изменении внешних условий равновесие в системе нарушается согласно принципу Ле-Шателье:

**Если на химическую систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое стремится ослабить внешнее воздействие.**

Основными факторами, влияющими на состояние равновесия в химической реакционной системе являются температура, давление, концентрация реагентов.

Для обратимой химической реакции общего вида, протекающей в жидкой фазе:



выражение константы химического равновесия будет иметь следующий вид:

$$K_C = \frac{(C_C)^c \cdot (C_D)^d}{(C_A)^a \cdot (C_B)^b}. \quad (4.26)$$

Согласно закону действующих масс Вант-Гоффа, введение в равновесную систему или удаление из неё одного из участников реакции при  $T = const$  изменяет равновесные концентрации всех остальных реагентов таким образом, чтобы величина  $K_C$  оставалась постоянной при данной температуре.

Так, если в равновесную систему при  $T = const$  вводить один из исходных реагентов, например, вещество  $A$ , то знаменатель в выражении  $K_C$  (4.26) будет увеличиваться, но  $K_C$  при этом должна оставаться постоянной.

Это возможно только в случае, если вслед за увеличением величины знаменателя (повышается  $C_A$ ) во столько же раз увеличится числитель выражения  $K_C$  (4.26), в котором стоят равновесные концентрации продуктов реакции  $C_C$  и  $C_D$ , которые могут увеличиться только за счет увеличения скорости прямой реакции  $\vec{v}$  до тех пор, пока в системе не установится новое химическое равновесие при изменившейся концентрации исходного реагента  $A$ .

Иными словами, **при увеличении концентрации исходных реагентов  $A$  или  $B$ , химическое равновесие смещается в сторону прямой реакции ( $\rightarrow$ ).**

Соответственно **увеличение концентрации продуктов реакции  $C$  или  $D$  в равновесной системе смещает химическое равновесие в сторону обратной реакции ( $\leftarrow$ ).**

## **Организационная форма занятия**

### **Приготовление рабочих растворов**

*1 Приготовление рабочего раствора хлорида железа  $FeCl_3$  с молярной концентрацией эквивалента  $C(1/3Fe^{3+})=0.004$  моль/дм<sup>3</sup>*

Приготовить рабочий раствор хлорида железа  $FeCl_3$  с молярной концентрацией эквивалента  $C(1/3Fe^{3+})=0.004$  моль/дм<sup>3</sup> разбавлением раствора хлорида железа  $FeCl_3$  с молярной концентрацией эквивалента  $C(1/3Fe^{3+})=0.1$  моль/дм<sup>3</sup>.

Для чего:

Отобрать пипеткой аликвоту 10см<sup>3</sup> раствора хлорида железа  $C(1/3Fe^{3+})=0.1$  моль/дм<sup>3</sup> и поместить в мерную колбу емкостью 250 см<sup>3</sup>.

Довести объем раствора в мерной колбе до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор  $FeCl_3$  имеет молярную концентрацию эквивалента  $C(1/3Fe^{3+})=0.004$  моль/дм<sup>3</sup>.

*2 Приготовление рабочего раствора роданида калия  $KSCN$  с молярной концентрацией  $C(KSCN)=0.004$  моль/дм<sup>3</sup>*

Приготовить рабочий раствор роданида калия  $KSCN$  с молярной концентрацией  $C(KSCN)=0.004$  моль/дм<sup>3</sup> разбавлением раствора роданида калия с молярной концентрацией эквивалента  $C(KSCN)=0.1$  моль/дм<sup>3</sup>.

Для чего:

Отобрать пипеткой аликвоту 10см<sup>3</sup> раствора  $KSCN$  с молярной концентрацией  $C(KSCN)=0.1$  моль/дм<sup>3</sup> и поместить в мерную колбу емкостью 250 см<sup>3</sup>.

Довести объем раствора в мерной колбе до метки дистиллированной водой. Приготовленный рабочий раствор роданида калия  $KSCN$  имеет молярную концентрацию  $C(KSCN)=0.004$  моль/дм<sup>3</sup>.

### **Изучение смещения химического равновесия в реакционной системе**



1 В 4-х конических колбах емкостью 250см<sup>3</sup> провести химическую реакцию взаимодействия хлорида железа  $FeCl_3$  с роданидом калия  $KSCN$ .

Для чего:



Поместить в каждую колбу по 50 см<sup>3</sup> раствора хлорида железа FeCl<sub>3</sub> с молярной концентрацией эквивалента  $C(1/3\text{Fe}^{3+})=0.004$  моль/дм<sup>3</sup> и 50 см<sup>3</sup> раствора роданида калия KSCN с молярной концентрацией  $C(\text{KSCN})=0.004$  моль/дм<sup>3</sup>.  
Добавить в каждую колбу по 50 см<sup>3</sup> д/воды. Зафиксировать окраску образовавшихся растворов.

Первую колбу оставить в качестве контрольной;

во 2-ю колбу добавить 15 см<sup>3</sup> раствора FeCl<sub>3</sub> с молярной концентрацией эквивалента  $C(1/3\text{Fe}^{3+})=0.004$  моль/дм<sup>3</sup>;

в 3-ю колбу добавить 10 см<sup>3</sup> раствора роданида калия KSCN с молярной концентрацией  $C(\text{KSCN})=0.004$  моль/дм<sup>3</sup>;

в 4-ю колбу добавить 2 г сухого кристаллического KCl (взвешивать на технических весах).

2 Зафиксировать изменение цвета во 2,3,4 колбах по сравнению с контрольной колбой и занести в таблицу 4.3.

3 Измерить оптическую плотность окрашенных растворов в 4-х колбах на фотоэлектроколориметре КФО в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм по следующему алгоритму:

#### **Алгоритм измерения оптической плотности растворов на фотоэлектроколориметре КФО**

1 Включить прибор в сеть за 30 минут до начала работы тумблером «сеть», предварительно открыв крышку кюветного отделения.

2 Установить сине-зеленый светофильтр №2 с длиной волны  $500\pm 10$  нм ручкой «поглотители».

3 При открытой крышке кюветного отделения установить стрелку микроамперметра на ноль (левое крайнее значение верхней шкалы) поворотом ручки «установка 0».

4 Заполнить кварцевую кювету 20мм раствором сравнения – дистиллированной водой, протереть рабочие грани кюветы сухим фильтром и поместить кювету в первое отделение кюветодержателя.

5 Установить стрелку микроамперметра на ноль по шкале оптических плотностей  $D$  (нижняя шкала) поворотом ручки «установка 100».

6 Заполнить кварцевую кювету длиной 20 мм исследуемым раствором и поместить кювету во второе отделение кюветодержателя.

7 Закрыть крышку кюветного отделения и ввести кювету с раствором сравнения в световой поток поворотом ручки «кюветы» вправо. Стрелка микроамперметра отклоняется в крайнее правое положение.

8 Ввести кювету с исследуемым раствором в световой поток поворотом ручки «кюветы» влево. Стрелка микроамперметра при этом отклоняется влево от нулевого положения.

9 Считать значение оптической плотности  $D$  исследуемого раствора с нижней шкалы с точностью до третьей значащей цифры и занести в таблицу 4.3.

10 Вернуть кюветы в исходное положение поворотом ручки «кюветы» вправо.

11 Вынуть кювету с исследуемым раствором из кюветодержателя, вылить раствор.

12 Заполнить кювету следующим исследуемым раствором, предварительно дважды промыв им кювету и провести измерение оптической плотности  $D$  согласно п.п. 8–10.

13 **ВНИМАНИЕ:** Измерение оптической плотности каждого раствора проводить в 3-х параллельных измерениях!

Таблица 4.3 – Экспериментальные данные по смещению равновесия

№ колбы	Введенный реагент	Окраска раствора	Оптическая плотность		Смещение равновесия
			$D_i$	$\bar{D}$	
1	—				
2	15 см <sup>3</sup> р-ра FeCl <sub>3</sub> C( <sup>1/3</sup> Fe <sup>3+</sup> )=0.004моль/дм <sup>3</sup>				
3	10 см <sup>3</sup> р-ра KSCN C(KSCN)=0.004моль/дм <sup>3</sup>				
4	2 г кристаллич. KCl				

14 По окончании проведения измерений оптической плотности  $D$  вынуть кюветы из кюветодержателя, промыть и высушить их.

15 Отключить прибор от сети тумблером «сеть» и закрыть крышку кюветного отделения.

16 Записать выражение константы химического равновесия  $K_C$  изучаемой реакции.

17 На основании данных таблицы 4.3 и выражения константы химического равновесия  $K_C$  изучаемой реакции сделать вывод о смещении химического равновесия при увеличении концентрации исходных реагентов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KSCN}$ , а также продукта реакции  $\text{KCl}$  в равновесной реакционной системе и занести в таблицу 4.3.

18 Сделать вывод по проделанной работе.

### 4.3 Техника безопасности

1 Перед началом работы убедиться в исправности фотоэлектроколориметра КФО.

2 Включить фотоэлектроколориметр КФО за 30–40 минут до начала измерений.

3 Проверить прибор для изучения химического равновесия в газовой фазе на отсутствие трещин, сколов и т.п.

4 Убедиться в наличии защитных резиновых наконечников на ртутных резервуарах измерительных термометров.

5 Осторожно, медленно заливать воду в левый и правый стаканы-термостаты.

6 **ВНИМАНИЕ:** Во избежание растрескивания стеклянных ампул с оксидами азота горячую воду не лить на стенки ампул лабораторной установки.

7 **ВНИМАНИЕ:** Охлаждающую смесь в левом стакане перемешивать очень осторожно во избежание растрескивания ампулы с оксидами азота.

8 **ВНИМАНИЕ:** По окончании эксперимента вынуть ампулы с оксидами азота из стаканов-термостатов осторожным поворотом колб вокруг оси прибора. Стаканы-термостаты освободить, вымыть и просушить.

9 По окончании измерений оптической плотности выключить фотоэлектродетектор из розетки; кварцевые кюветы тщательно вымыть и сдать рабочее место лаборанту.

#### 4.4 Вопросы для обсуждения

- 1 Химическое равновесие: определение, физический смысл.
- 2 Свойства химического равновесия в термодинамических системах.
- 3 Закон действующих масс Вант-Гоффа.
- 4 Константа химического равновесия: определение, способы выражения.
- 5 Связь термодинамических констант  $K_p$ ,  $K_N$ ,  $K_C$ .
- 6 Полное уравнение изотермы обратимой химической реакции. Способы его выражения.
- 7 Уравнение изотермы и направленность химических реакций.
- 8 Краткое уравнение изотермы химической реакции; его анализ и практическое применение.
- 9 Принцип смещения химического равновесия Ле-Шателье-Брауна.
- 10 Влияние температуры на смещение химического равновесия и величину  $K_p$ .
- 11 Уравнение изобары Вант-Гоффа и изохоры Вант-Гоффа; их анализ.
- 12 Влияние изменения давления в системе на сдвиг химического равновесия.

## 5 КРИОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Настоящая тема пособия направлена на освоение студентами одного из важнейших методов физико-химических исследований – метода криоскопических измерений, позволяющего проведением достаточно простого лабораторного эксперимента изучать физико-химические свойства разбавленных растворов, как неэлектролитов, так и сильных электролитов.

Включены теоретические основы криоскопии, а также ряд экспериментальных методик криоскопического определения молярных масс органических веществ, изотонического коэффициента и кажущейся степени диссоциации сильных электролитов. При обработке экспериментальных данных криоскопических измерений применяются графические методы.

### 5.1 Основные положения криоскопии

#### Общая характеристика криоскопических измерений

В основе криоскопических измерений лежит экспериментальное определение понижения температуры кристаллизации разбавленного раствора  $\Delta T_3$  по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя.

Криоскопический метод исследования применим только к достаточно разбавленным растворам, в которых молярная концентрация растворенного вещества не должна превышать 1 моль на 1000г растворителя.

Методом криоскопии можно изучать физико-химические свойства как растворов неэлектролитов, так и сильных электролитов. Причем, исследуемый раствор должен представлять собой неизоморфно кристаллизующуюся систему, при охлаждении которой кристаллизуются чистые твердые компоненты раствора.

Криоскопические измерения широко используются для решения следующих научно-технических задач:

- определение молекулярной массы растворенного вещества;

- определение изотонического коэффициента в растворах сильных электролитов;
- определение кажущейся степени диссоциации сильных электролитов.

## II закон Рауля

Индивидуальные химические соединения характеризуются строго определенными температурами фазовых переходов (кипения, плавления, кристаллизации и т.д.). Растворы, в отличие от чистых жидкостей, не кристаллизуются целиком при постоянной температуре.

Исследованиями Рауля установлено, что ряд свойств разбавленных растворов, в частности температура кипения и температура замерзания, закономерно изменяются в зависимости от мольной концентрации раствора.

Жидкая фаза (чистый жидкий растворитель или жидкий растворитель на его основе) замерзает (кристаллизуется) при такой температуре, при которой давление насыщенного пара над жидкой фазой становится равным давлению насыщенного пара над твердой фазой.

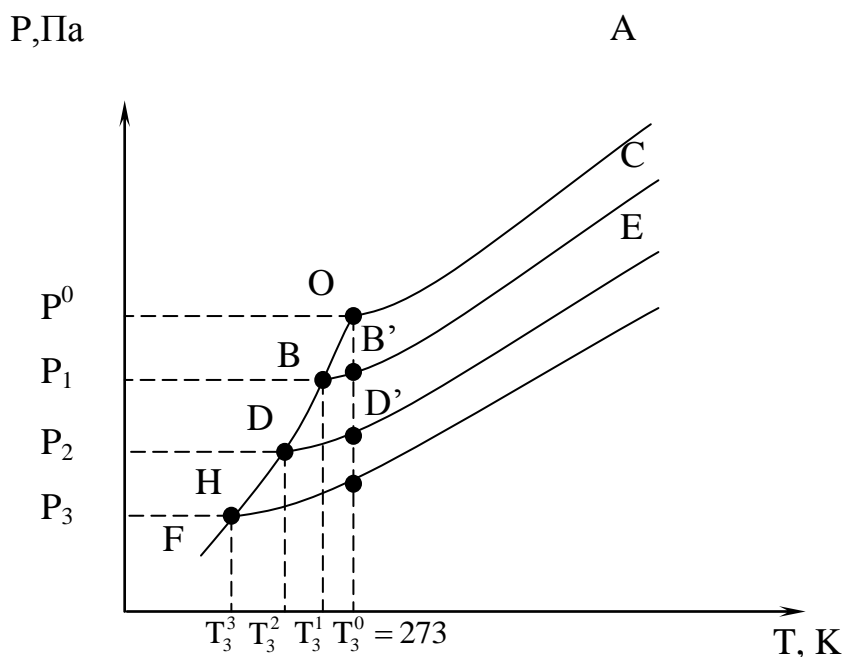
Графическая зависимость давления насыщенного пара от температуры, представляющая собой диаграмму состояния, для растворителя ( $H_2O$ ) и растворов различной концентрации представлена на рисунке 5.1.

На рисунке 5.1 кривая  $OA$  представляет собой зависимость давления насыщенного пара от растворителя над жидким растворителем, кривая  $OF$  – зависимость давления насыщенного пара растворителя над твердым, закристаллизовавшимся растворителем. Растворитель замерзает (кристаллизуется) в точке пересечения кривых  $OA$  и  $OF$ , т.е. в точке  $O$  при температуре  $T_3^0$  и давлении насыщенного пара  $P^0$ .

Ниже  $T_3^0$  чистый растворитель в виде жидкости не существует и при температурах ниже  $T_3^0$  пар находится в равновесии с твердой фазой.

Поскольку в соответствии с 1-м законом Рауля, давление насыщенного пара над раствором ниже давления над чистым растворителем, т.е.  $P_i < P_i^0$ ,

графические зависимости давления насыщенного пара над раствором от температуры, должны проходить ниже линии  $OA$ : кривые  $BC$ ,  $DE$   $HC$  (рисунок 5.1).



$OA$  – чистый растворитель температура, К;

$BC$  – 1-моляльный раствор неэлектролита;

$DE$  – моляльный раствор неэлектролита;

$FK$  – 1-моляльный раствор электролита.

Рисунок 5.1 – Зависимость давления насыщенного пара над растворами от температуры

При температуре замерзания чистого растворителя  $T_3^0$  давление пара над 1-моляльным раствора неэлектролита  $P_1$  (т.  $B_1$ ) ниже, чем давление пара  $P^0$  над чистым растворителем (т.  $O$ ) и равновесия между твердой фазой (льдом) и жидким раствором нет. Равновесие давления насыщенного пара над жидким раствором и твердой фазой достигается при более низкой температуре, а именно: в точке пересечения кривой  $BC$  и кривой  $OF$  в точке  $B$ , при температуре  $T_3^1 < T_3^0$ .

Чем выше концентрация растворенного вещества в растворе (кривая  $DE$ ), тем ниже температура замерзания раствора (т.  $D$ ):  $T_3^2 < T_3^1 < T_3^0$ .

Температура замерзания разбавленных растворов характеризуются величиной понижения температуры  $\Delta T_3$ , которая равна разности между температурами замерзания чистого растворителя  $T_3^0$  и раствора  $T_3$ , т.е.

$$\Delta T_3 = T_3^0 - T_3. \quad (5.1)$$

Рисунок 5.1 позволяет сделать вывод о прямой пропорциональной зависимости между понижением температуры замерзания разбавленных растворов и концентрацией растворенного вещества. Поскольку речь идет о сильно разбавленных растворах, то можно считать очень маленькие участки кривых  $OB$  и  $BB'$ ,  $OD$  и  $DD'$ ,  $OH$  и  $HH'$  прямолинейными. Из подобия треугольников  $OBV'$ ,  $ODD'$ ,  $OHN'$  следует, что понижение температуры замерзания  $\Delta T_3$  пропорционально понижению давления пара  $\Delta P_1$ , которое, согласно 1-му закону Рауля, прямо пропорционально концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_3 = k \cdot m_2, \quad (5.2)$$

где  $\Delta T_3$  – понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания растворителя,  $K$ ;

$k$  – криоскопическая константа;

$m_2$  – моляльность раствора или число молей растворенного вещества, содержащееся в 1000г растворителя.

Уравнение (5.2) представляет собой математическое выражение 2-го закона Рауля:

**Понижение температуры замерзания раствора  $\Delta T_3$  по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя прямо пропорционально концентрации растворенного вещества.**

### **Вывод основного уравнения II закона Рауля**

Вывод II-закона Рауля осуществляется на основе уравнения фазовых переходов Клаузиуса - Клапейрона, которое имеет вид:

$$\frac{d \ln P}{dT_{\phi.n.}} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R \cdot T_{\phi.n.}^2}. \quad (5.3)$$



Преобразуя уравнение (5.3) разделив переменные:

$$d \ln P = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R \cdot T_{\phi.n.}^2} \cdot dT. \quad (5.4)$$

Примем, что в небольшом интервале температур, в котором происходит кристаллизация раствора  $\Delta H_{\phi.n.} \approx \text{const.}$

Проинтегрируем выражение (5.4) в пределах: от температуры замерзания раствора  $T_3$  (при давлении насыщенного пара  $P$ ) до температуры замерзания растворителя  $T_3^0$  (при давлении пара  $P^0$ ):

$$\int_P^{P^0} d \ln P = \int_{T_3}^{T_3^0} \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R \cdot T_{\phi.n.}^2} \cdot dT,$$

$$\ln P / P^0 = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R} \cdot \int_{T_3}^{T_3^0} \frac{1}{T_{\phi.n.}^2} \cdot dT = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R} \cdot \left( -\frac{1}{T_{\phi.n.}} \right) \Bigg|_{T_3}^{T_3^0},$$

$$\ln \frac{P^0}{P} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_3^0} \right) = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R} \cdot \frac{T_3^0 - T_3}{T_3^0 \cdot T_3} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R} \cdot \frac{\Delta T_3}{T_3^0 \cdot T_3},$$

Окончательно: 
$$\ln \frac{P^0}{P} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R} \cdot \frac{\Delta T_3}{T_3^0 \cdot T_3}. \quad (5.5)$$

В разбавленных растворах температура замерзания раствора  $T_3$ , обычно мало отличается от  $T_3^0$ , поэтому, можно допустить, что:

$$T_3^0 \cdot T_3 \cong (T_3^0)^2. \quad (5.6)$$

Тогда выражение (5.5) с учетом (5.6) примет вид:

$$\ln \frac{P^0}{P} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R} \cdot \frac{\Delta T_3}{(T_3^0)^2}. \quad (5.7)$$

Преобразуем левую часть выражения (1.7) с учетом выражения 1-го закона Рауля:

$$P = P^0 \cdot N_1,$$

$$\ln \frac{P^0}{P} = -\ln \frac{P}{P^0} = -\ln N_1 = -\ln(1 - N_2). \quad (5.8)$$

Разложение функции  $-\ln(1-N_2)$  в степенной ряд дает:

$$-\ln(1 - N_2) = N_2 + \frac{N_2^2}{2} + \frac{N_2^3}{3} + \frac{N_2^4}{4} + \dots \quad (5.9)$$

В разбавленных растворах  $N_2 \ll 1$ , можно ограничиться 1-м членом степенного ряда, т.е.:

$$-\ln(1-N_2) \approx N_2. \quad (5.10)$$

Совместным решением выражений (5.7), (5.8) и (5.10) получим:

$$\frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R} \cdot \frac{\Delta T_3}{(T_3^0)^2} = N_2. \quad (5.11)$$

Решая уравнение (5.11) относительно  $\Delta T_3$  получим математическое выражение 2-го закона Рауля:

$$\Delta T_3 = \frac{R \cdot (T_3^0)^2}{\Delta H_{\phi.n.}} \cdot N_2, \quad (5.12)$$

где  $\Delta T_3 = \Delta T_3 = T_3^0 - T_3$  – понижение температуры замерзания раствора по

сравнению с температурой замерзания чистого растворителя  $T_3^0$ , K;

$R = 8.314$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·K;

$\Delta H_{\phi.n.}$  – теплота процесса кристаллизации, Дж/моль;

$N_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$  – мольная доля растворенного вещества.

Учитывая, что связь между мольной долей и моляльностью раствора выражается формулой:

$$N_2 = \frac{m_2}{m_2 + \frac{1000}{M_1}}, \quad (5.13)$$

а в разбавленных растворах  $m_2 \ll \frac{1000}{M_1}$ , получим:

$$N_2 \cong \frac{m_2}{1000} = \frac{m_2 \cdot M_1}{1000} \quad (5.14)$$

Подставляя значение  $N_2$  из (5.14) в (5.12) получим окончательное выражение 2-го закона Рауля:

$$\Delta T_3 = \frac{R \cdot (T_3^0)^2 \cdot M_1}{\Delta H_{ф.н.} \cdot 1000} \cdot m_2 = k \cdot m_2 \quad (5.15)$$

В выражении (5.14) величина

$$K = \frac{R \cdot (T_3^0)^2 \cdot M_1}{\Delta H_{ф.н.} \cdot 1000} \quad (5.16)$$

носит название **криоскопической постоянной** или криоскопической константы.

Криоскопическая константа  $K$  зависит только от характеристик растворителя:  $T_3^0$ ,  $\Delta H_{н.ф.}$  и  $M_1$  и не зависит от природы растворенного вещества; поэтому криоскопическая константа всех растворов на основе одного и того же растворителя имеет одинаковую, постоянную величину.

*По физическому смыслу, криоскопическая константа  $K$  представляет собой понижение температуры замерзания 1-моляльного раствора в выражении (5.15) при  $m_2 = 1 \Rightarrow \Delta T_3 = K$ .*

Следует отметить, что 2-й закон Рауля справедлив для идеальных растворов неэлектролитов, образование которых не сопровождается тепловым и объемным эффектами.

## **Практическое применение II закона Рауля в физико-химических исследованиях**

### **Определение молекулярной массы растворенного вещества**

Метод криоскопических измерений широко используется для определения молекулярных масс неэлектролитов, которые невозможно перевести в паровую фазу без разложения.

Возможность применения закона Рауля для определения молекулярной

массы растворенного вещества следует из совместного решения уравнений 2-го закона Рауля и уравнения определения моляльной концентрации раствора:

$$\Delta T_3 = k \cdot m_2, \quad (1.2)$$

$$m_2 = \frac{n_2}{q_1} \cdot 1000, \quad (5.17)$$

где  $m_2$  – моляльная концентрация раствора неэлектролита;

$n_2$  – количество растворенного вещества, моль;

$q_1$  – масса растворителя, г.

Подставляя значение  $m_2$  из (5.17) в (5.2), с учетом того, что

$$n_2 = \frac{q_2}{M_2}, \text{ получим: } \Delta T_3 = \frac{k \cdot q_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot q_1}. \quad (5.18)$$

Откуда:

$$M_2 = \frac{k \cdot q_2 \cdot 1000}{\Delta T_3 \cdot q_1}, \quad (5.19)$$

где  $M_2$  – молекулярная масса растворенного вещества;

$k$  – криоскопическая константа, К;

$q_2$  – масса растворенного вещества, г;

$q_1$  – масса растворителя при криоскопическом измерении, г.

Формула (5.19) является расчетной формулой при определении молекулярной массы вещества  $M_2$  по экспериментальным значениям  $\Delta T_3$ ,  $q_2$ ,  $q_1$ .

### Определение изотонического коэффициента $i$

Если растворенное вещество диссоциирует в растворе на ионы, то число частиц в растворе увеличивается. Поэтому понижение температуры замерзания в растворе электролита больше, чем в растворе неэлектролита с той же моляльной концентрацией.

Для учета числа частиц в растворе вследствие диссоциации Вант-Гофф ввел так называемый изотонический коэффициент  $i$ , который определяется силой электролита и его строением.

В растворах слабых электролитов изотонических коэффициент зависит от

степени диссоциации электролита  $\alpha$ . Если электролит концентрации  $C$  при диссоциации образует  $\nu$  частиц, имеет степень диссоциации  $\alpha$ , то:

$$i = \frac{C(1-\alpha) + \nu \cdot C \cdot \alpha}{C} = \frac{C[1-\alpha + \nu \cdot \alpha]}{C} = 1 + \alpha \cdot (\nu - 1). \quad (5.20)$$

Из уравнения (5.20) следует, что при разбавлении раствора слабого электролита, т.е. при  $\alpha \rightarrow 0$  изотонический коэффициент  $i \rightarrow 1$ .

В растворах сильных электролитов, в которых  $\alpha \rightarrow 1$ , изотонический коэффициент  $i$  приближается к целым числам: для бинарных симметричных электролитов (типа NaCl, KI и т.п.)  $i \rightarrow 2$ ; в растворах несимметричных электролитов приближаются либо к  $i \rightarrow 3$  (для CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и т.п.), либо к  $i \rightarrow 4$  (в случае AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> и т.п.). Т.о. изотонический коэффициент  $i$  в разбавленных растворах сильных электролитов приближенно показывает число ионов, на которое распадается при диссоциации молекула сильного электролита.

Изотонический коэффициент  $i$  для каждого электролита определяется экспериментальным путем. Одним из основных методов определения изотонического коэффициента является криоскопический метод.

С учетом изотонического коэффициента  $i$  выражение 2-го закона Рауля для растворов сильных электролитов принимает вид:

$$\Delta T_3' = k \cdot m_2 \cdot i. \quad (5.21)$$

Решая уравнение (5.21) совместно с уравнением 2-го закона Рауля для неэлектролитов (5.2) относительно изотонического коэффициента  $i$ , получим:

$$i = \frac{\Delta T_3'}{\Delta T_3}, \quad (5.22)$$

где  $\Delta T_3$  – понижение температуры замерзания раствора неэлектролита с моляльной концентрацией  $m_2$ ;

$\Delta T_3'$  – понижение температуры замерзания раствора электролита с моляльной концентрацией  $m_2$ .

Выражение (5.22) является расчетной формулой для определения изотонического коэффициента  $i$  криоскопическим методом.

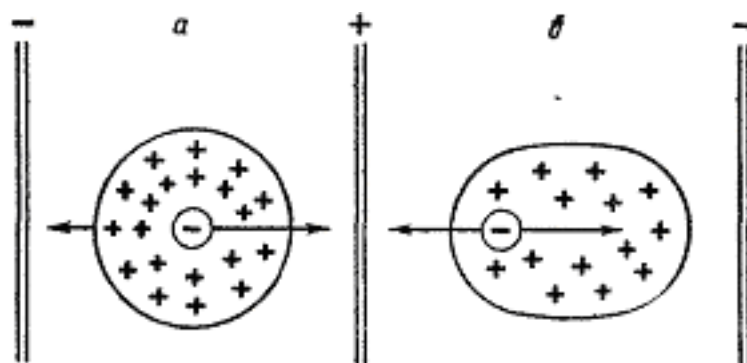
## Определение кажущейся степени диссоциации сильных электролитов

Сильные электролиты в водных растворах диссоциированы практически нацело, т.е. на 100%. Казалось бы, понятие степени электролитической диссоциации  $\alpha$ , как отношения числа продиссоциировавших молекул  $n$  к их общему числу  $N$ , к сильным электролитам неприменимо. Однако, исследование таких свойств растворов как: понижение давления насыщенного пара над раствором, осмотическое давление, понижение температуры замерзания растворителя и др., показывает, что число ионов в реальных растворах сильных электролитов меньше, чем это соответствует полной диссоциации сильного электролита.

В водных растворах сильных электролитов наблюдается более высокое содержание ионов, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. Среднее расстояние между заряженными частицами - ионами сравнительно мало, а, следовательно, в значительной степени проявляются межйонные взаимодействия.

Согласно теории сильных электролитов Дебая - Хюккеля [5] каждый ион сильного электролита в растворе окружен ионной атмосферой из ионов противоположного знака.

Наличие ионной атмосферы в растворе сильного электролита тормозит скорость движения каждого иона в результате катафоретического и релаксационного эффектов (рисунок 5.2).



а) катафоретический эффект, б) релаксационный эффект

Рисунок 5.2 – Эффекты торможения ионов

Катафоретический эффект торможения обусловлен движением центрального иона и противоположно заряженной ионной атмосфере к разным электро-

дам во внешнем электрическом поле.

Релаксационный эффект торможения является следствием асимметричности ионной атмосферы, плотность которой позади движущегося иона выше, чем впереди. Релаксационная сила, возникающая за счет асимметрии ионной атмосферы, тянет ион в сторону, противоположную его движению, т.е. связывает центральный ион.

В результате, степень диссоциации сильного электролита, определенная по электропроводности раствора (или иными методами) называется кажущейся степенью диссоциации  $\alpha_{\text{каж.}}$ , которая в растворе сильного электролита оказывается  $\alpha_{\text{каж.}} < 1$ .

Кажущаяся степень диссоциации сильного электролита, как и степень диссоциации слабого электролита, связана с изотоническим коэффициентом  $i$  соотношением:

$$\alpha_{\text{каж.}} = \frac{i - 1}{\nu - 1}. \quad (5.23)$$

В идеальных растворах сильных электролитов степень диссоциации  $\alpha = 1$ , т.е. число частиц (ионов) при электролитической должно увеличиваться в  $\nu$  раз ( $i = \nu$ ).

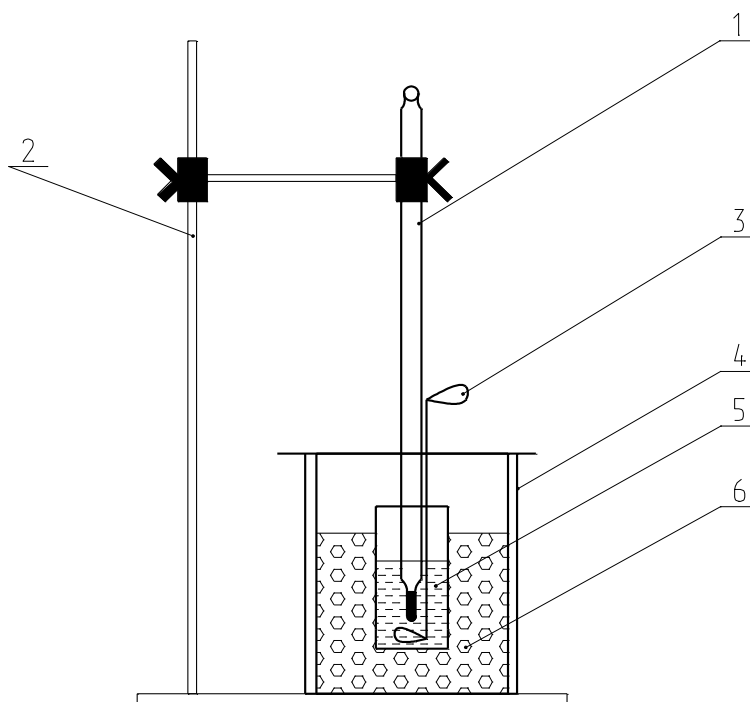
Однако в реальных растворах сильных электролитов изотонический коэффициент  $i < \nu$ , т.к. ионы в растворе связаны силами электростатического взаимодействия и не могут проявлять себя как вполне свободные частицы. Чем больше силы межионного взаимодействия, тем больше отклоняется данный реальный раствор электролита от идеального, тем меньше изотонический коэффициент  $i$ , и, следовательно, меньше кажущаяся степень диссоциации сильного электролита  $\alpha_{\text{каж.}}$ .

Выражение (5.23) является расчетным при определении кажущейся степени диссоциации сильного электролита  $\alpha_{\text{каж.}}$ , поскольку позволяет по величине установленного тем или иным способом (например, криоскопическим) изотонического коэффициента  $i$  рассчитать кажущуюся степень диссоциации сильного электролита в растворе.

## Криоскопические измерения

### Принципиальная схема криостата

Криоскопические измерения проводятся на установке – криостате, принципиальная схема которого представлена на рисунке 5.3.



1 – измерительный термометр; 2 – штатив; 3 – мешалка; 4 – термоизоляционный слой; 5 – макропробирка; 6 – охлаждающая смесь

*Рисунок 5.3 – Схема криостата*

Основной частью криостата является макропробирка 1 с исследуемой кристаллизующейся системой, в которую погружен измерительный термометр 5 с ценой деления не более  $0,05^{\circ}\text{C}$ . Макропробирка 1 помещается во внешний стакан 2 с охлаждающей смесью 3, состоящей из смеси льда с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В зависимости от требуемой температуры охлаждения исследуемой кристаллизующейся системы выбирается подходящая охладительная смесь ( приложение 5–7). Мешалка 4 (чаще всего – стеклянная палочка) служит для обеспечения равномерного охлаждения кристаллизующейся системы. Во избежание быстрого плавления льда внешний стакан криостата изолируется от внешней среды термоизоляционным слоем из асбестовой ткани (рисунок 5.3, 4).



## Определение температуры кристаллизации графическим методом

Криоскопические измерения основаны на экспериментальном определении температуры кристаллизации (замерзания) чистого растворителя  $T_3^0$  и температуры кристаллизации раствора на основе данного растворителя  $T_3$ .

Определение температура замерзания жидких термодинамических систем в криоскопии производится графическим методом по ГОСТ 18995.5-73 [Ст. СЭВ 2339-80]. Согласно ГОСТ 18995.5-73, по экспериментальным данным показаний измерительного термометра в процессе охлаждения исследуемой системы строят кривые охлаждения, представляющие собой графическую зависимость температуры от времени:  $T, K=f(\tau, c)$ .

При охлаждении различных кристаллизующихся систем в зависимости от частоты используемого растворителя и концентрации исследуемого раствора вид кривых охлаждения может несколько различаться (рисунок 5.4: а, б, в, г).

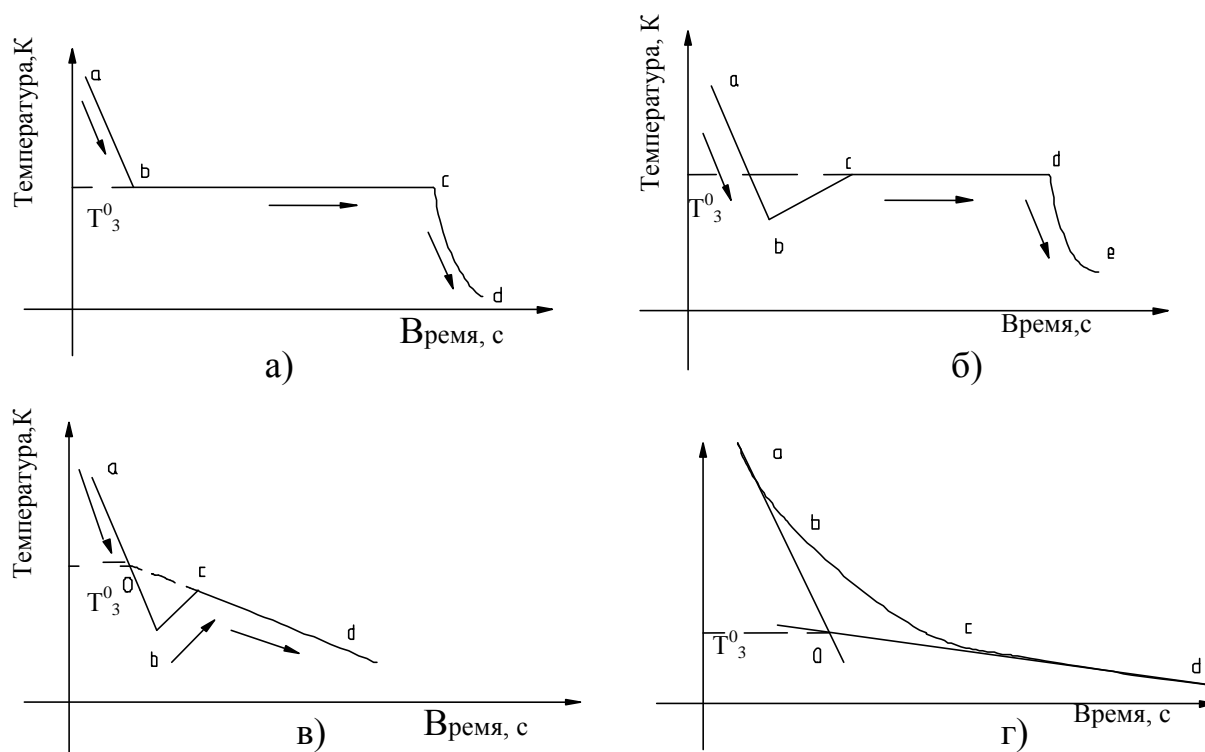


Рисунок 5.4 – Кривые охлаждения

Кривые охлаждения чистых растворителей, как правило, показывает линейное снижение температуры во времени с одним горизонтальным участком

$bc$ , соответствующим температуре кристаллизации (замерзания)  $T_3^0$  чистого растворителя (рисунок 5.4, кривая а).

На кривой охлаждения чистого растворителя можно выделить 3 участка:

- $ab$  – начальный, соответствующий плавному снижению температуры жидкой исследуемой системы;
- $bc$  – участок установившейся постоянной температуры  $T_3^0$ , соответствующий процессу кристаллизации;
- $cd$  – заключительный, соответствующий охлаждению закристаллизовавшейся исследуемой системы.

За температуру кристаллизации (замерзания) чистого растворителя  $T_3^0$  принимается температура, соответствующая горизонтальному участку  $bc$  кривой охлаждения.

Иногда, особенно при работе с водными и некоторыми другими растворами, в начальный период охлаждения температура охлаждаемой системы может опуститься ниже собственной температуры замерзания жидкости (явление «переохлаждения» - рисунок 2.2, кривая б). Переохлаждение может быть значительным – до 2 - 3<sup>0</sup>С. После чего температура в системе быстро повышается, достигая истинной температуры замерзания  $T_3$ , соответствующей раствору данной концентрации. На кривых переохлаждения за температуру кристаллизации  $T_3$  принимается температура горизонтального участка  $cd$ , следующего за подъемом температуры  $bc$  после переохлаждения (рисунок 5.4, кривая б).

При использовании растворителей недостаточной чистоты, а также растворов высокой концентрации, характеризующихся значительным отклонением от 2-го закона Рауля, на кривых охлаждения отсутствует горизонтальный участок (рисунок 5.4, кривые в и г).

В случае в) – за температуру кристаллизации  $T_3$  принимают температуру, соответствующую пересечению экстраполяционной кривой установившейся температуры заключительного участка  $cd$  с начальным участком  $ab$  в точке О.

В случае г) – за температуру кристаллизации  $T_3$  принимают температуру, соответствующую пересечению двух экстраполяционных кривых начального участка  $ab$  с заключительным участком  $cd$  в точке их пересечения О.

## 5.2 Определение молекулярной массы вещества криоскопическим методом

**Цель работы:** Определение молекулярной массы органического вещества по экспериментально установленной величине понижения температуры замерзания раствора  $\Delta T_3$ .

### Теоретические основы

Криоскопический метод чаще всего применяют при определении молекулярной массы органических веществ, склонных к термическому разложению. Экспериментальная часть криоскопических измерений сводится к установлению температуры кристаллизации (замерзания) чистого растворителя  $T_3^0$  и температуры замерзания раствора исследуемого органического вещества  $T_3$  на основе данного растворителя.

Для приготовления растворов в криоскопии могут исследоваться как жидкие, так и твердые растворители, отвечающие основному требованию:

- твердые растворители должны иметь температуру плавления  $T_{пл.}=293\div 373\text{К}$ , которую можно достичь в лабораторных условиях на водяной бане;
- жидкие растворители должны иметь температуру плавления  $T_{пл.}=260\div 293\text{К}$ , которую можно достичь с помощью охлаждающей смеси.

По настоящей методике определяется молекулярная масса следующих органических веществ: хлороформ, нафталин, антрацен, антрахинон, сахароза, глюкоза. В качестве жидких растворителей используются: вода ( $T_{пл.} = 273\text{К}$ ) и бензол ( $T_{пл.} = 278,533\text{К}$ ); в качестве твердых растворителей – фенол ( $T_{пл.} = 314\text{К}$ ), дифениламин ( $T_{пл.} = 327\text{К}$ ).

### Определение молекулярной массы органического вещества из раствора на основе твердых растворителей – фенола, дифениламина

Криоскопическое определение молекулярной массы из раствора на основе твердых растворителей – фенола и дифениламина проводится для одного из органических веществ: нафталин, хлороформ, антрацен, антрахинон (по заданию преподавателя).

## Оборудование. Материалы

- 1 Криостат.
- 2 Водяная баня.
- 3 Термометр измерительный в интервале температур  $-10 \div 50^{\circ}\text{C}$  с ценой деления  $0,5^{\circ}\text{C}$ .
- 4 Секундомер.
- 5 Щипцы тигельные с резиновыми наконечниками.
- 6 Фенол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  по ТУ 6-09-40-3245-88.
- 7 Хлороформ  $\text{CHCl}_3$  по ГОСТ 7558-77.
- 8 Нафталин  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  по ТУ 6-09-3457-87.
- 9 Антрацен  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  по ТУ 6-09-2283-72.
- 10 Антрахинон  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$  по ТУ 8-09-3754-72.
- 11 Аммоний хлористый  $\text{NH}_4\text{Cl}$  по ГОСТ 3773-60.
- 12 Дифениламин  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$  по ГОСТ 487-99.
- 13 Лед.

## Организационная форма занятия

1 Взвесить навеску исследуемого органического вещества в количестве  $n = 0,002$  моль на аналитических весах. Результаты взвешивания занести в таблицу 5.1.

2 Взвесить на аналитических весах чистую, сухую макропробирку из криостата. Результаты взвешивания занести в таблицу 5.1.

3 Провести криоскопическое измерение температуры замерзания растворителя  $T_3^0$ ;

3.1 Поместить во взвешенную по п.2 макропробирку криостата  $\sim 20$  г растворителя – фенола или дифениламина. Взвесить макропробирку с твердым растворителем на аналитических весах. Результаты взвешивания занести в таблицу 5.1.

3.2 Расплавить фенол (дифениламин) погружением нижней части макропробирки в водяную баню. (Работу с твердым растворителем необходимо

проводить в вытяжном шкафу).

3.3 Закрепить макропробирку с расплавленным фенолом (дифениламином) в лапке штатива и опустить в расплав измерительный термометр с ценой деления  $0,05^{\circ}\text{C}$ .

3.4 Фиксировать показания измерительного термометра при охлаждении растворителя через каждые 30 секунд (по секундомеру).

3.5 Зафиксировать температуру начала кристаллизации растворителя по помутнению раствора; после чего продолжать записывать показания термометра еще в течение 10 минут. Занести измеренные значения температуры при охлаждении растворителя в таблицу 3.2.

4 Провести криоскопическое измерение температуры замерзания раствора органического вещества в твердом растворителе  $T_3$ .

4.1 Внести приготовленную по п. 1 навеску исследуемого вещества в макропробирку с твердым растворителем и нагреть до полного растворения вещества.

4.2 Рассчитать моляльную концентрацию приготовленного раствора  $m_2$  по формуле(5.17).

Результат расчета занести в таблицу 5.1.

4.3 Закрепить макропробирку с расплавом в лапке штатива и опустить в расплав измерительный термометр с ценой деления  $0,05^{\circ}\text{C}$ .

4.4 Фиксировать показания измерительного термометра при охлаждении раствора на основе фенола (дифениламина) через каждые 30 секунд (по секундомеру).

4.5 Зафиксировать температуру начала кристаллизации раствора по помутнению расплава; после чего продолжать записывать показания термометра еще в течение 10 минут. Занести измеренные значения температуры охлаждения раствора на основе фенола (дифениламина) в таблицу 5.2.

5 На миллиметровой бумаге построить кривые охлаждения для растворителя и его расплава в координатах  $T_3, K = f(\tau, \text{мин})$ .

6 Определить графическим путем понижение температуры замерзания (кристаллизации) раствора  $\Delta T_3$ :

$$\Delta T_3^{\text{эксп.}} = T_3^0 - T_3. \quad (5.24)$$

7 По величине экспериментально установленного понижения температуры замерзания раствора  $\Delta T_3^{\text{эксп.}}$  рассчитать значение криоскопической константы для твердого растворителя по формуле (5.2).

8 Рассчитать молекулярную массу растворенного в феноле (дифениламин) органического вещества по формуле (5.19). Результаты расчета занести в таблицу 5.1.

9 Сравнить молекулярную массу органического вещества  $M_2^{\text{эксп.}}$ , установленную криоскопическим методом со справочной величиной  $M_2^{\text{справ.}}$ .

Таблица 5.1 – Данные для расчета молекулярной массы растворенного вещества

Масса пробирки $q_{\text{проб.}}$ , Г	Масса пробирки с фенолом, Г	Масса растворителя (фенола) $q_1$ , Г	Масса растворенно- го вещества $q_2$ , Г	Молярность рас- твора $m_2$	$K_{\text{кр}}^{\text{эксп}}$	$M_2^{\text{эксп}}$	$M_2^{\text{справ}}$

Таблица 5.2 – Данные для кривых охлаждения

Растворитель (фенол)			Раствор		
Время $\tau, \text{с}$	Температура		Время $\tau, \text{с}$	Температура	
	$^{\circ}\text{C}$	К		$^{\circ}\text{C}$	К

### 5.3 Определение молекулярной массы органического вещества из растворов на основе жидких растворителей

Криоскопическое определение молекулярной массы из растворов на основе жидкого растворителя проводится для систем: вода – глюкоза; вода – сахароза; бензол – нафталин.

#### Оборудование. Материалы

- 1 Криостат.
- 2 Водяная баня.
- 3 Термометр измерительный в интервале температур  $-10 \div 50^{\circ}\text{C}$  с ценой деления  $0,5^{\circ}\text{C}$ .
- 4 Секундомер.
- 5 Щипцы тигельные с резиновыми наконечниками.
- 6 Глюкоза  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
- 7 Сахароза  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  по ГОСТ 5833-75.
- 8 Бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  по ГОСТ 5955-75.
- 9 Нафталин  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ .
- 10 Аммоний хлористый  $\text{NH}_4\text{Cl}$  по ГОСТ 3773-60.
- 11 Лед.

#### Организационная форма занятия

1 Взвесить навеску исследуемого органического вещества в количестве 0,002 моль на аналитических весах. Результаты взвешивания занести в таблицу 5.1.

2 Взвесить на аналитических весах чистую сухую макропробирку из криостата. Результаты взвешивания занести в таблицу 5.1.

3 Провести криоскопическое измерение температуры замерзания растворителя  $T_3^0$ .

3.1 Поместить во взвешенную по п.2 макропробирку криостата  $\sim 20\text{г}$  жидкого растворителя (воды либо бензола). Взвесить макропробирку с растворителем на аналитических весах. Результаты взвешивания занести в таблицу 5.1.

3.2 Поместить в макропробирку с растворителем измерительный термометр и закрепить макропробирку в лапке штатива таким образом, чтобы нижняя часть пробирки с жидкостью была погружена в охлаждающую смесь, состоящую из воды, льда и  $NH_4Cl$ .

3.3 Фиксировать показания измерительного термометра при охлаждении растворителем через каждую 1 минуту (по секундомеру).

3.4 Зафиксировать температуру начала кристаллизации растворителя по помутнению раствора; после чего продолжать записывать показания термометра еще в течение 15 минут. Занести измеренные значения температуры при охлаждении растворителя в таблицу 5.2.

4 Провести криоскопическое измерение температуры замерзания раствора органического вещества в жидком растворителе.

4.1 Внести приготовленную по п.1 навеску исследуемого вещества в макропробирку с жидким растворителем и нагреть на водяной бане до полного растворения вещества.

4.2 Рассчитать моляльную концентрацию приготовленного раствора  $m_2$  по формуле (5.17).

4.3 Закрепить макропробирку с раствором в лапке штатива и опустить в расплав измерительный термометр с ценой деления  $0,05^{\circ}C$ .

4.4 Фиксировать показания измерительного термометра при охлаждении раствора через каждую 1 минуту (по секундомеру).

4.5 Зафиксировать температуру начала кристаллизации раствора по помутнению расплава; после чего продолжать записывать показания термометра еще в течение 15 минут. Занести измеренные значения температуры охлаждения раствора в таблицу 5.2.

5 На миллиметровой бумаге построить кривые охлаждения для растворителя и его расплава в координатах  $T_3, K = f(\tau, мин)$ .

6 Определить графическим путем понижение температуры замерзания (кристаллизации) раствора  $\Delta T_3$  (5.1).



7 По величине экспериментально установленного понижения температуры замерзания раствора  $\Delta T_3^{\text{эксп.}}$  рассчитать значение криоскопической константы для жидкого растворителя по формуле (5.2).

8 Рассчитать молекулярную массу растворенного в жидком растворителе органического вещества по формуле (5.19).

Результаты расчета занести в таблицу 5.1.

Сравнить молекулярную массу органического вещества  $M_2^{\text{эксп.}}$ , установленную криоскопическим методом со справочной величиной  $M_2^{\text{справ.}}$ .

## 5.4 Определение изотонического коэффициента криоскопическим методом

**Цель работы:** Определение изотонического коэффициента сильного электролита по экспериментально установленным величинам понижения температур замерзания растворов электролита  $\Delta T_3^{\ominus}$  и неэлектролита  $\Delta T_3^{H\ominus}$  одинаковой моляльной концентрации.

### Теоретические основы

Криоскопическое определение изотонического коэффициента проводится на водных растворах симметричных, 1 – 1 зарядных сильных электролитах: KCl, KI, NaNO<sub>3</sub> (по заданию преподавателя). В качестве неэлектролита используется водный раствор сахарозы.

### Оборудование. Материалы

- 1 Криостат.
- 2 Водяная баня.
- 3 Термометр измерительный в интервале температур – 10 ÷ 50<sup>0</sup>С с ценой деления 0,5<sup>0</sup>С.
- 4 Секундомер.
- 5 Щипцы тигельные с резиновыми наконечниками.
- 6 Калий хлористый KCl по ГОСТ 4234-77.
- 7 Калий йодистый KI по ГОСТ 4232-74.
- 8 Натрий азотнокислый NaNO<sub>3</sub> по ГОСТ 4158-66.
- 9 Аммоний хлористый NH<sub>4</sub>Cl по ГОСТ 3773-60.
- 10 Сахароза C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> по ГОСТ 5833-75.
- 11 Лед.

### Организационная форма занятия

1 Взвесить навеску исследуемого сильного электролита в количестве  $n_3 = 0,06$  моль на аналитических весах. Результаты взвешивания занести в таблицу 5.3

2 Взвесить на аналитических весах чистую, сухую макропробирку из криостата. Результаты взвешивания занести в таблицу 5.3.

3 Провести криоскопические измерения температуры замерзания растворителя  $T_3^0$ .

3.1 Поместить во взвешенную пробирку по п.2 макропробирку криостата 20 г. воды. Взвесить макропробирку с водой на аналитических весах. Результаты взвешивания занести в таблицу 5.3.

3.2 Поместить во взвешенную пробирку с водой измерительный термометр и закрепить макропробирку в лапке штатива таким образом, чтобы нижняя часть пробирки с жидкостью была погружена в охлаждающую смесь, состоящую из воды, льда и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

3.3 Фиксировать показания измерительного термометра при охлаждении воды через каждую 1 минуту (по секундомеру).

3.4 Зафиксировать температуру начала кристаллизации воды по помутнению жидкости; после чего продолжать записывать показания термометра еще в течение 15 минут. Занести измеренные значения температуры при охлаждении растворителя в таблицу 5.4.

4 Провести криоскопическое измерение температуры замерзания раствора сильного электролита в воде.

4.1 Внести приготовленную по п.1 навеску исследуемого сильного электролита ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KI}$  или  $\text{NaNO}_3$ ) в макропробирку с водой, перемешать до полного растворения соли в воде; при необходимости – нагреть пробирку на водяной бане до полного растворения сильного электролита.

4.2 Закрепить макропробирку с раствором сильного электролита в лапку штатива и опустить в раствор измерительный термометр с ценой деления  $0,05^\circ\text{C}$ .

4.3 Фиксировать показания измерительного термометра при охлаждении раствора через 1 минуту (по секундомеру).

4.4 Зафиксировать температуру начала кристаллизации по помутнению раствора; после чего продолжать записывать показания термометра еще в течение

ние 15 минут. Занести измеренные значения температуры охлаждения раствора в таблицу 5.4.

5 На миллиметровой бумаге построить кривые охлаждения для растворителя – воды и раствора сильного электролита в координатах  $T_3, K = f(\tau, c)$ .

6 Определить графическим путем понижение температуры замерзания (кристаллизации) раствора сильного электролита по сравнению с температурой замерзания воды  $\Delta T_3$  по формуле (5.1). Занести значение  $\Delta T_3^{\text{э}}$  в таблицу 5.3.

7 По навескам сильного электролита (KCl, KI либо NaNO<sub>3</sub>) и навеске воды в макропробирке рассчитать молярную концентрацию  $m_2$  раствора сильного электролита в воде по формуле:

$$m_2(\text{электролита}) = \frac{q_2}{q_1 \cdot M_2} \cdot 100\%,$$

где  $q_2$  – навеска сильного электролита, г;

$q_1$  – навеска растворителя – воды, г;

$M_2$  – молярная масса сильного электролита, г/моль.

8 Рассчитать теоретическую величину понижения температуры замерзания водного раствора неэлектролита – сахарозы, одинаковой молярной концентрации  $m_2$  с раствором сильного электролита по формуле (5.2).

$$\Delta T_3^{н-э} = K_{кр}^{справ} \cdot m_2,$$

где  $m_2$  – молярная концентрация раствора неэлектролита – сахарозы, численно равная молярной концентрации приготовленного раствора электролита;

$K_{кр}^{справ} = 1,86^0$  – справочное значение константы для растворителя – H<sub>2</sub>O.

Результат расчета занесите в таблицу 5.3.

9 По экспериментально установленному понижению температуры замерзания раствора сильного электролита  $\Delta T_3^{\text{э}}$  (п. 6) и теоретически рассчитанному понижению температуры замерзания раствора неэлектролита  $\Delta T_3^{н-э}$  (п. 8) рассчитать величину изотонического коэффициента сильного электролита по формуле (5.22).

Таблица 5.3 – Данные для расчета изотонического коэффициента

Масса пробирки, $q_{\text{прод}}, \text{Г}$	Масса пробирки с водой, Г	Масса растворителя – воды, $q_1, \text{Г}$	Масса электролита $q_2, \text{Г}$	Моляльность рас- творителя, $m_2$	$K_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_3^{\text{э}}$	$\Delta T_3^{\text{н-э}}$	Изотонический ко- эффициент $i$

Таблица 5.4 – Данные для кривых охлаждения

Растворитель (вода)			Раствор электролита		
Время, мин	Температура		Время, мин	Температура	
	$^\circ\text{C}$	К		$^\circ\text{C}$	К

## 5.5 Определение кажущейся степени диссоциации сильного электролита криоскопическим методом

**Цель работы:** Определение кажущейся степени диссоциации сильного электролита  $\alpha_{\text{каж}}$  по экспериментально установленным величинам понижения температур замерзания растворов электролита  $\Delta T_3^{\text{Э}}$  и неэлектролита  $\Delta T_3^{\text{НЭ}}$  одинаковой моляльной концентрации.

Криоскопическое определение изотонического коэффициента проводится на водных растворах асимметричных, 1 – 2 или 2 – 1 зарядных сильных электролитах:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (по заданию преподавателя). В качестве неэлектролита используется водный раствор сахарозы.

### Оборудование. Материалы

- 1 Криостат.
- 2 Водяная баня.
- 3 Термометр измерительный в интервале температур  $-10 \div 50^\circ\text{C}$  с ценой деления  $0,5^\circ\text{C}$ .
- 4 Секундомер.
- 5 Щипцы тигельные с резиновыми наконечниками.
- 6 Кальций хлористый  $\text{CaCl}_2$  по ГОСТ 4460-66.
- 7 Кальций азотнокислый  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  по ГОСТ 4142-77.
- 8 Натрий сернокислый  $\text{NaNO}_3$  по ГОСТ 4158-66.
- 9 Аммоний хлористый  $\text{NH}_4\text{Cl}$  по ГОСТ 3773-60.
- 10 Сахароза  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  по ГОСТ 5833-75.
- 11 Лед.

### Организационная форма занятия

- 1 Взвесить навеску исследуемого сильного электролита в количестве  $n_3 = 0,06$  моль на аналитических весах. Результаты взвешивания занести в таблицу 5.1
- 2 Взвесить на аналитических весах чистую, сухую макропробирку из криостата. Результаты взвешивания занести в таблицу 5.1.

3 Провести криоскопические измерения температуры замерзания растворителя  $T_3^0$ .

3.1 Поместить во взвешенную пробирку по п.2 макропробирку криостата 20 г. воды. Взвесить макропробирку с водой на аналитических весах. Результаты взвешивания занести в таблицу 5.3

3.2 Поместить во взвешенную пробирку с водой измерительный термометр и закрепить макропробирку в лапке штатива таким образом, чтобы нижняя часть пробирки с жидкостью была погружена в охлаждающую смесь, состоящую из воды, льда и  $NH_4Cl$ .

3.3 Фиксировать показания измерительного термометра при охлаждении воды через каждую 1 минуту (по секундомеру).

3.4 Зафиксировать температуру начала кристаллизации воды по помутнению жидкости; после чего продолжать записывать показания термометра еще в течение 15 минут. Занести измеренные значения температуры при охлаждении растворителя в таблицу 5.4.

4 Провести криоскопическое измерение температуры замерзания раствора сильного электролита в воде:

4.1 Внести приготовленную по п.1 навеску исследуемого сильного электролита ( $CaCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Na_2SO_4$ ) в макропробирку с водой, перемешать до полного растворения соли в воде; при необходимости – нагреть пробирку на водяной бане до полного растворения сильного электролита.

4.2 Закрепить макропробирку с раствором сильного электролита в лапку штатива и опустить в раствор измерительный термометр с ценой деления  $0,05^{\circ}C$ .

4.3 Фиксировать показания измерительного термометра при охлаждении раствора через 1 минуту (по секундомеру).

4.4 Зафиксировать температуру начала кристаллизации по помутнению раствора; после чего продолжать записывать показания термометра еще в течение 15 минут. Занести измеренные значения температуры охлаждения раствора в таблицу 5.4.

5 На миллиметровой бумаге построить кривые охлаждения для растворителя – воды и раствора сильного электролита в координатах  $T_3, K = f(\tau, c)$ .

6 Определить графическим путем понижение температуры замерзания (кристаллизации) раствора сильного электролита по сравнению с температурой замерзания воды  $\Delta T_3$  по формуле (5.1). Занести значение  $\Delta T_3^{\text{э}}$  в таблицу 5.3

7 По навескам сильного электролита ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и навеске воды в макропробирке рассчитать молярную концентрацию  $m_2$  раствора сильного электролита в воде по формуле:

$$m_2(\text{электролита}) = \frac{q_2}{q_1 \cdot M_2} \cdot 100\%,$$

где:  $q_2$  – навеска сильного электролита, г;

$q_1$  – навеска растворителя – воды, г;

$M_2$  – молярная масса сильного электролита, г/моль.

8 Рассчитать теоретическую величину понижения температуры замерзания водного раствора неэлектролита – сахарозы одинаковой молярной концентрации  $m_2$  с раствором сильного электролита по формуле (5.2). Результат расчета занесите в таблицу 5.3.

9 По экспериментально установленному понижению температуры замерзания раствора сильного электролита  $\Delta T_3^{\text{э}}$  (п.6) и теоретически рассчитанному понижению температуры замерзания раствора неэлектролита  $\Delta T_3^{\text{н-э}}$  (п.8) рассчитать величину изотонического коэффициента сильного электролита по формуле (5.22).

10 Рассчитать кажущуюся степень диссоциации сильного электролита по формуле (5.23).



## 5.6 Вопросы для обсуждения

1. Сущность метода криоскопии
2. Графическая зависимость давления насыщенного пара над растворами от  $T$
3. Общее условие замерзания (кристаллизации) жидкостей
4. Теоретическое обоснование снижения давления насыщенного пара над растворами по сравнению с чистым растворителем
5. Второй закон Рауля. Формулировка
6. Вывод основного уравнения второго закона Рауля
7. Способы выражения концентрации растворов в криоскопии
8. Молярная доля, моляльность раствора. Связь между ними
9. Криоскопическая константа. Аналитическое выражение. Физический смысл
10. Практическое применение криоскопии
11. Определение молекулярной массы растворенного вещества криоскопическим методом. Теоретическое обоснование
12. Экспериментальное криоскопическое определение молекулярной массы органического вещества из растворов на основе твердого и жидкого растворителей
13. Принципиальная схема криостата; его устройство и работа
14. Охлаждение смеси в криостате
15. Определение температуры кристаллизации графическим методом
16. Кривые охлаждения
17. Методы определения температуры кристаллизации раствора в криоскопии
18. Изотонический коэффициент. Аналитическое выражение.
19. Определение изотонического коэффициента криоскопическим методом
20. Изотонический коэффициент в растворах слабых и сильных электролитов
21. Кажущаяся степень электролитической диссоциации сильных электролитов
22. Основные положения теории растворов сильных электролитов Дебая – Хюккеля
23. Определение кажущейся степени диссоциации сильных электролитов криоскопическим методом.

## 6 ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

В теме изложены краткие теоретические основы гетерогенных равновесий. Основные закономерности фазовых переходов в однокомпонентных системах осваиваются студентами на примере экспериментальной диаграммы состояния однокомпонентной системы – вода.

### 6.1 Диаграмма состояния однокомпонентной системы – H<sub>2</sub>O

**Цель работы:** 1 Изучение зависимости температуры кипения воды от давления насыщенного пара воды в системе, т.е.

$$T_{к.}(H_2O) = f(P_{H_2O}^{н.п.}).$$

- 2 Построение диаграммы состояния однокомпонентной системы – H<sub>2</sub>O.
- 3 Определение мольной теплоты фазового перехода – «испарение» в однокомпонентной системе – H<sub>2</sub>O графическим способом.

#### Оборудование. Материалы

- 1 Установка для изучения фазового перехода – «испарение».
- 2 Мановакууметр по ГОСТ 9933-75.
- 3 Мерный цилиндр емкостью 100 см<sup>3</sup>.
- 4 Измерительный термометр с интервалом 0÷100 °С.
- 5 Асбест листовой.
- 6 Вода дистиллированная.
- 7 Электроплита с регулируемым нагревательным элементом.
- 8 Воронка.

#### Теоретические основы гетерогенных равновесий

**Гетерогенной** называется неоднородная система, термодинамические параметры, состояния которой в различных частях неодинаковы. Гетерогенная система состоит из двух и более фаз.

**Фазой** называется однородная часть гетерогенной системы, имеющая одинаковые физические свойства во всех точках и отделенная от других фаз системы явной или воображаемой границей раздела фаз.

Число фаз  $\Phi$  в гетерогенной системе определяется взаимной растворимостью компонентов системы друг в друге. В любой гетерогенной системе газообразная (паровая) фаза может быть только одна, поскольку практически все газы идеально смешиваются друг с другом. Жидких и твердых фаз в системе может быть сколько угодно, в зависимости от взаимной растворимости компонентов. Жидкие и твердые фазы гетерогенной системы называются **конденсированными**.

**Компонентом** гетерогенной системы называется химическое соединение, которое может быть выделено из системы и существовать независимо от неё.

Каждая гетерогенная система характеризуется **числом степеней свободы** или **вариантностью**  $C$ , под которой понимается число независимых внешних термодинамических параметров состояния системы, которые можно изменять в определенных пределах, не изменяя числа и вида фаз в системе.

В зависимости от числа степеней свободы  $C$  гетерогенные системы подразделяются на: дивариантные ( $C=2$ ); моновариантные ( $C=1$ ); инвариантные или безвариантные ( $C = 0$ ).

Связь между количеством фаз, числом компонентов и вариантностью в равновесной гетерогенной системе выражается основным законом фазового равновесия, часто называемым «правилом фаз Гиббса»:

**Число степеней свободы равновесной гетерогенной системы равно сумме числа независимых компонентов и внешних параметров состояния системы за вычетом количества фаз, т.е.:**

$$C = K - \Phi + n, \quad (6.1)$$

где  $C$  – число степеней свободы (вариантность);

$K$  – число независимых компонентов;

$\Phi$  – число фаз;

$n$  – число внешних параметров состояния, способных изменить число и вид фаз в гетерогенной системе.

Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется **гетерогенным** или **фазовым равновесием**.

**В однокомпонентных гетерогенных системах** ( $K=1$ ) гетерогенное равновесие лимитируется, главным образом, двумя внешними параметрами состояния: давлением  $P$  и температурой  $T$ , поэтому для однокомпонентных гетерогенных систем **правило фаз Гиббса используется в виде:**

$$C = K - \Phi + 2. \quad (6.2)$$

Равновесные состояния однокомпонентных систем и фазовые переходы в них выражаются с помощью **диаграмм состояния**, которые представляют собой **графическую зависимость давления насыщенного пара в гетерогенной системе от температуры**, т.е.  $P_{н.п.} = f(T)$ .

На рисунке 6.1 в качестве примера приведена диаграмма состояния однокомпонентной системы – вода, которая, как известно, может существовать в трех агрегатных состояниях – твердом (лёд), жидком и парообразном.

**На диаграмме состояния однокомпонентной системы – вода можно выделить три области гомогенного однофазного состояния системы:**

- **область ДОК** – парообразное состояние  $H_2O$ ;
- **область АОК** – жидкое состояние  $H_2O$ ;
- **область ДОА** – твердое состояние (лёд)  $H_2O$ .

В любой из указанных областей в каждой точке, например т. (1), число степеней свободы, согласно правилу фаз Гиббса,  $C_{m.(1)} = 1 - 1 + 2 = 2$ . Это означает, что в областях ДОК, АОК, ДОА в определенных пределах можно изменять два внешних параметра состояния системы  $P$ ,  $T$ , не вызывая при этом изменения числа и вида фаз в однокомпонентной системе.

На диаграмме состояния воды **можно выделить четыре характеристические линии:**

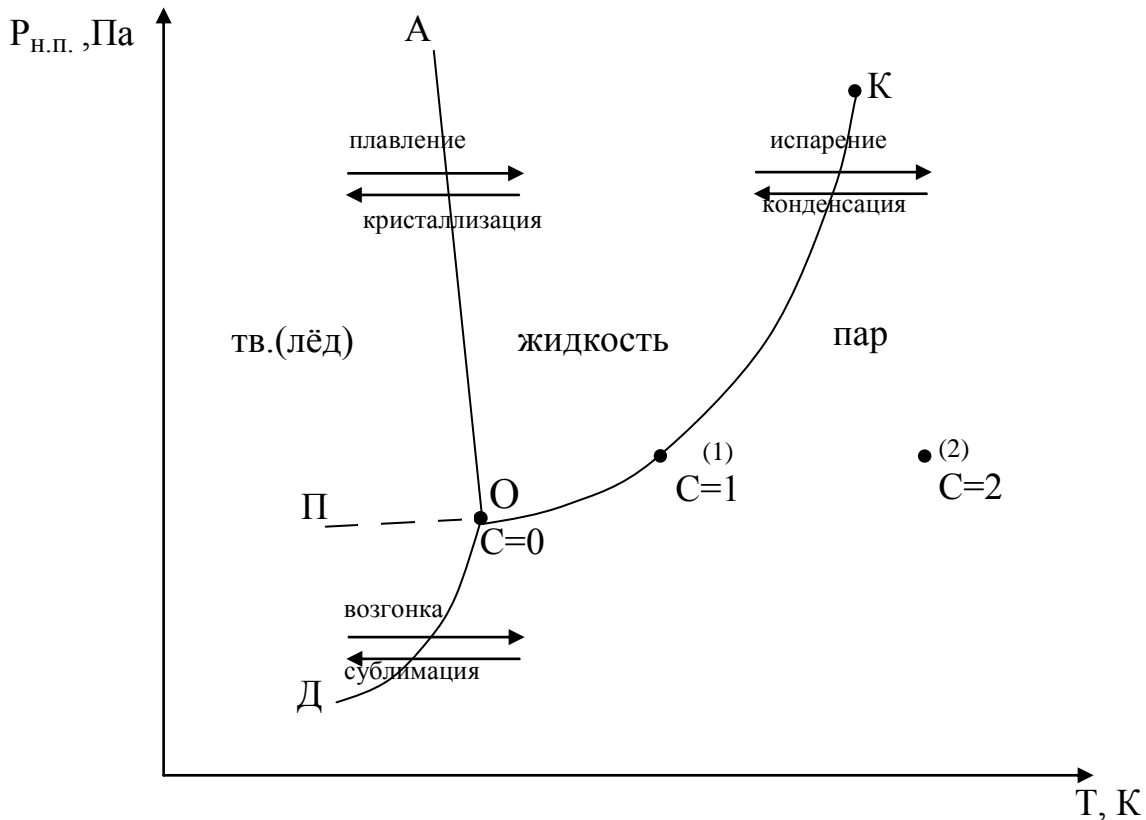
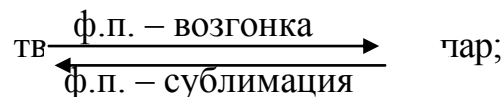
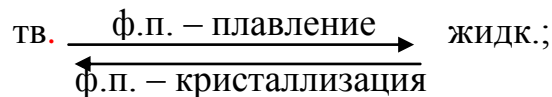


Рисунок 6.1– Диаграмма состояния однокомпонентной системы –  $H_2O$

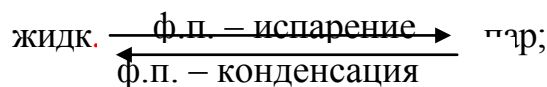
– линия  $OD$ , характеризующая зависимость давления насыщенного пара от температуры при фазовых переходах:



– линия  $OK$ , характеризующая зависимость давления насыщенного пара от температуры при фазовых переходах:



– линия  $OA$ , характеризующая зависимость температуры кристаллизации воды от внешнего давления при фазовых переходах:



– линия  $OP$ , соответствующая неустойчивому, метастабильному равновесию между **переохлажденным** жидким состоянием воды и давлением насыщенного пара.

**Ход кривых зависимостей**  $P_{н.п.} = f(T)$  для различных гетерогенных равновесий на диаграмме состояния однокомпонентной системы **определяется уравнением Клаузиуса-Клапейрона** в дифференциальной форме (6.3, 6.4, 6.5):

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{субл.} = \frac{\Delta H_{субл.}^M}{T_{субл.} \cdot \Delta V_{субл.}}; \quad (6.3)$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{исп.} = \frac{\Delta H_{исп.}^M}{T_{исп.} \cdot \Delta V_{исп.}}; \quad (6.4)$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{пл.} = \frac{\Delta H_{пл.}^M}{T_{пл.} \cdot \Delta V_{пл.}}. \quad (6.5)$$

Для всех эндотермических фазовых переходов ( $\Delta H_{субл.} > 0$ ,  $\Delta H_{исп.} > 0$ ,  $\Delta H_{пл.} > 0$ ) уравнение Клаузиуса-Клапейрона показывает прямо пропорциональную зависимость между давлением насыщенного пара в системе  $P_{н.п.}$  и температурой фазового перехода, т.е. с увеличением давления насыщенного пара  $P_{н.п.}$ , как правило, температуры фазовых переходов увеличиваются.

Кривая сублимации имеет больший угол наклона к оси  $OX$  по сравнению с кривой испарения, поскольку мольная теплота сублимации  $\Delta H_{субл.}^M > \Delta H_{исп.}^M$ , следовательно  $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{субл.} > \left(\frac{dT}{dP}\right)_{исп.}$ .

**Исключение** составляет фазовый переход – плавление в таких однокомпонентных системах как  $H_2O$ ,  $Bi$ ,  $Ga$ , для которых  $\Delta V_{пл.}^M < 0$ , поскольку  $V_{тв.}^M > V_{жидк.}^M$ . На диаграммах состояния указанных систем кривая плавления носит обратно пропорциональный характер, т.е. с увеличением давления насыщенного пара  $P_{н.п.}$  в системе  $T_{пл.}$  снижается.

**На любой** из диаграммных линий в каждой точке, например т.(2), **число степеней свободы согласно правилу фаз Гиббса**  $C_{m,(2)} = 1 - 2 + 2 = 1$ . Иными словами, для того чтобы две фазы существовали в равновесии, можно произвольно

изменять только один внешний параметр, например  $T$ , а второй параметр ( $P$ ) будет изменяться как функция первого в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона (6.3).

**В точке  $O$**  на диаграмме состояния однокомпонентной системы **в равновесии сосуществуют три фазы:**

твердая  $\Leftrightarrow$  жидкая  $\Leftrightarrow$  парообразная.

Поэтому  $t.(O)$  называется **тройной точкой**. В тройной точке пересекаются три линии фазовых переходов: сублимации, испарения, плавления. Число степеней свободы в тройной точке согласно правилу фаз Гиббса  $C_{m.(O)} = 1 - 3 + 2 = 0$ , т.е. система **безвариантна** или **инвариантна**. Это означает, что равновесие трех фаз в однокомпонентной гетерогенной системе достигается при строго определенных условиях:  $T_{тр.м.}^{H_2O} = 273,16$  К;  $P_{тр.м.}^{H_2O} = 610,48$  Па.

На диаграмме состояния воды следует отметить точку  $K$ , в которой заканчивается процесс испарения жидкой воды. При внешних параметрах:  $P > P_{m.(K)}$  и  $T > T_{m.(K)}$  свойства жидкости и пара становятся одинаковыми. Точка  $K$ , которой заканчивается кривая испарения, называется **критической точкой**. Для воды она реализуется при давлении  $P_{кр.} = 221,406 \cdot 10^5$  Па и температуре  $T_{кр.} = 647,35$  К.

Для фазовых переходов с участием паровой фазы (испарение, сублимация) уравнение Клаузиуса-Клапейрона применяется в интегральной форме, которая используется для определения одной из важнейших характеристик индивидуальных компонентов – мольной теплоты испарения  $\Delta H_{исп.}^m$  и сублимации  $\Delta H_{субл.}^m$ .

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{ф.н.}}{R} \cdot \frac{1}{T} + const, \quad (6.6)$$

или

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{ф.н.}}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{const}{2.303}. \quad (6.7)$$

Уравнение (1.7) представляет собой прямолинейную обратно пропорциональную зависимость, как показано на рисунке 1.2:

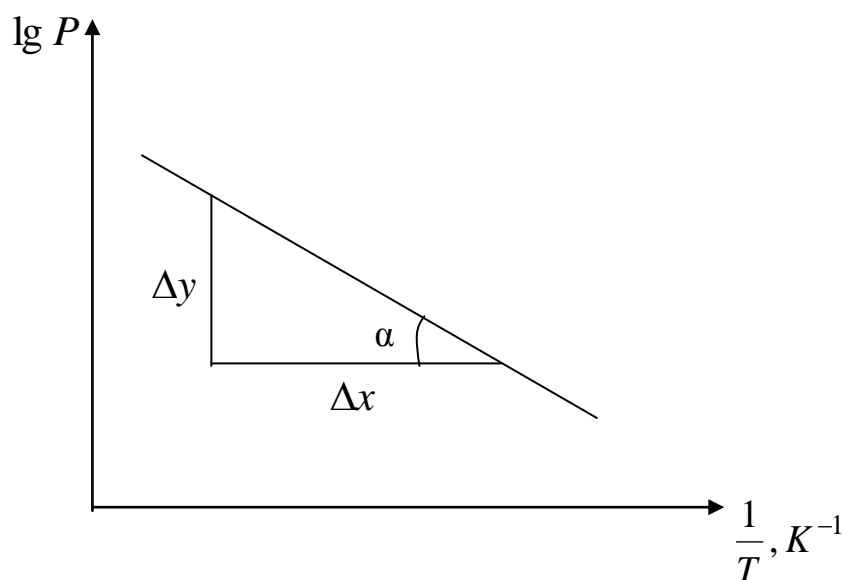


Рисунок 6.2 – Линейная форма уравнения Клаузиуса-Клапейрона

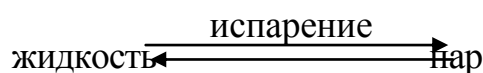
По тангенсу угла наклона  $\alpha$  прямой  $\lg P = -f\left(\frac{1}{T}\right)$  к оси  $OX$  можно по экспериментальным данным определить мольную теплоту фазового перехода:  $\Delta H_{исп.}^m$  либо  $\Delta H_{субл.}^m$  графическим способом:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = -\frac{\Delta H_{ф.п.}^m}{2.303R}, \quad (6.8)$$

следовательно: 
$$\Delta H_{ф.п.}^m = -2.303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}} \right]. \quad (6.9)$$

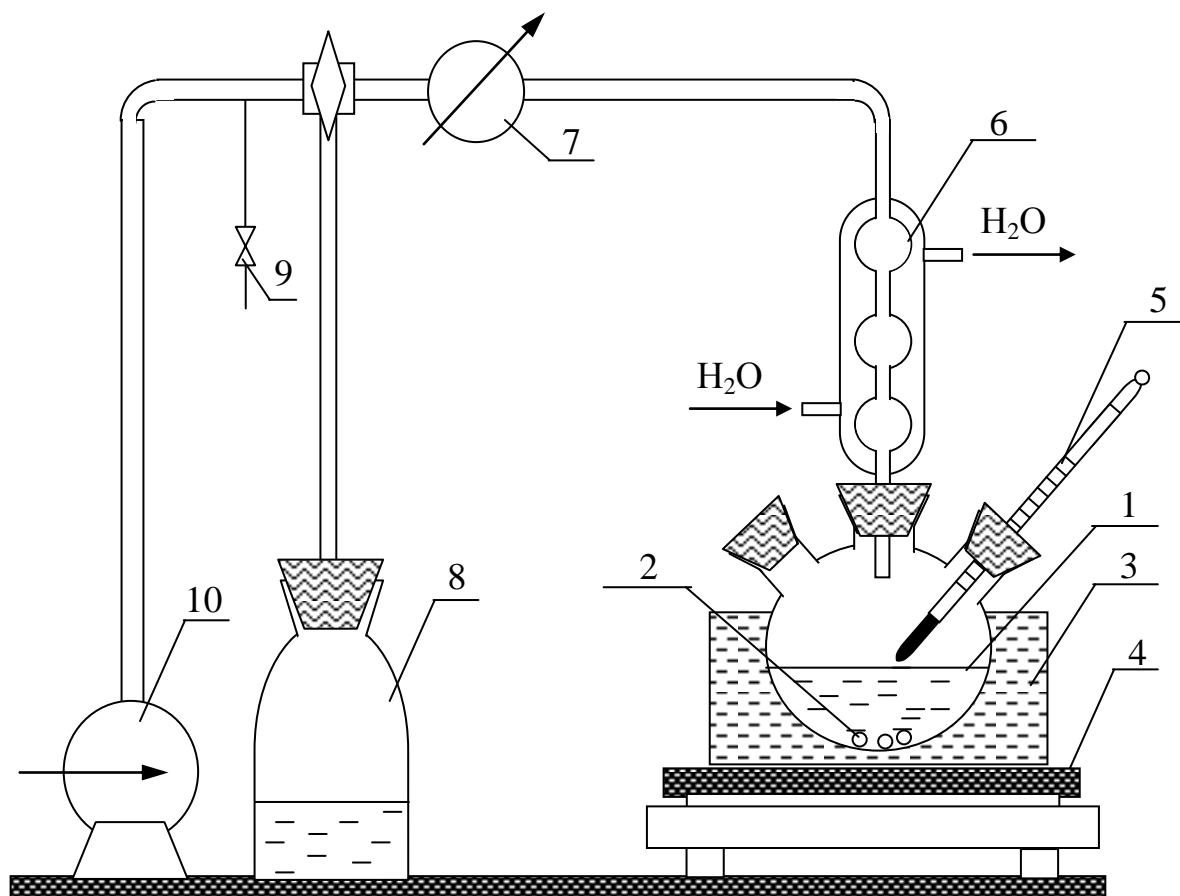
### Экспериментальная часть

Изучение гетерогенных равновесий в однокомпонентных системах проводится на примере фазового перехода в однокомпонентной системе –  $\text{H}_2\text{O}$ :



Для изучения основных закономерностей фазового перехода «испарение» собирается лабораторная установка, схема которой представлена на рисунке 6.3:





1 – колба трехгорлая с исследуемой однокомпонентной системой ( $H_2O$ );  
 2 – центры кипения (бусы); 3 – водяная баня; 4 – электроплитка; 5 – измерительный термометр; 6 – обратный холодильник; 7 – мановакууметр; 8 – буферная емкость; 9 – регулируемый клапан для впуска воздуха в систему; 10 – вакуумный насос с тумблером

Рисунок 6.3 – Схема установки для изучения фазового перехода «испарение»

### Организационная форма занятия

#### Изучение зависимости температуры кипения воды от давления насыщенного пара воды в системе

1 Залить  $70 \text{ см}^3$  дистиллированной воды в трехгорлую колбу 1 (отмеряем цилиндром) с помощью воронки.

2 Поместить в трехгорлую колбу 1 несколько фарфоровых центров кипения (бус) (2–3 шт.).

3 Трехгорлую колбу с 70 см<sup>3</sup> дистиллированной воды погрузить в водяную баню таким образом, чтобы водяная рубашка доходила до боковых ответвлений трехгорлой колбы и полностью закрывала уровень исследуемой водной системы в колбе.

4 Закрывать правое отверстие трехгорлой колбы измерительным термометром с интервалом измерения температур 0÷100 °С.

5 Закрывать центральное отверстие трехгорлой колбы обратным холодильником 6 и медленно, во избежание гидроудара, подать охлаждающую воду из крана в обратный холодильник.

6 Изолировать выступающую над водяной баней верхнюю часть трехгорлой колбы листами асбеста во избежание конденсации водяных паров.

7 Включить обогрев электроплитки при положении тумблера «3».

8 Изолировать исследуемую однокомпонентную систему от внешней среды перекрыванием клапана 9.

9 Включить вакуумный насос и создать пониженное давление в исследуемой однокомпонентной системе до значения  $P_{min} = 0.85$  кгс/см<sup>2</sup> по мановакууметру 7.

10 Дождаться закипания воды в трехгорлой колбе и зафиксировать температуру кипения воды по измерительному термометру 5 при созданном значении давления  $P_{min} = 0.85$  кгс/см<sup>2</sup>. Температура должна оставаться постоянной не менее одной минуты.

11 Результаты измерения  $T_{кип.(H_2O)}$  при созданном в системе значении давления  $P$  занести в таблицу 6.1.

12 Впускать клапаном 9 воздух из окружающей среды в изучаемую систему, добиваясь изменения показания мановакууметра 7 через каждые  $\Delta P = 0.05$  кгс/см<sup>2</sup>.

Таблица 6.1 – Экспериментальные данные для построения диаграммы состояния однокомпонентной системы

Показания мановакуумметра $P_i$		Температура кипения $T_{кип.}(H_2O)$			Атм. давл. по aneroidу.	Давление насыщ. пара воды в колбе		Мольная теплота испарения $\Delta H_{исп.}^m (H_2O)$ Дж/моль
кгс/см <sup>2</sup>	Па	$T, ^\circ C$	$T, K$	$\frac{1}{T}, K^{-1}$	$P_{атм}, Па$	$P_i^{нап} = P_{атм} - P_i$ Па	$\lg P^{нап}$	
0.85								
0.80								
0.75								
0.70								
0.65								
0.60								
0.55								
0.50								
0.45								
0.40								
0.35								
0.30								
0.25								
0.20								

13 При каждом изменении давления  $P_i$  в однокомпонентной системе дожидаться закипания воды в трехгорлой колбе и фиксировать установившуюся температуру кипения  $T_i$  (не изменяющуюся в течение минуты) по измерительному термометру, занося экспериментальные данные в таблицу 6.1.

14 Повторять до достижения давления по мановакууметру  $P_{max} = 0.2$  кгс/см<sup>2</sup> с интервалом  $\Delta P = 0.05$  кгс/см<sup>2</sup>. Экспериментальные значения давления насыщенного пара  $P_i$  в однокомпонентной системе и соответствующие им температуры кипения  $T_{кип.}(H_2O)$  заносить в таблицу 6.1.

15 По окончании работы полностью открыть клапан 9. При этом стрелка мановакуумметра устанавливается на 0.

16 Отключить электродвигатель вакуумного насоса.

17 Выключить электроплитку 4 с водяной баней переключением тумблера из положения «3» в положение «0».

18 Прекратить подачу воды в холодильник 6.

19 Освободить трехгорлую колу 1 из водяной бани 3. После полного её охлаждения вылить воду из колбы.

20 Снять показания давления барометра-анероида и занести его значение в таблицу 6.1.

### **Построение диаграммы состояния однокомпонентной системы – $H_2O$**

1 По экспериментальным данным таблицы 6.1 построить диаграмму состояния однокомпонентной системы –  $H_2O$  в координатах  $T_{к.}(H_2O), K = f(P_{H_2O}^{н.п.}), Па$ . Сравнить с диаграммой состояния  $H_2O$ , представленной на рисунке 6.1.

2 На полученной диаграмме состояния воды указать области гомогенного однофазного и двухфазного гетерогенного состояний изучаемой однокомпонентной системы –  $H_2O$ .

3 Убедиться в применимости уравнения Клаузиуса-Клапейрона (6.3) к фазовому переходу – «испарение» в изучаемой однокомпонентной системе. Сделать вывод.

### **Определение мольной теплоты испарения воды графическим способом**

1 По экспериментальным данным таблицы 6.1 построить прямолинейную графическую зависимость в координатах  $lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$  линейной формы уравнения Клаузиуса-Клапейрона (6.7).

2 Мольную теплоту фазового перехода – «испарение» определить по тангенсу наклона угла  $\alpha$  прямой  $lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$  к оси  $OX$  формулы (6.8) и (6.9).

3 Занести рассчитанное значение мольной теплоты испарения воды  $\Delta H_{исп.}^m(H_2O)$  в таблицу 6.1.

4 Сделать выводы по результатам проведенной работы.

## 6.2 Техника безопасности

1 Перед началом работы убедиться в исправности вакуумного насоса, электроплитки с закрытым нагревательным элементом, а также в правильном подключении охлаждающей воды в обратный холодильник.

2 Убедиться в целостности трехгорлой колбы, т.е. отсутствии трещин, сколов и т.п.

3 Проверить наличие центров кипения (бус) в колбе.

4 Проверить герметичность шлифованных соединений при введении термометра и обратного холодильника в трехгорлую колбу.

5 Осторожно, медленно подавать охлаждающую воду в обратный холодильник во избежание гидроудара.

6 **ВНИМАНИЕ:** Во избежание выхода из строя вакуумного насоса следует выполнять работу быстро, не более 40 минут.

7 **ВНИМАНИЕ:** Разбирать лабораторную установку можно только после полного охлаждения трехгорлой колбы, освобожденной из водяной бани.

8 По окончании эксперимента убедиться в отключении: вакуумного насоса, полном открытии воздушного клапана, прекращении подачи воды в обратный холодильник, отключении электроплитки.

### 6.3 Вопросы для обсуждения

- 1 Гетерогенные равновесия: определение, классификация.
- 2 Основные понятия гетерогенных равновесий: фаза, независимый компонент, вариантность системы.
- 3 Условия реализации равновесия между фазами в гетерогенных системах.
- 4 Правило фаз Гиббса.
- 5 Основное уравнение фазовых равновесий – уравнение Клаузиуса-Клапейрона.
- 6 Дифференциальная форма уравнения Клаузиуса-Клапейрона; ее применение в теории гетерогенных равновесий.
- 7 Интегральная форма уравнения Клаузиуса-Клапейрона; ее применение в теории гетерогенных равновесий.
- 8 Мольная теплота фазового перехода; примеры эндотермический и экзотермических фазовых переходов.
- 9 Графический способ определения мольной теплоты фазовых переходов.
- 10 Диаграмма состояния однокомпонентной гетерогенной системы вода.
- 11 Диаграмма состояния однокомпонентной гетерогенной системы сера.
- 12 Лабораторная установка для изучения гетерогенного равновесия «жидкость ↔ пар» в однокомпонентных системах.
- 13 Экспериментальное изучение зависимости температуры кипения однокомпонентной системы от давления насыщенного пара в системе, т.е.  $T_{кип} = f(P_{нас.н.})$ .
- 14 Экспериментальное построение диаграмм состояния однокомпонентных систем.
- 15 Определение мольной теплоты фазового перехода  $\Delta H_{исп.}^M(H_2O)$  на основе экспериментальных данных.

## 7 ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ «ЖИДКОСТЬ $\Leftrightarrow$ ПАР» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Изложены краткие теоретические основы гетерогенных равновесий «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар» в бинарных системах. Рассмотрены теоретические основы разделения жидких смесей перегонкой в лабораторных и производственных условиях.

В лабораторной работе студенты осваивают метод определения состава равновесных паровой и жидкой фаз, полученных при перегонке бинарной жидкой смеси рефрактометрическим методом. По экспериментальным данным студенты учатся способам построения плоскостных диаграмм состояния бинарных жидких систем.

### 7.1 Изучение гетерогенного равновесия «жидкость $\Leftrightarrow$ пар» в бинарных жидких смесях

**Цель работы**

- 1 Экспериментальное определение состава равновесных паровой и жидкой фаз изучаемой бинарной жидкой смеси.
- 2 Построение диаграмм состояния II типа «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар» бинарной жидкой смеси.

#### Оборудование. Материалы

- 1 Установка для изучения гетерогенного равновесия «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар».
- 2 Измерительный термометр с интервалом температур  $0\div 100$  °С.
- 3 Мерные пипетки емкостью 10, 20 см<sup>3</sup>.
- 4 Штативы с микропробирками – 3 шт.
- 5 Пробирки для приготовления синтетических смесей – 11 шт.
- 6 Колба коническая емкостью 50 см<sup>3</sup> – 1 шт.
- 7 Бензол C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> по ГОСТ 5955-75.
- 8 Толуол C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> по ГОСТ 5789-78.
- 9 Изопропанол C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O по ТУ 6-09-402-75.
- 10 Бутанол-1 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O по ГОСТ 6006-51.
- 11 Гексан C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> по ТУ-2631-003-05807999-98.

12 Ацетон  $C_3H_6O$  по ГОСТ 2768-84.

13 Рефрактометр ИРФ-22.

14 Капилляры для рефрактометрических измерений.

15 Фильтровальная бумага.

### Теоретические основы

Если бинарная жидкая система (раствор) образована двумя летучими, неограниченно растворимыми друг в друге жидкостями  $A$  и  $B$ , то пар, находящийся в равновесии с жидким раствором, также будет содержать оба компонента:  $A$  и  $B$ .

Состав паровой фазы над бинарной жидкой системой можно рассчитать по известному составу жидкой бинарной смеси на основании первого закона Рауля:

**Парциальное давление насыщенного пара каждого компонента над раствором при любой температуре прямо пропорционально концентрации данного компонента в жидком растворе, т.е.**

$$P_i = N_i \cdot P_i^0, \quad (7.1)$$

где  $N_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента смеси в жидком растворе;

$P_i$  – парциальное давление насыщенного пара  $i$ -го компонента в паровой фазе над раствором, Па;

$P_i^0$  – давление насыщенного пара  $i$ -го компонента в паровой фазе над чистым жидким компонентом, Па.

В случае, если между компонентами жидкой смеси  $A$  и  $B$  наблюдаются межмолекулярные взаимодействия, образуются растворы с отклонением от идеального поведения. Состав пара над такими растворами также отклоняется от рассчитанного по закону Рауля.

В реальных бинарных жидких системах наблюдается два вида отклонений от закона Рауля: (+) положительное; (–) отрицательное. Вид отклонения от закона Рауля определяется соотношением сил межмолекулярного взаимодействия компонентов  $A$  и  $B$  в жидкой фазе:



$$f_{A-A}; f_{B-B}; f_{A-B}.$$

Важнейшая особенность гетерогенных равновесий «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар» заключается в том, что:

**паровая и жидкая равновесные фазы в гетерогенной системе имеют различный состав.**

Т.е. соотношение компонентов  $A$  и  $B$  в паровой фазе не равно соотношению этих компонентов в жидкой смеси, а отличается на множитель  $\frac{P_A^{0,пар}}{P_B^{0,пар}}$  согласно уравнению:

$$\left(\frac{N_A}{N_B}\right)^{P-P} \cdot \frac{P_A^{0,пар}}{P_B^{0,пар}} = \left(\frac{N_A}{N_B}\right)^{пар}. \quad (7.2)$$

Различие в составе пара и равновесной с ним жидкой смеси приводит к тому, что на диаграммах состояния «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар» линия жидкости и линия пара отделены и находятся друг от друга тем дальше, чем в большей степени отличаются  $P_A^{0,пар}$  от  $P_B^{0,пар}$  (рисунок 7.1 а).

При изучении гетерогенного равновесия «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар» в бинарных системах используют два вида диаграмм состояния:

**I вид** – в координатах:  $P_{нас.пара} = f(\text{состав раствора})$  при  $T=const$  (рисунок 7.1, 1-я колонка);

**II вид** – в координатах:  $T_{кип.} = f(\text{состав раствора})$  при  $P=const$  (рисунок 7.1, 2-я колонка).

**На диаграммах состояния «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар», как I, так и II вида, можно выделить – две гомогенные однофазные области:**

– **1-я область – жидкость** (на диаграммах I вида реализуется при высоких давлениях пара; на диаграммах II вида – при низких температурах);

– **2-я область – пар** (на диаграммах I вида реализуется при низких давлениях пара; на диаграммах II вида – при высоких температурах).

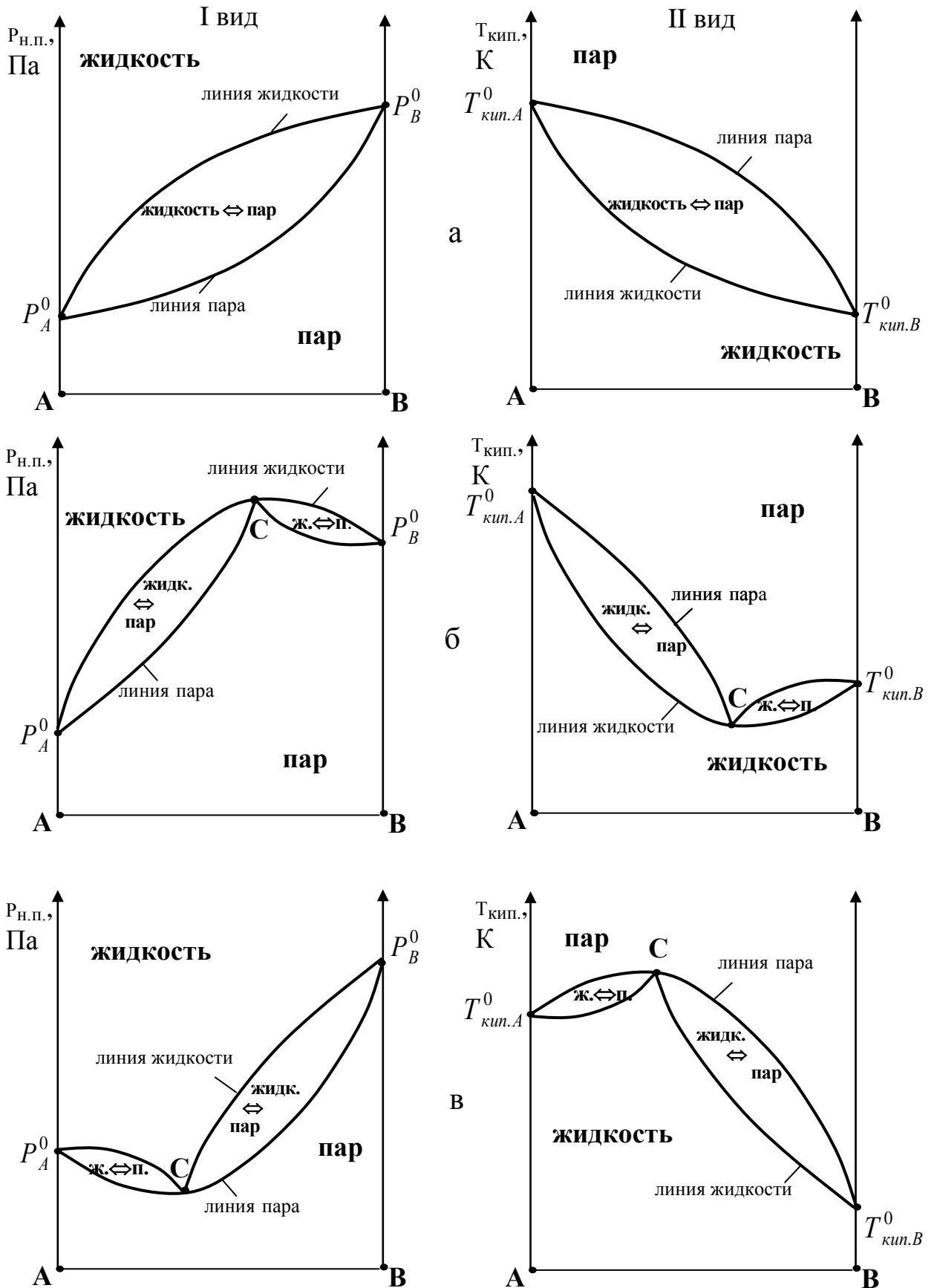


Рисунок 7.1 – Диаграммы состояния бинарных систем I и II типов: а) идеальная жидкая смесь; б) с (+) отклонением; в) с (-) отклонением

– одну гетерогенную двухфазную область, заключенную между линиями жидкости и пара. В каждой точке гетерогенной области в бинарной системе находятся в равновесии жидкость и пар различного состава.

Для того чтобы определить состав равновесных жидкой и паровой фаз, необходимо через точку заданного состава, расположенную в гетерогенной области, например, точку (а), провести конноду (ноду) до пересечения с линиями пара (т. а') и жидкости (т. а''). После чего из полученных точек пересечения опустить перпендикуляры на шкалу составов и считать с нее состав пара (т.а') и равновесной с данным паром жидкой фазы (т.а'') (рисунок 7.2).

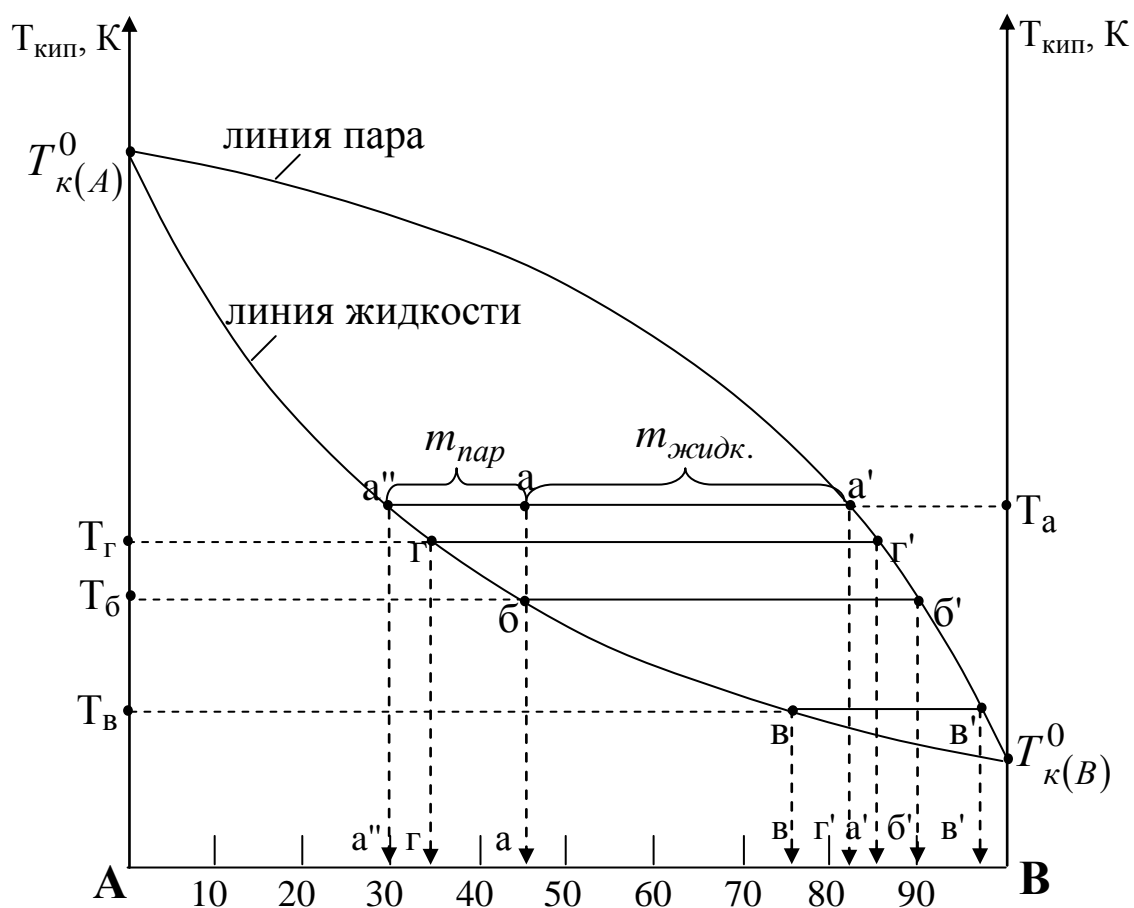


Рисунок 7.2 – Диаграмма состояния бинарной жидкой смеси с неограниченной взаимной растворимостью компонентов

Например, если нагреть исходную двухкомпонентную жидкую смесь состава «а», содержащую  $\omega(B)=45\%$ ,  $\omega(A)=55\%$  до температуры  $T_a$ , то при  $T_a$  в равновесии

будут находиться 2 фазы различного состава: пар состава  $\omega(B)=82\%$ ,  $\omega(A)=18\%$  (т.а') и жидкость состава  $\omega(B)=30\%$ ,  $\omega(A)=70\%$  (т. а").

Различие состава пара и равновесной с ним жидкой смеси в гетерогенной области позволяет проводить разделение летучих компонентов жидких смесей.

Разделение жидких смесей на компоненты, основанное на отличии состава жидкости от равновесного с ней пара, называется **дистилляцией**, теоретической основой которой являются два эмпирических закона Коновалова:

*I закон Коновалова:*

**В бинарной системе «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар» пар обогащен тем компонентом, добавление которого к смеси повышает общее давление пара, т.е. понижает температуру кипения раствора.**

В рассмотренном выше примере разделения бинарной смеси состава «а» при  $T_a$  пар обогащен легколетучим компонентом  $B$  (82%  $B$  в паре больше 30%  $B$  в жидкой фазе) (рисунок 7.2).

*II закон Коновалова:*

**Точки экстремума (максимума или минимума) на кривых давления насыщенного пара (диаграммы I вида) или на кривых температуры кипения (диаграммы II вида) соответствуют растворам, состав жидкости которых одинаков с составом равновесного с ней пара.**

**Точки экстремума (максимума или минимума) на диаграммах состояния, в которых состав пара и жидкости одинаков, называются азеотропными (точки С на рисунке 7.1 б, в).**

**Жидкие смеси, отвечающие составу азеотропных точек, называются азеотропными или нераздельнокипящими.**

Законы Коновалова широко используются в химической технологии при разделении жидких смесей методом дистилляции, который реализуется в промышленности в 3 вариантах: 1 – перегонка в равновесии; 2 – фракционная дистилляция; 3 – ректификация.

**Перегонка в равновесии** заключается в однократном нагревании исход-

ной жидкой разделяемой смеси, испарении ее части с последующей конденсацией отогнанных паров.

**Продуктами** перегонки в равновесии являются:

а) **отогнанный конденсат пара (дистиллят), обогащенный** в соответствии с законами Коновалова **легкокипящим компонентом**;

б) **жидкость в перегонном аппарате (колбе), которая называется «кубовый остаток», обогащенная** в соответствии с законами Коновалова **высококипящим компонентом**.

Например, если разделению на компоненты подвергается исходная смесь «а» (рисунок 7.2), состав которой:  $\omega(B)=45\%$ ,  $\omega(A)=55\%$ . При нагревании эта смесь начинает кипеть при  $T_6$ .

Первые порции образующегося пара имеют состав:  $\omega(B)=90\%$ ,  $\omega(A)=10\%$ , с повышенным содержанием низкокипящего компонента  $B$  (т.б'). Пар отделяют, охлаждают, вследствие чего он конденсируется в конденсированный дистиллят состава т.(б'), обогащенный низкокипящим компонентом  $B$  ( $\omega(B)=90\%$ ).

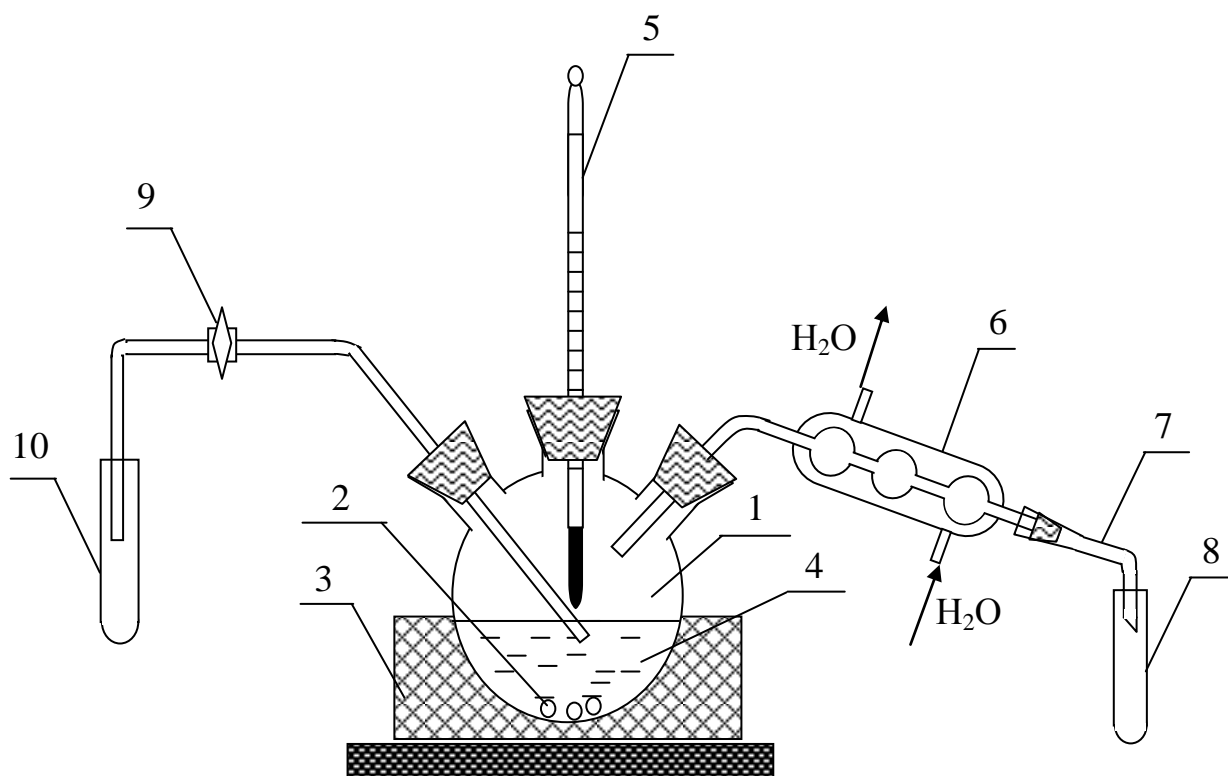
Вторым продуктом перегонки в равновесии смеси состава «а» является «кубовый остаток», обогащенный высококипящим компонентом  $A$ :  $\omega(A) \sim 65-70\%$ .

### Экспериментальная часть

Изучение гетерогенных равновесий в двухкомпонентных системах проводится на бинарных жидких смесях:

- бензол – бутанол-1;
- толуол – изопропанол;
- бензол – ацетон.

Для построения диаграмм состояния «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар» собирается лабораторная установка, схема которой представлена на рисунке 7.3.



1 – колба трехгорлая с исследуемой жидкой смесью; 2 – центры кипения (бусы); 3 – электрический колбонагреватель; 4 – бинарная жидкая смесь; 5 – измерительный термометр; 6 – обратный холодильник; 7 – алонж; 8 – пробирка для отбора проб сконденсированного пара; 9 – двухходовой кран; 10 – пробирка для отбора проб жидкой смеси

Рисунок 7.3 – Схема установки для изучения гетерогенного равновесия «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар»

### Организационная форма занятия

#### Приготовление бинарной жидкой смеси и ее равновесная перегонка

1 Получить у преподавателя задание на приготовление бинарной жидкой смеси: компоненты смеси, ее состав.

2 Приготовить 50см<sup>3</sup> изучаемой жидкой смеси, отмеряя, рассчитанный объем компонентов смеси пипеткой. Тщательно перемешать жидкую смесь.

3 Залить приготовленную бинарную смесь 4 в трехгорлую колбу 1 с несколькими центрами кипения (бусами) 2 на дне и поместить колбу в электрический колбонагреватель 3.

4 Закрывать центральное отверстие трехгорлой колбы 1 измерительным термометром 5 со шлифом таким образом, чтобы ртутный резервуар термометра находился непосредственно над уровнем жидкости.

5 Левое отверстие трехгорлой колбы 1 закрыть стеклянной трубкой для отбора проб жидкой смеси, снабженной двухходовым краном 9. Пробоотборная трубка 9 должна быть погружена своим концом в исследуемую жидкую смесь 4.

6 Правое отверстие трехгорлой колбы присоединить к обратному холодильнику 6 для конденсации паров смеси при перегонке. Подать охлаждающую воду в холодильник 6.

7 Включить колбонагреватель 3 в сеть и начать медленно нагревать бинарную смесь в колбе, контролируя температуру в исследуемой системе по измерительному термометру 5.

8 При появлении первых капель конденсата на выходе из алонжа 7 (зафиксировать температуру начала кипения  $T_{\text{нач.кип.}}$  исследуемой жидкой смеси) начать параллельный отбор проб сконденсированного пара (на выходе из холодильника – алонж 7) и жидкой смеси в колбе (с помощью двухходового крана 9).

9 **Внимание!** Параллельный отбор проб конденсата пара и «кубового остатка» производится через каждые  $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  в пронумерованные микропробирки по  $\sim 0,5\text{ см}^3$ .

10 При каждом параллельном отборе проб «кубового остатка» и конденсата пара фиксируется температура начала отбора  $T_{\text{нач.отб.}}$  и температура окончания отбора  $T_{\text{оконч.отб.}}$  пробы, которые заносятся в таблицу 7.1.

11 Параллельный отбор проб конденсата пара и «кубового остатка» из колбы продолжают до тех пор, пока температура (по измерительному термометру) не достигнет максимального значения. При резком падении температуры (после достижения  $T_{\text{max}}$ ) отбор проб прекращают.

12 По окончании отбора проб жидкой смеси и конденсата пара отключают колбонагреватель 3 и прекращают подачу воды в холодильник 6.

Таблица 7.1 – Экспериментальные данные для построения диаграммы состояния компонентной системы

Состав	Температура кипения		Средняя тем-ра		Показатель преломления		Состав	
	до отбора	после отбора	$\bar{T}, ^\circ\text{C}$	$\bar{T}, \text{K}$	жидкая смесь	пар	жидкости $\varphi(B), \%$	пара $\varphi(B), \%$

### Построение градуировочной характеристики

1 Приготовить 11 синтетических бинарных смесей компонентов *A* и *B* объемом 5см<sup>3</sup> (в пробирках) в соответствии с данными таблицы 7.2, тщательно перемешать их.

Таблица 7.2 – Данные для приготовления синтетических бинарных смесей

Компонент смеси	Объем $V_i, \text{cm}^3$											
	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0	
<i>A</i>	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0	
<i>B</i>	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	
$\varphi_{об.}(B), \%$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
показатель преломления $n_i$	$n_1=$ $n_2=$ $n_3=$ $\bar{n} =$											

2 Измерить показатель преломления каждой смеси из приготовленной серии на рефрактометре ИРФ-22 в соответствии с методикой выполнения рефрактометрических измерений (см. МУ «Рефрактометрические измерения»).

3 **Внимание:** Измерение показателя преломления каждой смеси проводится в трех параллельных измерениях, которые заносятся в таблицу 7.2.

4 Рассчитать среднее значение показателя преломления  $\bar{n}_i$  из трех параллельных измерений для каждой синтетической смеси. Результаты расчета занести в таблицу 7.2.

5 Построить градуировочную характеристику на миллиметровой бумаге в координатах:  $\bar{n}_i = f(\varphi_{об.}(B))$ , как показано на рисунке 7.4.



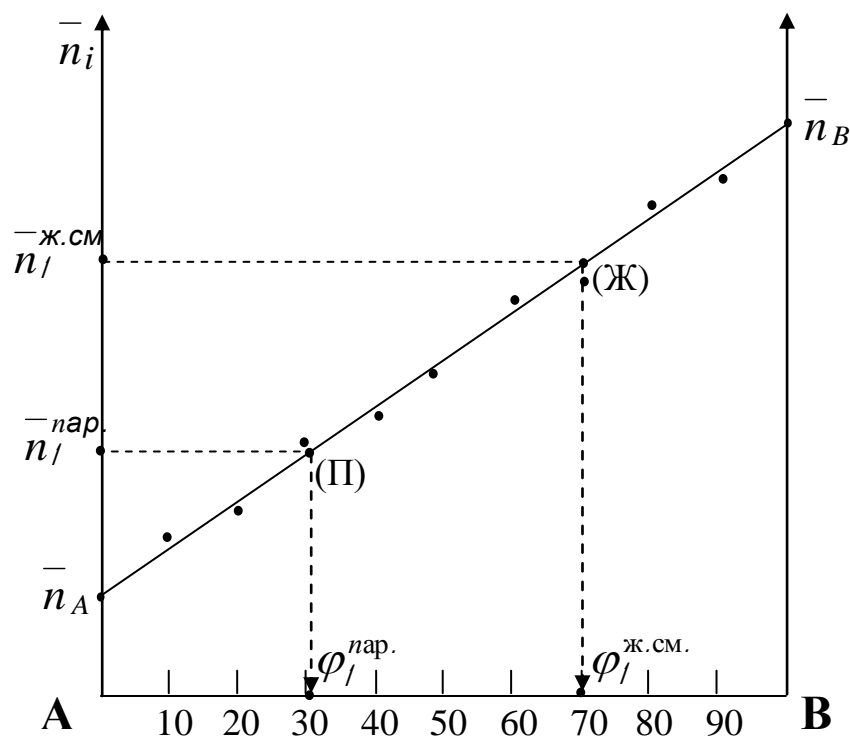


Рисунок 7.4 – Градуировочная характеристика для определения состава равновесных паровой и жидкой фаз

### Определение состава равновесных паровой и жидкой фаз бинарной жидкой смеси

Состав равновесных паровой и жидкой фаз определяется с помощью градуировочной характеристики, построенной по п. 2.2 (рисунок 7.4).

Для чего:

1 Для первой пары проб, отобранных при температуре начала кипения смеси  $T_{н.кип.}$  в пробирках под №1 (пар) и №1 (жидкая смесь) нанести на ось  $OY$  градуировочной характеристики среднее значение показателей преломления конденсата пара  $\bar{n}_1^{пар}$  и жидкой смеси  $\bar{n}_1^{ж.см.}$  (рисунок 7.4).

2 Интерполировать значения  $\bar{n}_1^{пар}$  и  $\bar{n}_1^{ж.см.}$  пунктирными линиями до пересечения с градуировочной характеристикой в точках (П) и (Ж), опустить из указанных точек (П) и (Ж) перпендикуляры на шкалу составов, с которой считать состав жидкой смеси (т.(Ж)) и равновесного с данной жидкостью пара (т.(П)).

3 Занести считанные составы паровой  $\varphi_1^{пар}$  и жидкой фаз  $\varphi_1^{ж.см.}$  из пробирок №1 в таблицу 7.1 в строку, соответствующую средней температуре отбора проб №1.

4 Повторять операции 2 и 3 для всех отобранных пар проб (конденсата пара и жидкой смеси) во всех последующих пробирках: №2, №3...№  $N_i$ .

Считанные с градуировочной характеристики составы равновесных паровой и жидкой фаз заносить в таблицу 7.1 в строку, соответствующую температуре отбора проб  $\overline{T}_i$ .

Построение диаграммы состояния «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар» бинарной жидкой смеси

1 На листе миллиметровой бумаги подготовить диаграмму состояния бинарной жидкой смеси в координатах:  $\overline{T}_{кип.}, K = f(\text{состав смеси}, \varphi_B, \%)$ , как показано на рисунке 7.5.

2 Нанести на ось ординат  $T_{к, К}$  диаграммы состояния средние значения температур отбора каждой пары проб  $\overline{T}_{кип.}$  и соответствующие им значения составов паровой  $\varphi_1^{пар}$  и жидкой  $\varphi_1^{ж.см.}$  фаз различными графическими изображениями.

3 Соединить сплошной линией точки, соответствующие составу пара всех отобранных при перегонке проб сконденсированного пара – «**линия пара**».

4 Соединить сплошной линией точки, соответствующие составу жидкой смеси всех отобранных при разгонке проб «кубового остатка»– «**линия жидкости**».

5 Нанести справочные значения температур кипения компонентов смеси:  $T_{к(A)}^0, К$  и  $T_{к(B)}^0, К$  на соответствующие оси ординат. Соединить  $T_{к(A)}^0$  и  $T_{к(B)}^0$  с последними (min и max) экспериментальными точками состава пара и жидкой смеси пунктирными линиями.

6 Обозначить на экспериментальной диаграмме «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар» гомогенные и гетерогенные области состояния бинарной системы; фазовые переходы на соответствующих им характеристических линиях.

7 Определить тип диаграммы состояния «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар».

8 Рассчитать вариантность системы в заданных преподавателем точках состояния системы на экспериментальной диаграмме состояния.

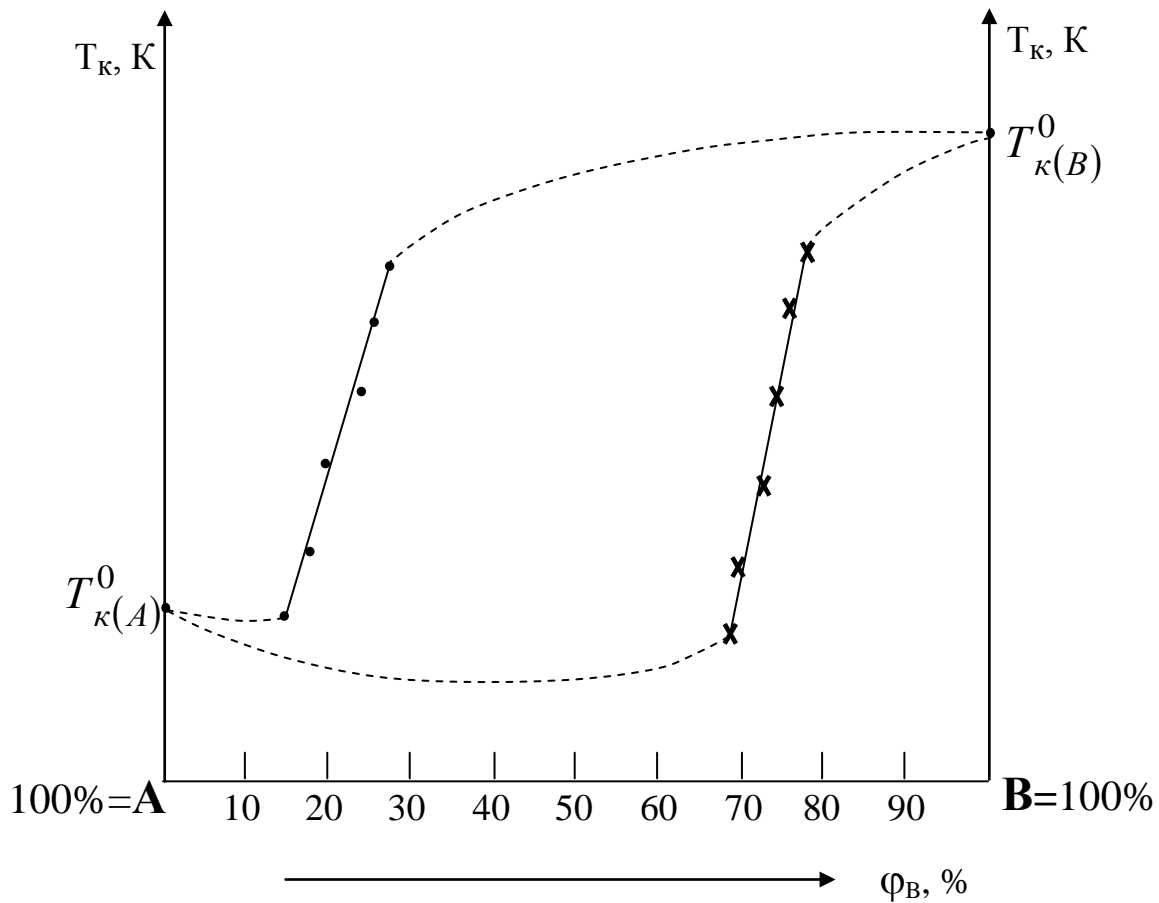


Рисунок 7.5 – Экспериментальная диаграмма состояния бинарной жидкой смеси

## 7.2 Техника безопасности

- 1 Перед началом работы убедиться в исправности электроколбонагревателя с закрытым нагревательным элементом, а также в правильном подключении охлаждающей воды в обратный холодильник.
- 2 Проверить целостность трехгорлой колбы, т.е. отсутствие трещин, сколов и т.п.
- 3 Проверить наличие центров кипения (бус) в колбе.
- 4 Проверить герметичность шлифованных соединений при введении термометра и обратного холодильника в трехгорлую колбу.
- 5 Осторожно, медленно подавать охлаждающую воду в обратный холодильник во избежание гидроудара.
- 6 **ВНИМАНИЕ:** Перегонку бинарной жидкой смеси двух органических жидкостей проводить в вытяжном шкафу.
- 7 **ВНИМАНИЕ:** Разбирать лабораторную установку можно только после полного охлаждения трехгорлой колбы, освобожденной из колбонагревателя.
- 8 Кубовый остаток после перегонки, а также смеси органических жидкостей после рефрактометрических измерений выливать в органический слив в вытяжном шкафу
- 9 По окончании эксперимента убедиться в прекращении подачи воды в обратный холодильник, отключении электроколбонагревателя.

### 7.3 Вопросы для обсуждения

- 1 Гетерогенные равновесия «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар»: определение, основные особенности.
- 2 Давление насыщенного пара над идеальным раствором. 1-й закон Рауля.
- 3 Закон Рауля для растворов электролитов. Изотонический коэффициент Вант-Гоффа.
- 4 Расчет состава пара над идеальной бинарной смесью по закону Рауля.
- 5 Состав пара над реальными бинарными жидкими смесями.
- 6 Растворы с положительным и отрицательным отклонениями от закона Рауля.
- 7 Диаграммы состояния бинарной гетерогенной системы «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар».
- 8 Диаграммы состояния системы «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар» 1-го и 2-го типа.
- 9 Правило рычага в гетерогенных системах «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар».
- 10 Разделение жидких смесей перегонкой.
- 11 Законы Коновалова.
- 12 Азеотропные смеси: характеристика, методы разделения азеотропных смесей.
- 13 Перегонка в равновесии.
- 14 Фракционная дистилляция.
- 15 Ректификация.
- 16 Лабораторная установка для изучения гетерогенного равновесия «жидкость  $\Leftrightarrow$  пар» в двухкомпонентных системах.
- 17 Экспериментальное определение состава равновесных паровой и жидкой фаз в бинарной жидкой смеси.
- 18 Экспериментальное построение диаграмм состояния двухкомпонентных систем.

## 8 ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ «ЖИДКОСТЬ $\leftrightarrow$ ТВЕРДОЕ» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Изложены краткие теоретические основы гетерогенных равновесий «жидкость  $\leftrightarrow$  твёрдое» в бинарных системах. Рассмотрены теоретические основы термического анализа, изучающего зависимость температур плавления или кристаллизации изучаемой системы от её состава, широко используемый при теоретических исследованиях и для решения практических задач.

В лабораторной работе студенты осваивают визуальный метод и метод построения кривых охлаждения, для последующего определения температур фазовых переходов. По экспериментальным данным студенты учатся способам построения диаграммы плавкости бинарной системы.

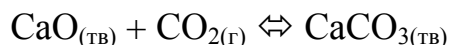
- Цель работы**
- 1 Экспериментальное определение температуры кристаллизации смесей различного состава изучаемой бинарной системы.
  - 2 Построение диаграммы плавкости бинарной системы.

### 8.1 Теоретические основы

#### *Гетерогенные системы*

Гетерогенными системами называются системы, в которых однородные части отделены друг от друга поверхностью раздела. Примерами таких систем являются, например, вода – лед, жидкость – пар. При рассмотрении гетерогенных систем пользуются понятиями: число фаз  $\Phi$ , число компонентов  $K$ , число степеней свободы  $S$ . **Фазой** называется однородная во всех точках по химическому составу и физическим свойствам часть системы, отделенная от других гомогенных частей системы поверхностью раздела. Наличие поверхности раздела является необходимым, но недостаточным признаком фазы. **Числом независимых компонентов в системе** называется наименьшее число индивидуальных веществ, при помощи которых можно определить состав каждой фазы в отдельности. В химической системе

понятия «вещество» и «компонент» не идентичны. Если между компонентами протекают химические реакции, тогда число компонентов сокращается на число протекающих реакций. Иначе говоря, число компонентов химической системы равно числу веществ, содержащихся в системе, за вычетом числа реакций, идущих между ними. Так, например, система



характеризуется любыми двумя компонентами из трёх. **Числом степеней свободы системы** называется число термодинамических параметров (температура, давление и концентрация), определяющих ее состояние, которое можно произвольно менять в определенных пределах без изменения числа фаз.

### ***Правило фаз***

Общим законом для описания гетерогенных систем, находящихся в состоянии равновесия, является закон равновесия фаз (правило фаз Гиббса). Правило фаз Гиббса устанавливает математическую зависимость между числом степеней свободы  $S$ , числом компонентов  $K$  и числом фаз  $\Phi$  в данной равновесной системе:

$$S = K - \Phi + 2. \quad (8.1)$$

Число 2 указывает на возможность изменения в системе двух параметров – температуры и давления. Для конденсированных систем, у которых давление пара постоянное, уравнение (1) принимает вид:

$$S = K - \Phi + 1. \quad (8.2)$$

Правило фаз широко используется в методах физико-химического анализа, который устанавливает зависимость между изучаемым физическим свойством и составом системы.

### ***Термический анализ***

Раздел физико-химического анализа, изучающий зависимость температуры кристаллизации или плавления исследуемой системы от её состава, называется термическим анализом. Физико-химический метод исследования впервые был предложен М.В. Ломоносовым. Большой вклад в развитие физико-химического

анализа внёс выдающийся русский учёный Н.С. Курнаков – основоположник современного физико-химического анализа как самостоятельной науки. Физико-химический анализ широко используется при теоретических исследованиях и в промышленности для решения практических задач. Результаты термического анализа оформляются в виде диаграмм плавкости, которые отражают в системе координат состав – температура процесс кристаллизации бинарной системы А – В. По диаграммам можно судить о наличии тех или других фаз, их числе, температуре кристаллизации смеси определённого состава и т. д. Существует две основные методики термического анализа: 1) метод построения кривых время – температура, применяемый как для прозрачных, так и для непрозрачных систем; 2) визуально-политермический метод, применяемый для солевых прозрачных систем. Метод построения кривых время – температура является универсальным и может использоваться при любых температурах. В этом методе используется то положение, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура расплава реагирующих веществ падает с постоянной скоростью. Появление кристаллов в расплаве и переход одной кристаллической модификации в другую сопровождается выделением теплоты, вследствие чего падение температуры замедляется. Таким образом, всякий излом на кривой охлаждения указывает на начало некоторого превращения. По визуально-политермическому методу производят медленное охлаждение прозрачного расплава известной концентрации и отмечают температуру, при которой появляются первые заметные на глаз кристаллы, а при нагревании отмечают температуру, при которой исчезают кристаллы. По данным серии опытов с различными концентрациями строят диаграммы плавкости, показывающие зависимость температуры начала кристаллизации от состава расплава.

### *Диаграмма состояния*

Графическое выражение зависимости между значениями переменных – температура, давление, концентрация, – определяющих состояние системы, называется диаграммой состояния.



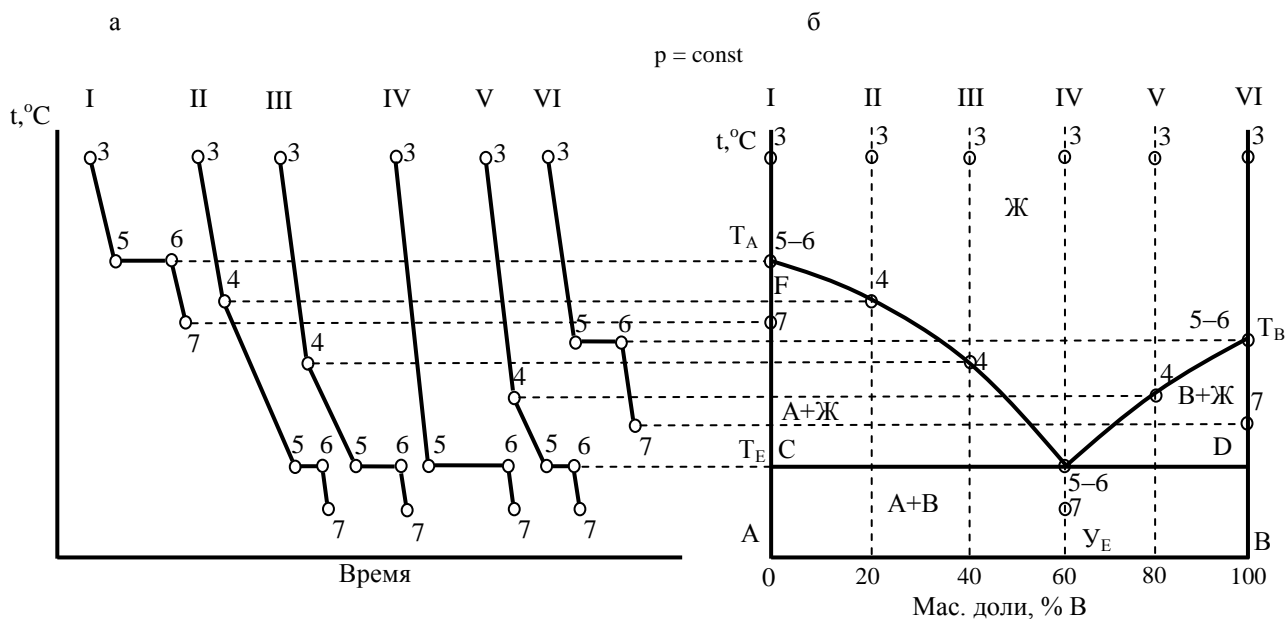


Рисунок 8.1 – Построение по кривым охлаждения диаграмм плавкости бинарной системы

На рисунке 8.1 показан способ построения диаграммы состояния (диаграммы плавкости) при помощи термического анализа. На рисунке 8.1 а, представлены кривые охлаждения расплавов различного состава, на основе которых строится диаграмма состояния (рисунок 8.1 б).

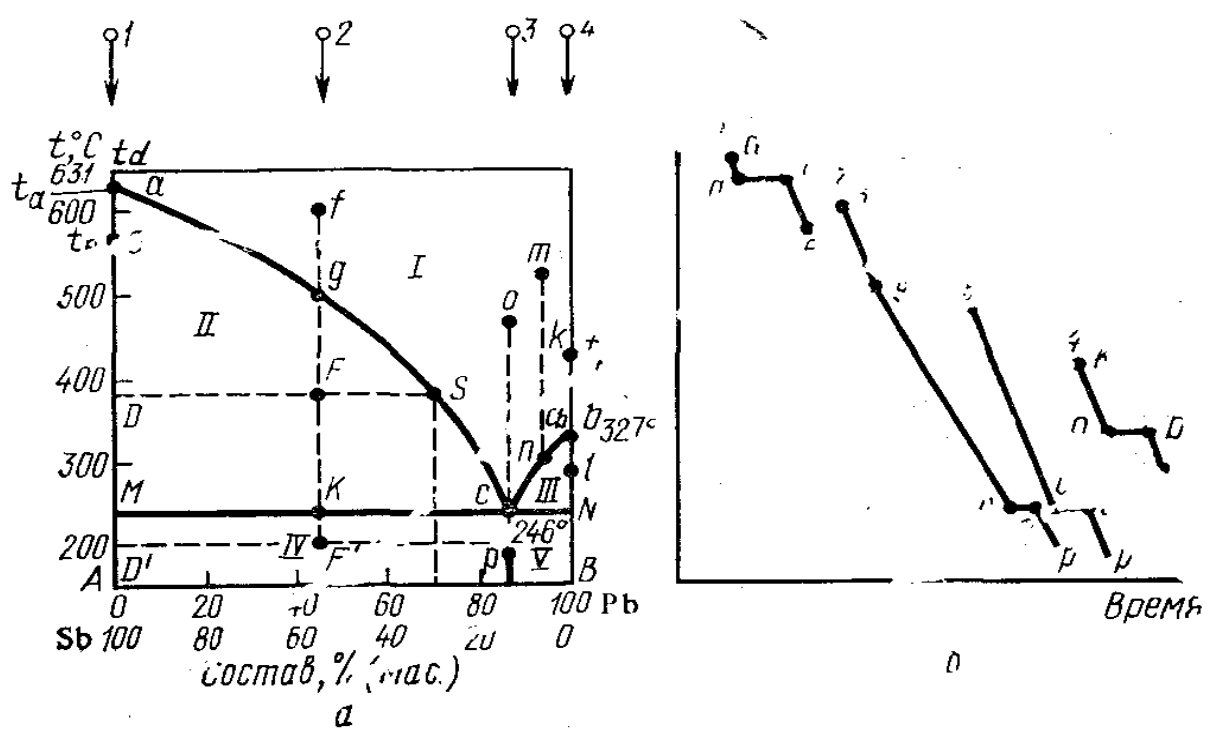
Чтобы иметь представление о термическом анализе, рассмотрим типичные диаграммы плавкости бинарных сплавов, которые построены на основе кривых охлаждения.

***Система, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях***

На рисунке 8.2, а представлена диаграмма состояния Sb – Pb. По оси абсцисс отложен состав расплава этих веществ.

Точка А соответствует 100% Sb, точка В – 100% Pb. Точки а и b отвечают температурам кристаллизации и плавления чистых сурьмы и свинца. Если чистую сурьму нагреть выше температуры её плавления (точка  $t_d$ ), а затем дать ей самостоятельно охлаждаться, наблюдая за показаниями термометра через определённые промежутки времени, то при равномерном охлаждении изменение температуры во времени на участке  $ad$  будет прямолинейным (рисунок 8.2).

Когда температура упадет до точки кристаллизации сурьмы (точка *a*), начнется процесс кристаллизации с выделением теплоты, которая компенсирует потери теплоты в окружающую среду, и процесс кристаллизации протекает при постоянной температуре. После затвердевания происходит дальнейшее охлаждение кристаллической фазы. Рассмотрим процесс кристаллизации чистого металла Sb с точки зрения правила фаз. На участке *ad* при охлаждении одной жидкой фазы число степеней свободы  $C = K - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$ . Это означает возможность произвольного изменения температуры при сохранении одной фазы. В точке *a* начинается кристаллизация, и теперь при наличии двух фаз число степеней свободы  $C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$ , т. е. система невариантна – температура должна быть постоянной, пока имеется две фазы (участок *aa* на рисунке 8.2, б).



*a* – диаграмма состояния; I – область жидкого расплава обоих веществ; II – кристаллы Sb + жидкий расплав обоих веществ; III – кристаллы Pb + жидкий расплав обоих веществ; IV – твердый эвтектический состав с избытком кристаллов Sb; V – твердый эвтектический состав с избытком кристаллов Pb;

*b* – кривые охлаждения чистых компонентов и их смесей

Рисунок 8.2 – Диаграмма состояния бинарной системы Pb–Sb

Когда кристаллизация завершится, исчезнет жидкая фаза и снова появится одна степень свободы ( $C = 1 - 1 + 1 = 1$ ). На участке  $ae$  происходит дальнейшее охлаждение кристаллов сурьмы. При добавлении к сурьме свинца температура кристаллизации сурьмы из расплава в соответствии с законом Рауля будет понижаться. Если нагреть сплав, например, содержащий 50% Sb и 50% Pb, выше температуры его плавления (например, до точки  $f$ , рисунок 2, а), а затем начать охлаждать, то участок  $fg$  будет характеризовать охлаждение жидкого расплава бинарной системы. Число степеней свободы на этом участке  $C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$ , т.е. можно произвольно менять два параметра – температуру и состав, сохраняя существование одной жидкой фазы. Область  $I$ , ограниченная двумя ординатами и линиями  $ac$  и  $cb$ , называемыми линиями ликвидуса (от лат. liquidus – жидкий), обладает двумя степенями свободы. Точка  $g$  на линии ликвидуса соответствует предельному охлаждению расплава. Малейшее понижение температуры вызовет появление кристаллов сурьмы и обогащение расплава свинцом. При дальнейшем охлаждении фигуративная точка системы  $g$  перемещается вниз по температурной вертикали до точки  $F$  и начинается поли-термическая кристаллизация сурьмы, сопровождающаяся изменением состава расплава. На диаграмме кроме фигуративной точки системы появляются фигуративные точки жидкой  $S$  и твёрдой  $D$  фаз. Первая изображает состав расплава, концентрация которого меняется по кривой  $gS$ , фигуративная точка твёрдой фазы – по вертикали  $DA$ , отвечающей 100% сурьмы. Для количественных графо-аналитических расчётов по диаграмме важно, что фигуративные точки системы и её составных частей расположены на одной температурной горизонтали  $DS$ , называемой **коннодой**. Из диаграммы видно, что процесс кристаллизации сурьмы из расплава отличается от кристаллизации чистой сурьмы тем, что происходит при непрерывном изменении температуры и состава расплава. Число фаз здесь равно двум (расплав и кристаллы сурьмы), поэтому  $C = 2 - 2 + 1 = 1$  и произвольно можно менять только один параметр: температуру или состав. Аналогично протекают процессы в случае кристаллизации чистого свинца и кристаллизации его из расплавов, содержащих добавки сурьмы (кривая  $nC$ ). В

точке *C* пересечения кривых кристаллизации сурьмы и свинца, называемой **эвтектической**, происходит одновременная кристаллизация сурьмы и свинца. Состав, отвечающий точке *C*, называется эвтектическим или просто эвтектикой. Эвтектическая температура – самая низкая температура кристаллизации расплава. В эвтектической точке одновременно существуют три фазы: расплав, кристаллы сурьмы и свинца. Число степеней свободы здесь  $C = K - \Phi + 1 = 2 + 1 - 3 = 0$ . Система невариантна. Это значит, что пока существуют три фазы, ни температура, ни состав не могут быть произвольно изменены, т.е. кристаллизация расплава эвтектического состава происходит при постоянной температуре и постоянном составе. Итак, всё поле диаграммы состояния *Sb – Pb* имеет пять областей:

область I – содержит расплав двух металлов;

область II – кристаллы сурьмы и расплав;

область III – кристаллы свинца и расплав двух металлов;

область IV – эвтектику и сурьму;

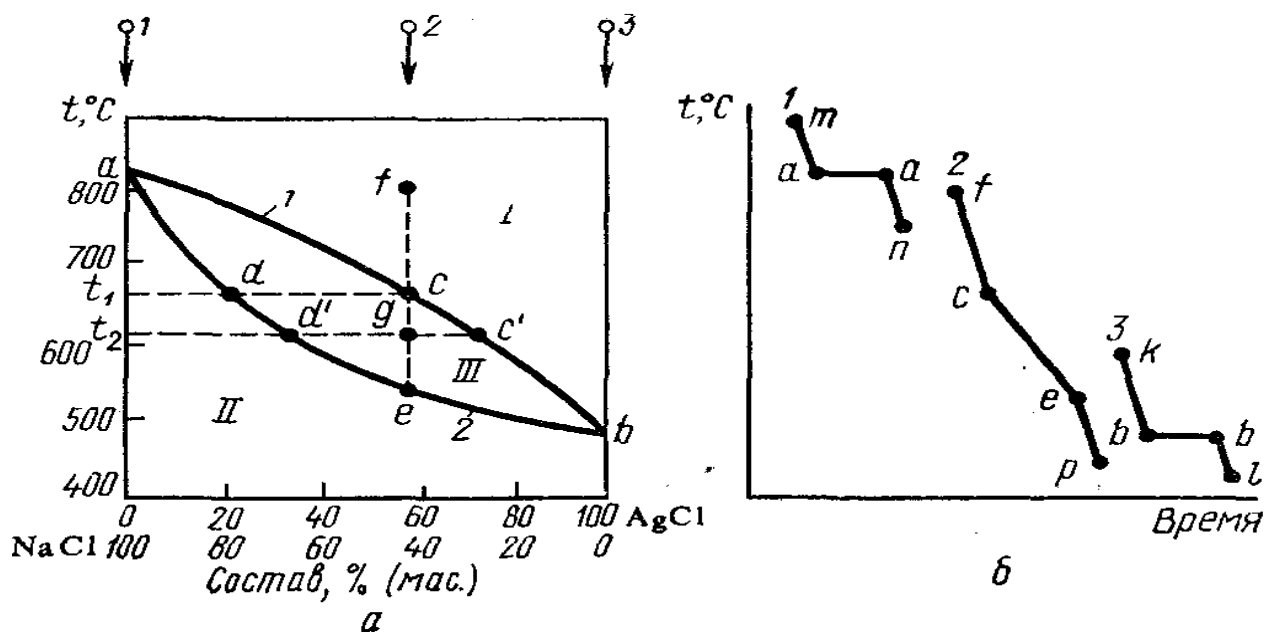
область V – эвтектику и свинец.

Области IV и V отделены от других областей прямой линией *MN*, соответствующей окончанию затвердевания и называемой линией солидуса (от лат. *solidus* – твёрдый).

### ***Построение диаграммы состояния***

#### ***Получение кривых охлаждения***

Диаграммы состояния строят по экспериментальным кривым охлаждения или нагревания, показывающим изменение во времени температуры расплавленных чистых веществ и смесей различного состава. Для получения кривых охлаждения чистое вещество или смесь нагревают несколько выше температуры плавления и затем охлаждают, записывая изменение температуры через определенные промежутки времени. Полученные данные наносят на график, где на оси абсцисс откладывают время, а на оси ординат – температуру. Изломы на кривых охлаждения свидетельствуют об изменении числа фаз в системе.



*a* – диаграмма состояния; *б* – кривые охлаждения; I – жидкий расплав обоих веществ; 1 – кривая кристаллизации (линия ликвидуса); 2 – кривая плавления (линия солидуса); II – твердый раствор

Рисунок 8.3 – Диаграмма плавкости системы AgCl–NaCl

На кривых охлаждения 1 и 3 (рисунок 8.3, б) индивидуальных веществ участки *ma* и *kb* характеризуют охлаждение жидкой фазы, участки *aa* и *bb* – кристаллизацию, участки *an* и *bl* – твердую фазу. Кривая 2, полученная для смесей различных составов, даёт точки для построения линий ликвидуса и солидуса и эвтектической точки. Кривая 2 (см. рисунок 8.3, б) построена для охлаждения смеси, исходный состав которой отвечает точке *f* (см рисунок 8.3, а). Для получения кривой охлаждения смесь или чистое вещество помещают в тигель из огнеупорного материала или в пробирку в зависимости от температуры плавления и расплавляют в муфельной печи или в бане с соответствующим теплоносителем (вода, масло). Тигель с расплавом переносят в термостат (тигель большего размера), чтобы охлаждение было не слишком быстрым, и погружают в расплав термопару. При исследовании легкоплавких систем термопару заменяют термометром, а тигель – более широкой пробиркой, играющей роль воздушной бани. В избежание переохлаждения следует перемешивать жидкий состав до появления первых кристаллов. Если перемешивать расплав во время кристаллизации, то термометр

может оказаться в воздушном мешке, что приведет к неверным показаниям.

Термопара и термометр должны быть укреплены таким образом, чтобы они не касались стенок и дна посуды (тигель, пробирка). Тигель покрывают асбестом и приступают к записи показаний милливольтметра через каждый 30 секунд. На основе экспериментальных данных строят кривые охлаждения и по ним – диаграмму состояния изучаемой системы в координатах температура – время.

### ***Вычерчивание диаграмм***

Кривые охлаждения чистых веществ и смесей заданного состава строят на миллиметровой бумаге, откладывая на оси ординат милливольты, а на оси абсцисс – время. Можно рекомендовать следующий масштаб: 1мВ – 1 см; 30 секунд – 1 мм. Кривые надо располагать так, чтобы они не пересекались. Градуировочную прямую удобно нанести на этот же график, взяв на оси абсцисс второй масштаб температур 1 – 2 °С – 1 мм. Для построения градуировочной кривой используют показания милливольтметра при кристаллизации чистых веществ и известные из таблиц температуры их кристаллизации. Соединяя полученные точки на графике прямой линией, переходят от показаний прибора в милливольтках к истинному значению температуры. При этом следует переводить в температуры не все показания прибора, а лишь показания, соответствующие точкам перегиба и горизонтальным участкам на кривых охлаждения. Найдя на градуировочной прямой температуры характерных точек, сводят их в таблицу и на основании этих данных строят диаграмму состояния исследуемой системы в координатах температура – состав.

## 8.2 Построение диаграммы плавкости бинарной системы дифениламин - нафталин

- Цель работы**
- 1 Экспериментальное определение температуры кристаллизации смесей различного состава изучаемой бинарной системы.
  - 2 Построение диаграммы плавкости бинарной системы.
- Задание**
- 1 Построить кривые охлаждения по опытным данным для чистых веществ и их смесей различного состава.
  - 2 Построить диаграмму плавкости системы дифениламин – нафталин.
  - 3 Определить температуру и состав эвтектики.
  - 4 Проанализировать диаграмму с точки зрения правила фаз.

### Оборудование. Материалы

1. Семь пробирок (диаметр 2,5 – 3 см), в которые вставлены латунные мешалки и термометры со шкалой на 100°C.
2. Штатив для пробок.
3. Большая пробирка для использования, в качестве воздушной бани.
4. Секундомер.
5. Стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup>.
6. Плитка или горелка.
7. Асбестовая сетка.
8. Аналитические весы.
9. Нафталин.
10. Дифениламин.

### Проведение эксперимента

1. В семь пронумерованных пробирок поместить по 8 г смеси состава (таблица 8.1).

Таблица 8.1. – Составы исходных смесей для построения кривых охлаждения

Компоненты смеси, г (ω, %)	Номер пробирки						
	1	2	3	4	5	6	7
дифениламин	8(100)	7,2(90)	6,4(80)	4(50)	3,2(40)	2,4(30)	0(0)
нафталин	0(0)	0,8(10)	1,6(20)	4(50)	4,8(60)	5,6(70)	8(100)

2. Пробирки закройте пробками со вставленными в них термометрами на 100 °С и проволочными мешалками. Подготовленные пробирки поставьте в штатив.

3. Поочередно пробирки опускайте в водяную баню (стакан на 500 см<sup>3</sup>), нагретую на 15 – 20 °С выше температуры плавления нафталина (80 °С). Когда содержимое пробирки расплавится и перегреется, пробирку извлеките из бани, вытерев насухо и установите ее в более широкую пробирку (воздушная баня).

4. Каждые 30 секунд отмечать температуру, непрерывно перемешивая смесь до появления первых кристаллов. При появлении первых кристаллов перемешивание прекратить, продолжая отмечать температуру.

5. Для индивидуальных веществ и смесей эвтектического состава наблюдение прекратить после температурной остановки, сделав еще после этого 3 – 4 отсчета. На кривых охлаждения смесей наблюдаются температурные задержки при выпадении первых кристаллов и кристаллизации всей системы.

6. В случае смеси опыт прекращают после того, как установится плавное понижение температуры вслед за кристаллизацией эвтектики, сделав еще 3 – 4 контрольных отсчета после полной кристаллизации эвтектики. Если эвтектическая температура близка к комнатной, то для получения более четких результатов пробирки рекомендуется опускать в холодную воду или в тающий лёд.

7. Опытные данные заносить в таблицу по форме:

Таблица 8.2 – Результаты хода анализа

Время	Температура смеси, °С						
	1	2	3	4	5	6	7



## Обработка экспериментальных данных

1. По экспериментальным данным (таблица 8.2) строят на миллиметровой бумаге графики охлаждения смесей и, определив на них изломы (остановки), находят температуру начала и конца кристаллизации смеси. Данные заносят в таблицу 8.3 по форме:

Таблица 8.3 – Результаты анализа, полученные графически

Состав смеси ( $\omega$ , %)		Температура кристаллизации, °С	
Дифениламин	Нафталин	Начало	Конец

2. По полученным данным строят диаграмму плавкости системы дифениламин-нафталин. Методику вычерчивания диаграммы см. в приложении.

3. По диаграмме определяют эвтектическую температуру и эвтектический состав и проводят анализ всех областей диаграммы, используя правило фаз.

4. Используя полученную диаграмму, определить состояние системы состава 36% дифениламина; 64% нафталина при 50 °С и указать число фаз при этой температуре.

5. Сколько выкристаллизовалось нафталина?

6. Сколько граммов дифениламина надо добавить к 90 г нафталина, чтобы снизить температуру его плавления на 10 °С?

### 8.3 Вопросы для обсуждения

- 1 Основы физико-химического анализа Н.С. Курнакова.
- 2 Принцип непрерывности и принцип соответствия.
- 3 Анализ правила фаз Гиббса для двухкомпонентной системы.
- 4 Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных гетерогенных систем.
- 5 Системы, не образующие химических соединений (эвтектика).
- 6 Системы, образующие химические соединения, плавящиеся конгруэнтно (без разложения).
- 7 Системы, образующие химические соединения, плавящиеся инконгруэнтно (с разложением).
- 8 Системы с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах.
- 9 Правило соединительной прямой и правило рычага.

## 9 КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изложены краткие теоретические основы химической кинетики, основные кинетические уравнения химических реакций различных порядков, методы определения порядка химической реакции. Приведены особенности реакций протекающих с использованием катализатора, как гомогенного, так и гетерогенного. В лабораторных работах студенты осваивают экспериментальный метод определения порядка химической реакции, определение константы скорости реакции, периода полураспада веществ и расчета энергии активации химической реакции.

- Цель:**
1. Ознакомление с основными понятиями и положениями химической кинетики.
  2. Экспериментальное исследование скорости реакций и расчёт константы скорости и энергии активации этих реакций.
  3. Определение порядка реакции по экспериментальным значениям расходования концентраций.

### 9.1 Теоретические основы

#### *Химическая кинетика. Скорость химической реакции*

Кинетика химической реакции - учение о скоростях химических процессов, о механизмах протекания этих процессов.

Кинетику химических реакций рассматривают как два основных раздела:

а) формально-математическое описание скорости реакции без учёта механизма реакции (формальная кинетика);

б) учение о механизме химического воздействия.

Основной величиной в химической кинетике является скорость реакции.

Скорость реакции – изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Кинетика химической реакции рассматривает влияние различных факторов (температуры, давления, концентрации реагирующих веществ, катализато-

ров и т.д.) на скорость протекания химической реакции.

Для характеристики скорости химической реакции пользуются понятиями:

– средняя скорость химической реакции – изменение концентрации реагирующих веществ за определённый конечный промежуток времени.

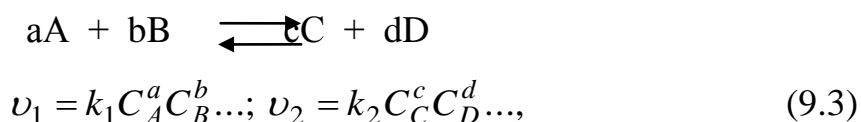
$$\bar{v} = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (9.1)$$

– истинная скорость химической реакции (мгновенная) – изменение концентрации реагирующего вещества бесконечно малый промежуток времени.

$$v_{ист} = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (9.2)$$

знак «минус» означает, что с течением времени концентрация начальных веществ убывает, знак «плюс» – с течением времени концентрация продукции реакции возрастает.

Основной закон химической кинетики – закон действия масс: *скорость химической реакции (v) прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов*



где  $k_1, k_2$  – константы скоростей прямой и обратной реакций.

Коэффициент пропорциональности  $k$  для каждой данной реакции при постоянной температуре является величиной постоянной и называется константой скорости реакции. Он численно равен скорости реакции в условиях, когда концентрации каждого из исходных веществ равны единице (физический смысл)  $v = k$ , когда  $C_A = C_B = 1$ .

Закон действия масс справедлив лишь для простейших реакций.

Показатель степени над концентрациями реагирующих веществ в выражении закона действия масс называется частным порядком данной химической реакции по данному веществу. Алгебраическая сумма показателей степени прямой и обратной реакцией называется общим порядком химической реакции:

$$n_{\text{общ}} = (c + d) - (a + b).$$

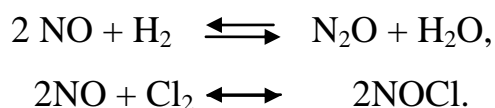
Молекулярность химической реакции – число молекул одновременно участвующих в акте химического взаимодействия. По этому признаку реакции делятся на одно-, двух-, трех молекулярные.

К молекулярным реакциям типа  $A \rightarrow C$  относятся некоторые реакции разложения молекул и реакции изомеризации.

К бимолекулярным реакциям типа  $A + B \rightarrow C$ , или  $2A \rightarrow C$  относятся такие, в которых происходит взаимодействие двух молекул различного или одинакового вида



К трехмолекулярным реакциям типа  $A + B + D \rightarrow C$  или  $2A + B \rightarrow C$  относятся реакции взаимодействия трёх молекул одного или различного видов, например:



### ***Константа скорости***

Константа скорости реакции увеличивается для большинства реакций в 2-4 раза при изменении температуры на каждые 10 градусов (правило Вант - Гоффа). Число, показывающее во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10 градусов, называется температурным коэффициентом реакции ( $\gamma$ )

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}, \quad (9.4)$$

где  $k_T$  и  $k_{T+10}$  – константы скорости при температурах  $T$  и  $T+10$  соответственно.

Более точно зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (9.5)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;

T – температура, K;

R – универсальная газовая постоянная;

E – энергия активации.

Энергия активации – минимальная энергия над средней энергией молекул, которой должны обладать молекулы реагирующих веществ для, того чтобы между ними произошло химическое взаимодействие.

Уравнение Аррениуса может быть записано как для прямой, так и для обратной реакции с энергиями активации  $E_1$  и  $E_2$  соответственно:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \text{ и } \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}. \quad (9.6)$$

Вычтем из первого уравнения второе:

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}, \quad (9.7)$$

где  $\frac{k_1}{k_2} = k_C$ .

Из уравнения изохоры химической реакции следует, что  $\frac{d \ln k_C}{dT} = -\frac{Q_V}{RT^2}$ ,

поэтому окончательно:

$$E_1 - E_2 = -Q_V. \quad (9.8)$$

Таким образом, разность энергий активации прямой и обратной реакций численно равна ее тепловому эффекту.

Уравнение Аррениуса можно представить в интегральной форме записи:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \Rightarrow d \ln k = \frac{E}{RT^2} dT \quad (9.9)$$

после интегрирования:

$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + const, \quad (9.10)$$

если  $E \neq f(T)$ .

Полученное уравнение в координатах  $\ln k - \frac{1}{T}$  выражается прямой, тангенс

угла наклона которой к оси абсцисс есть величина  $-\frac{E}{R}$ .

Если  $\frac{1}{T} = 0$ , что справедливо для  $T = \infty$ ,  $const = \ln k_{\infty}$ , поэтому:

$$\ln k = \ln k_{\infty} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (9.11)$$

и окончательно в экспоненциальной форме:

$$k = k_{\infty} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (9.12)$$

где  $k_{\infty}$  - частотный фактор.

Физический смысл энергии активации: энергия необходима для акта химического взаимодействия. Величина энергии активации рассчитывается на основании экспериментальных данных по уравнению Аррениуса в интегральной форме:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{4,575} \cdot \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

Графически, используя прямолинейную зависимость уравнения Аррениуса:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E}{2,3R},$$

где  $\varphi$  – угол наклона прямой линии, (рисунок 9.1), соответствующий уравнению.

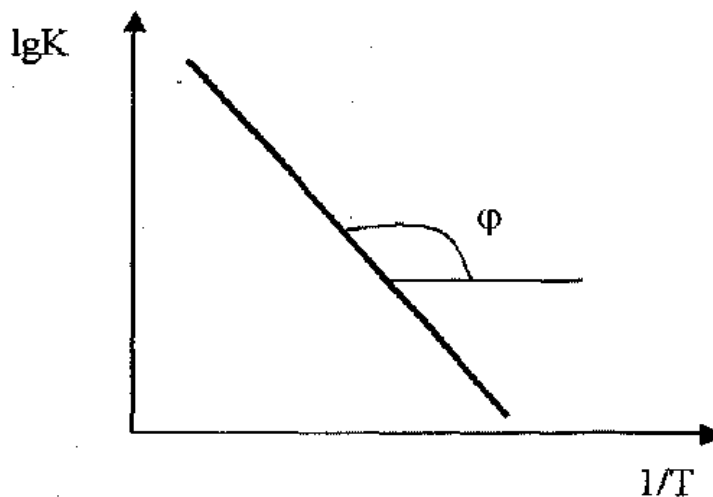


Рисунок 9.1 – Линейная зависимость уравнения Аррениуса.

## Основные кинетические уравнения химических реакций различных порядков

Если реакция протекает по нулевому порядку, то

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = k,$$

после интегрирования в интервале от  $C_0$  до  $C$  за время от 0 до  $\tau$ :

$$C = C_0 - k\tau. \quad (9.13)$$

Следовательно, в реакциях нулевого порядка концентрация линейно уменьшается со временем. Уравнение (13) – кинетическое уравнение реакции нулевого порядка.

Период полураспада (полупревращения)  $\tau_{1/2}$ , равный времени, за которое концентрация исходного продукта уменьшается в два раза ( $C = \frac{1}{2}C_0$ ) составит:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}. \quad (9.14)$$

Константа скорости может быть найдена из (13):

$$k = \frac{C_0 - C}{\tau}. \quad (9.15)$$

Выражение для скорости реакции *первого порядка*:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC.$$

После разделения переменных и интегрирования от 0 до  $\tau$  при изменении концентрации от  $C_0$  до  $C$ :

$$C = C_0 e^{-k\tau}, \quad (9.16)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (9.17)$$

Подставляя  $C = \frac{C_0}{2}$ , уравнение для расчета периода полураспада:

$$\ln \frac{C_0}{2C_0} = -k\tau_{1/2} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (9.18)$$

Таким образом, для реакции *первого порядка* выполняются следующие



закономерности: зависимость концентрации от времени экспоненциальная; зависимость логарифма концентрации от времени линейная; период полураспада не зависит от начальной концентрации.

При равенстве концентраций исходных продуктов реакции кинетические уравнения реакций *второго* и *третьего порядков* после разделения переменных и интегрирования соответственно запишутся:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot \tau \text{ и } \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k \cdot \tau. \quad (9.19)$$

Из (5.8) для реакции второго порядка:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \cdot \tau \Rightarrow k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right). \quad (9.20)$$

Полагая, что  $C = \frac{C_0}{2}$  для  $\tau = \tau_{1/2}$ :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}. \quad (9.21)$$

Для реакции третьего порядка:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k \cdot \tau \Rightarrow k = \frac{1}{2\tau} \left( \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right), \quad (9.22)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot C_0^2}. \quad (9.23)$$

Таким образом, для реакций *второго порядка* наблюдается линейная зависимость  $\frac{1}{C}$  от времени (20), а период полураспада обратно пропорционален начальной концентрации. Для реакций *третьего порядка* наблюдается линейная зависимость от времени величины, обратной квадрату концентрации исходного продукта реакции. Период полураспада таких реакций обратно пропорционален квадрату начальной концентрации.

### ***Методы определения порядка химических реакций***

*Метод подстановки.* Суть метода в том, что пробуют подставлять опытные данные в кинетические уравнения разных порядков и наблюдают, какое из

них дает более постоянную величину константы скорости. Это наиболее простой метод, но и самый ненадежный.

*Метод изоляции (избытка).* Заключается в выделении частного порядка данной реакции по каждому веществу отдельно: общий порядок реакции находится суммированием частных порядков реакции.

*Графический метод.* Экспериментальные значения концентраций реагирующих веществ наносятся на график, отражающий изменение концентрации в зависимости от времени. При этом выбираются такие координатные оси, чтобы график представлял собой прямую линию. Если экспериментальные точки легли на прямую, то координатные оси выбраны удачно и соответствуют порядку реакции.

*Метод периода полураспада.* Период полураспада реакций различного порядка по-разному зависит от  $C_0$ . На основании характера влияния  $C_0$  на  $\tau_{1/2}$  (см. уравнения 9.14, 9.18, 9.21 и 9.23) делается заключение о порядке реакции. Этот метод может быть реализован и в графическом варианте.

### ***Катализ химических реакций***

#### ***Каталитический метод ускорения реакций и виды катализа***

Принципиально возможен еще один путь управления скоростью химической реакции – изменение величины  $E$ . Высота энергетического барьера реакции тесно связана с ее механизмом. Если изменить путь реакции, направив ее к конечным продуктам через некоторые новые промежуточные комплексы, то можно изменить и значение энергии активации.

Катализ – это инициирование реагентов к взаимодействию или изменение скорости химических реакций в результате действия катализаторов. Катализаторы многократно участвуют в реакции с образованием промежуточных соединений с реагентами, а затем, после каталитического акта, восстанавливают исходный состав и все другие характеристики. Их применяют для химических систем, скорость процесса в которых лимитируют кинетические факторы.

По принципу фазового состояния реагентов и катализатора каталитиче-

ские процессы разделяют на две основные группы: гомогенные и гетерогенные.

При гомогенном катализе и катализатор, и реагенты находятся в одной фазе – газовой или жидкой. При гетерогенном, катализе катализатор и реагенты или продукты реакций находятся в разных фазах; обычно применяются твердые катализаторы. Переходным от гомогенного к гетерогенному является микрогетерогенный катализ, при котором катализатор находится в коллоидном состоянии.

В растворах и газовой фазе с гомогенным катализатором протекают каталитические реакции кислотно-основного превращения, катализ комплексными соединениями, ионами, молекулами и радикалами. Большинство, гомогенно-каталитических реакций в газовой фазе объясняют цепным развитием процесса.

Широко применяемый гетерогенный катализ характерен тем, что осуществляется в реакционной зоне контактирования – там, где реализуется поверхность раздела фаз реагирующих веществ и активного комплекса катализатора.

Ускоряющее действие катализаторов отличается от действия других факторов: температуры, давления и концентрации реагентов. Катализаторы не смещают равновесия в системе, поскольку увеличивают скорость прямой и обратной реакций в одинаковой мере. Но так как прямая и обратная реакции ускоряются, равновесие достигается значительно быстрее. Катализатор со временем изменяется и после определенного срока службы может полностью необратимо потерять свою активность.

На рисунке 9.2 показаны маршруты изменения энергии в процессе реакции при отсутствии катализатора и в его присутствии. Из сравнения этих маршрутов видно, что энергия активации в первом случае составляет  $E_a$ , а во втором –  $E_k$ . Следовательно, для каталитической реакции энергия активации уменьшается на разность  $\Delta E = (E_a - E_k) > 0$ .

Катализатор, участвуя в отдельных промежуточных стадиях реакции, может изменять число и характер элементарных стадий, из которых складывается весь химический процесс. Сущность ускоряющего действия катализаторов состоит в понижении энергии активации  $E$  химической реакции в результате

изменения реакционного пути с участием катализатора или осуществления реакции по цепному механизму при иницирующем действии катализатора. Однако в некоторых типах каталитических реакций одновременно с понижением  $E$  происходит уменьшение предэкспоненциального множителя  $k_0$  в уравнении Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (24)$$

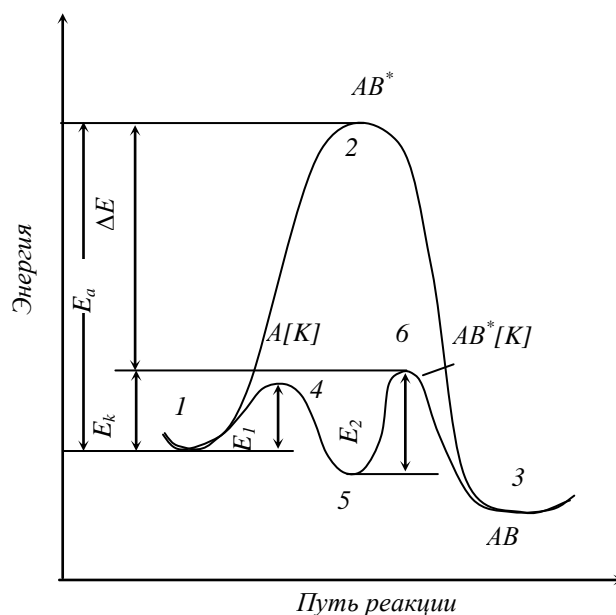


Рисунок 9.2 – Изменение энергии активации бимолекулярной реакции в присутствии катализатора (маршрут 1 – 4 – 5 – 6 – 3) и без катализатора (маршрут 1 – 2 – 3)

Вследствие этого повышение константы скорости каталитической реакции несколько замедляется.

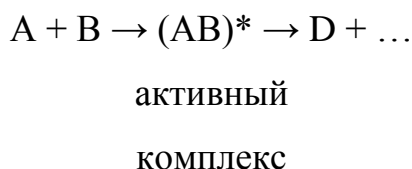
В некоторых химических реакциях катализаторами являются продукты реакции. Такие реакции называются автокаталитическими. К числу автокаталитических процессов относятся реакции, притекающие по цепному механизму, где катализаторами служат свободные радикалы.

### **Гомогенный и гетерогенный катализ**

Гомогенные каталитические реакции широко распространены в природе. Синтез белков и обмен веществ в биологических объектах совершается в присутствии биокатализаторов – ферментов. Примером промышленных гомоген-

ных каталитических процессов могут служить реакции этерификации и омыления сложных эфиров, окисления метана до формальдегида с помощью оксидов азота, алкилирования парафинов или бензола олефинами в присутствии трифторида бора или фтороводорода, реакции гидратации и т.п.

Механизм каталитического действия при гомогенном катализе заключается в образовании между реагирующими веществами и катализатором промежуточных соединений, которые иногда удается выделить или обнаружить аналитически. Ускорение процессов при участии катализаторов в подавляющем большинстве случаев происходит за счет снижения энергии активации в результате образования промежуточного продукта по сравнению с энергией активации образования некаталитического гомогенного активного комплекса. Представим, что некаталитическая бимолекулярная реакция протекает по схеме

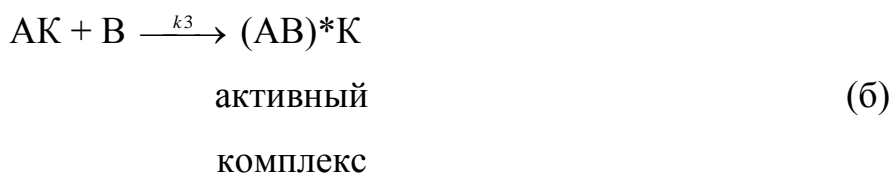


В присутствии катализатора К реакция будет протекать в три стадии:

1) образование промежуточного продукта АК в результате обратимого взаимодействия катализатора и одного из исходных веществ:



2) образование активного комплекса в результате взаимодействия промежуточного продукта АК со вторым компонентом:



3) образование конечных продуктов и регенерация катализатора:



где  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  и  $k_4$  – константы скоростей соответствующих реакций.

Снижение энергии активации при каталитическом течении реакции показано на рисунке 9.2. Как видно из рисунка, в присутствии катализатора реакция

протекает по другому пути, в результате чего энергия активации процесса снижается на величину  $\Delta E$ .

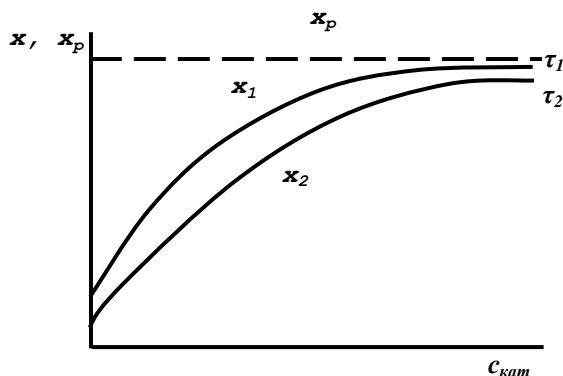


Рисунок 9.3 – Влияние концентрации катализатора  $c_{кат}$  на выход продукта  $X$  (при  $P, T = const$ ); время  $\tau_1 > \tau_2$

Влияние концентрации катализатора на скорость реакции представлено на рисунке 9.3. При малых значениях  $c_{кат}$  выход продукта  $X$  за данный период времени пропорционален концентрации катализатора, но с дальнейшим повышением  $c_{кат}$  кривая переходит в затухающую.

Гетерогенный катализ в промышленности используется в больших масштабах, чем гомогенный. Подавляющее большинство известных промышленных гетерогенных каталитических процессов основано на реакциях между газообразными веществами с участием твердых катализаторов, хотя известны и другие сочетания по фазовому состоянию между реагирующими веществами и катализатором.

Существует несколько различных теорий, объясняющих процесс катализа. Каждая из этих теорий, дополняя и развивая друг друга, объясняет ускоряющее действие твердых катализаторов. Из большинства теоретических положений видно, что важную роль для катализа играют активные, центры, т.е. неоднородные участки поверхности, обладающие повышенной активностью. Общим для всех теорий катализа является образование на поверхности твердого катализатора промежуточного соединения адсорбционного типа. Характер этого соединения может быть различным – активный комплекс или активный ансамбль, определенного рода геометрическое образование – «мультиплет» или

химическое соединение с участием свободных электронов катализатора. А свойства такого промежуточного соединения определяют направление и, если процесс лежит в кинетической области, скорость химического превращения, уровень активности катализатора и другие каталитические характеристики.

При применении твердых пористых катализаторов процесс гетерогенного катализа протекает по следующим стадиям:

- 1) диффузия потенциальных реагентов из потока реакционной смеси к зерну катализатора;
- 2) диффузия этих же реагентов в порах зерна;
- 3) хемосорбция реагентов на внутренней поверхности пор катализатора с образованием активированных комплексов;
- 4) перегруппировка последних с образованием соединений продукт – катализатор;
- 5) десорбция продукта с внутренней поверхности пор катализатора;
- 6) диффузия продукта в порах к внешней поверхности зерен;
- 7) диффузия продукта от зерна в поток, отводимый от слоя катализатора.

С учетом преобладающих факторов лимитирования скорости процесс определяют как протекающий в кинетической, внешне-диффузионной или внутридиффузионной областях.

В кинетической области происходят процессы на малоактивных катализаторах с мелкими размерами зерен и крупными порами при турбулентном режиме потока реагентов и при относительно низких температурах. Увеличение скорости катализа в кинетической области достигается повышением температуры.

Во внешнедиффузионной области происходят процессы на высокоактивных катализаторах, обеспечивающих большую скорость химических реакций.

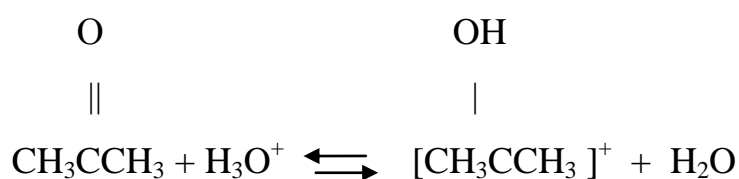
## 9.2 Исследование кинетики реакции йодирования ацетона

- Цель работы:**
- 1 Определение кинетического порядка реакции.
  - 2 Определение константы скорости реакции йодирования ацетона в кислой среде.

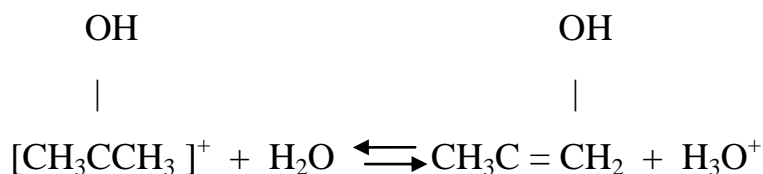
Исследуемая реакция:



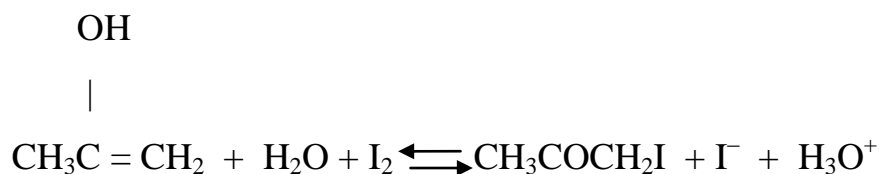
I стадия



II стадия



III стадия



### Оборудование. Материалы

1. Термостат.
2. Секундомер.
3. Термометры с ценой деления 0,1 °С.
4. Мерная колба емкостью 500см<sup>3</sup> по ГОСТ.
5. Пипетки градуированные, емкостью 5см<sup>3</sup> по ГОСТ.
6. Бюретка объемом V=50см<sup>3</sup> по ГОСТ.
7. Стаканы химические объемом V=50см<sup>3</sup> и V=250см<sup>3</sup> по ГОСТ.
8. Воронка стеклянная диаметром D=70 и D=35мм по ГОСТ.
9. Колбы конические объемом 50; 250 см<sup>3</sup> по ГОСТ.



10. Йод по ГОСТ – раствор концентрацией  $C(1/2 J_2) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> в 4%-ном КJ.
11. Соляная кислота по ГОСТ – раствор с концентрацией  $C(HCl) = 1$  моль/дм<sup>3</sup>.
12. Натрий серноватистокислый  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  по ГОСТ – раствор с концентрацией  $C(Na_2S_2O_3) = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>.
13. Натрия гидрокарбонат  $NaHCO_3$  по ГОСТ – раствор с концентрацией  $C(NaHCO_3) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.
14. Ацетон по ГОСТ.
15. Крахмал 0,5%-ный водный раствор.

### Проведение эксперимента

8. Включить термостат за 30-40 мин до начала работы. На термоконтактном термометре установить заданную преподавателем температуру (32-34<sup>0</sup>С).

9. Взвесить навеску ацетона, для чего:

2.1. Взвешивают на аналитических весах колбу емкостью 50 см<sup>3</sup> с пришлифованной пробкой с 20 мл д/Н<sub>2</sub>О. Результат взвешивания  $m_1$  записывают в таблицу 2.1.

2.2. Во взвешенную колбу с водой добавляют 2,0 г ацетона ( $\rho = 0,792$  г/см<sup>3</sup>) и взвешивают колбу с водой и ацетоном на аналитических весах. Результат взвешивания  $m_2$  записывают в таблицу 2.1

Массу навески ацетона находят по формуле:

$$M(C_3H_6O) = m_2 - m_1, \text{ г}$$

и заносят в таблицу 9.1.

10. Подготовить йодирующую смесь и провести термостатирование исходных растворов реагентов. Для этого:

3.1. В мерную колбу емкостью 500 см<sup>3</sup> пипеткой поместить по 50 см<sup>3</sup> стандартного раствора йода с концентрацией  $C(1/2 J_2) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> в 4 %-ном КJ и раствора HCl с  $C(HCl) = 1$  моль/дм<sup>3</sup> и долить д/Н<sub>2</sub>О до объема ниже метки примерно 40 см<sup>3</sup>

3.2 В мерную колбу с раствором  $J_2$  и  $HCl$  поместить в термостат на 30 мин, закрепив колбу в термостате крышкой с отверстием.

3.3 Колбу с навеской ацетона, закрепить в пробиркодержателе и установить в термостате на 30 мин.

11. Во время термостатирования растворов готовят бюретку для титрования объемом  $25 \text{ см}^3$ . Для чего: промывают ее дистиллированной водой, а затем дважды раствором  $Na_2S_2O_3$  с  $C(Na_2S_2O_3) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$  и заполняют ее этим же раствором до нулевой отметки (по нижнему мениску).

12. Проведение химической реакции иодирования ацетона.

5.1. По окончанию времени термостатирования водный раствор ацетона переносят в мерную колбу с реакционной смесью ( $J_2 + HCl$ ), ополоснув 2–3 порциями воды колбу из-под раствора ацетона. В момент вливания ацетона включают секундомер. Объем колбы с реакционной смесью и ацетоном доводят дистиллированной водой до метки, примешивая и сразу же начинают отбор проб реакционной смеси. Причем 1, 2, 3-ю пробы следует отбирать через каждые 5 мин, все последующие – через 10 мин.

5.2 Отобранную пробу объемом  $5 \text{ см}^3$  переносят в коническую колбу емкостью  $100 \text{ см}^3$  содержащую  $10 \text{ см}^3$  раствора  $NaHCO_3$  с  $C(NaHCO_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ .

5.3 Подготовленную таким образом пробу реакционной смеси титруют раствором  $Na_2S_2O_3$  с  $C(Na_2S_2O_3)=0,01 \text{ моль/дм}^3$  до соломенно-желтого цвета раствора, затем в титровальную колбу вводят 2-3 капли 0,5%-ного раствора крахмала (раствор приобретает интенсивно синюю окраску) и продолжают титрование раствором  $Na_2S_2O_3$  до обесцвечивания раствора.

5.4. Результаты титрований и время отбора проб занести в таблицу 9.2.

Таблица 9.1 – Исходные данные

$m_1,$ г	$m_2,$ г	$m(C_3H_6O)$	$C(1/2 J_2),$ моль/дм <sup>3</sup>	$K(J_2)$	$C(Na_2S_2O_3),$ моль/дм <sup>3</sup>	$K(Na_2S_2O_3)$	Температура опыта $t, ^\circ C$

Таблица 9.2 – Экспериментальные данные

№ пробы	Время от начала опыта $\tau$ , с	Объем титранта		Константа скорости К		
		$V_{\tau}$ , см <sup>3</sup>	$V_0$ , см <sup>3</sup>	n=1	n=2	n=3

### Обработка экспериментальных данных.

6. Рассчитать объем сернистоватистокислого натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  –  $V_0$ , пошедшего на оттитровывание иода в пробе до начала реакции в момент  $\tau = 0$  по формуле:

$$V_0 = \frac{C(1/2 J_2) \cdot K(J_2) \cdot V_{\text{аликв}}}{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 10}, \text{ см}^3$$

где  $C(1/2 J_2)$ ,  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – рабочие концентрации растворов  $J_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , моль/дм<sup>3</sup>;

$K(J_2)$ ,  $K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – поправочные коэффициенты;

$V_{\text{аликв}}$  – объем аликвоты реакционной смеси, см<sup>3</sup>.

7. Рассчитать значение константы скорости реакции иодирования ацетона по основным кинетическим уравнениям различных порядков:

$$K^{n=1} = \frac{2.303}{\tau} \lg \frac{V_0}{V_{\tau}},$$

$$K^{n=2} = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{V_{\tau}} - \frac{1}{V_0} \right),$$

$$K^{n=3} = \frac{1}{2\tau} \left[ \frac{1}{(V_{\tau})^2} - \frac{1}{(V_0)^2} \right].$$

Результаты расчета занести в таблицу 9.2. По результатам расчета выбрать порядок реакции ( $n = 1, 2, 3$ ), при которой константа скорости  $K$  показывает наименьший разброс значений.

8. Построить графические зависимости для реакций различных порядках в координатах:

$$n = 1 \quad \lg V_{\tau} = f(\tau)$$

$$n = 2 \quad \frac{1}{V_{\tau}} = f(\tau)$$

$$n = 3 \quad \frac{1}{(V_{\tau})^2} = f(\tau)$$

9. Установить порядок реакции иодирования ацетона в кислой среде сравнением результатов расчетных данных по п.2 и графических зависимостей по п.3 Реакции иодирования ацетона в кислой среде присваивается тот порядок, при котором расчетные значения константы скорости химической реакции по п.2 имеют наименьший разброс и прямолинейную графическую зависимость в указанных по п.3 координатах.

10. Рассчитать среднее значение  $\bar{K}$  скорости реакции омыления этилацетата для установленного порядка реакции:

$$\bar{K} = \frac{\sum K_i}{n_i},$$

где  $n_i$  – число рассчитанных значений  $K$  скорости реакции.

*Таблица 9.3 – Расчетные данные*

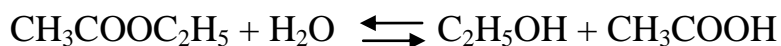
№	Константа скорости		
	n=1	n=2	n=3
1			
2			
3			
$\bar{K}$			

11. Сделать вывод по проведению работы.

### 9.3 Кинетика химических реакций. определение константы омыления сложного эфира

- Цель работы:**
- 1 Определение кинетического порядка реакции.
  - 2 Определение константы омыления сложного эфира.

Исследуемая реакция:



#### Оборудование. Материалы

- 1 Уксусноэтиловый эфир (этилацетат) ГОСТ – раствор с концентрацией  $C(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>.
- 2 Едкий натр NaOH по ГОСТ – раствор с  $C(\text{NaOH}) = 0,03$  моль/дм<sup>3</sup>.
- 3 Соляная кислота HCl ( $\rho=1,19$  г/см<sup>3</sup>) по ГОСТ – раствор с  $C(\text{HCl}) = 0,03$  моль/дм<sup>3</sup>.
- 4 Фенолфталеин, индикатор, 1%-ный раствор по ГОСТ.
- 5 Электроплитка.
- 6 Термостат.
- 7 Секундомер.
- 8 Термометры с ценой деления  $0,1$  °С.
- 9 Пипетка градуированная, объемом  $V = 2$  см<sup>3</sup> и  $5$  см<sup>3</sup> по ГОСТ.
- 10 Бюретки объемом  $V = 25$  см<sup>3</sup> по ГОСТ.
- 11 Колбы мерные объемом  $1000$  см<sup>3</sup> и  $250$  см<sup>3</sup>  $500$  см<sup>3</sup> по ГОСТ.
- 12 Воронка стеклянная диаметром  $D = 70$  и  $D = 35$  мм по ГОСТ.
- 13 Стаканы химические объемом  $V = 50$  см<sup>3</sup> и  $V = 250$  см<sup>3</sup> по ГОСТ.
- 14 Колбы конические объемом  $100$  см<sup>3</sup> по ГОСТ.
- 15 Асбестовое полотно.
- 16 Лабораторная мешалка.

## Проведение эксперимента

1. Включить термостат за 30–40 мин до начала работы. На термоконтактном термометре установить заданную преподавателем температуру (35–38<sup>0</sup>С).

2. В 2 подготовленные сухие мерные колбы емкостью 250 см<sup>3</sup> наливают до метки:

- в первую колбу раствор щелочи с концентрацией  $C(\text{NaOH}) = 0,03$  моль/дм<sup>3</sup>.

- во вторую колбу раствор эфира с  $C(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 0,027$  моль/дм<sup>3</sup>.

3. Мерные колбы с растворами NaOH и эфира закрывают шлифованными пробками и погружают в термостат, таким образом, чтобы уровень воды в термостате был выше уровня раствора в колбах. Термостатирование проводится в течение 30–40 мин.

4. Во время термостатирования готовят бюретки для титрования объемом 25 см<sup>3</sup> для чего: промывают ее водой, а затем дважды раствором соляной кислоты  $C(\text{HCl}) = 0,03$  моль/дм<sup>3</sup> и заполняют ее этим же раствором до нулевой отметки (по нижнему мениску).

5. Растворы NaOH и этилацетата после термостатирования объединяют в рабочей колбе емкостью 500 см<sup>3</sup>, которую погружают в термостат и накрывают крышкой соответственно.

6. В момент сливания раствора включают секундомер и отбирают пипеткой 20 см<sup>3</sup> реакционной смеси в коническую колбу с 20 см<sup>3</sup> ледяной воды, добавляют 2 капли 1%-ного раствора фенолфталеина. Момент вливания пробы в ледяную воду отмечают по секундомеру и принимают за  $\tau_1$  и записывают в таблицу 9.4.

7. Пробу с ледяной водой оттирывают раствором HCl с  $C(\text{HCl}) = 0,03$  моль/дм<sup>3</sup> до изменения окраски раствора из розовой в бесцветную. Объем пошедший на титрование  $V_{\tau_1}$  записывают в таблицу 9.4.

8. Последующие пробы реакционной смеси отбирают через каждые 5 мин (по секундомеру) от  $\tau_1$  и определяют в них остаточное содержание щелочи (см п. 6,7). Результаты титрования  $V_{\tau_1}$  и время отбора проб  $\tau_1$  заносят в таблицу 3.1. Общее количество проб должно составлять не менее 10.

9. По окончании отбора проб остаток реакционной смеси в объеме  $100 \text{ см}^3$  пипеткой количественно переносят в коническую колбу на шлифе емкостью  $250 \text{ см}^3$ , которую затем устанавливают на электроплитке покрытую асбестовым полотом и подсоединяют обратно холодильник. Реакционную смесь кипятят в течение 30 мин.

10. По истечении 30 мин выключают нагрев, охлаждают колбу до комнатной температуры и отбирают 3 аликвоты объемом  $20 \text{ см}^3$  в конические колбы и определяют остаточное содержание щелочи, согласно п.7. Среднее из 3-х параллельных титрований принимают  $V_{\infty}$  и записывают в таблицу 9.4.

Таблица 9.4 – Экспериментальные данные

№ пробы	Время от начала опыта $\tau_1, \text{с}$	Объем титранта HCl						
		$V_{\tau_1}, \text{см}^3$	$V_0, \text{см}^3$	$V_{\infty}, \text{см}^3$	$C(\text{HCl}), \text{моль/дм}^3$	$K(\text{HCl})$	$C(\text{NaOH}), \text{моль/дм}^3$	$K(\text{NaOH})$

### Обработка результатов

1. Рассчитать объем соляной кислоты  $V_0$ , идущей на нейтрализацию NaOH в пробе до начала реакции в момент  $\tau = 0$  по формуле:

$$V_0 = \frac{V_{\text{аликв}}}{2} \cdot \frac{C(\text{NaOH}) \cdot K(\text{NaOH})}{C(\text{HCl}) \cdot K(\text{HCl})};$$

где  $C(\text{NaOH})$ ,  $C(\text{HCl})$  – рабочие концентрации растворов HCl и NaOH; моль/дм<sup>3</sup>;

$K(\text{NaOH})$ ,  $K(\text{HCl})$  – поправочные коэффициенты;

$V_{\text{аликв}}$  – объем аликвоты реакционной смеси, см<sup>3</sup>.

2. Рассчитать значения константы скорости реакции омыления этилацетата по основным кинетическим уравнениям различных порядков:

$$K^{n=1} = \frac{2.303}{\tau} \lg \frac{V_0 - V_\infty}{V_\tau - V_\infty},$$

$$K^{n=2} = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{V_\tau - V_\infty} - \frac{1}{V_0 - V_\infty} \right),$$

$$K^{n=3} = \frac{1}{2\tau} \left[ \frac{1}{(V_\tau - V_\infty)^2} - \frac{1}{(V_0 - V_\infty)^2} \right].$$

По результатам расчета выбрать порядок реакции ( $n=1; 2; 3$ ) при котором константа скорости реакции  $K$  показывает наименьший разброс значений.

3. Построить графически зависимости объёмов  $V_{\tau_1}$  от времени реакции.
4. Сделать вывод о проделанной работе.

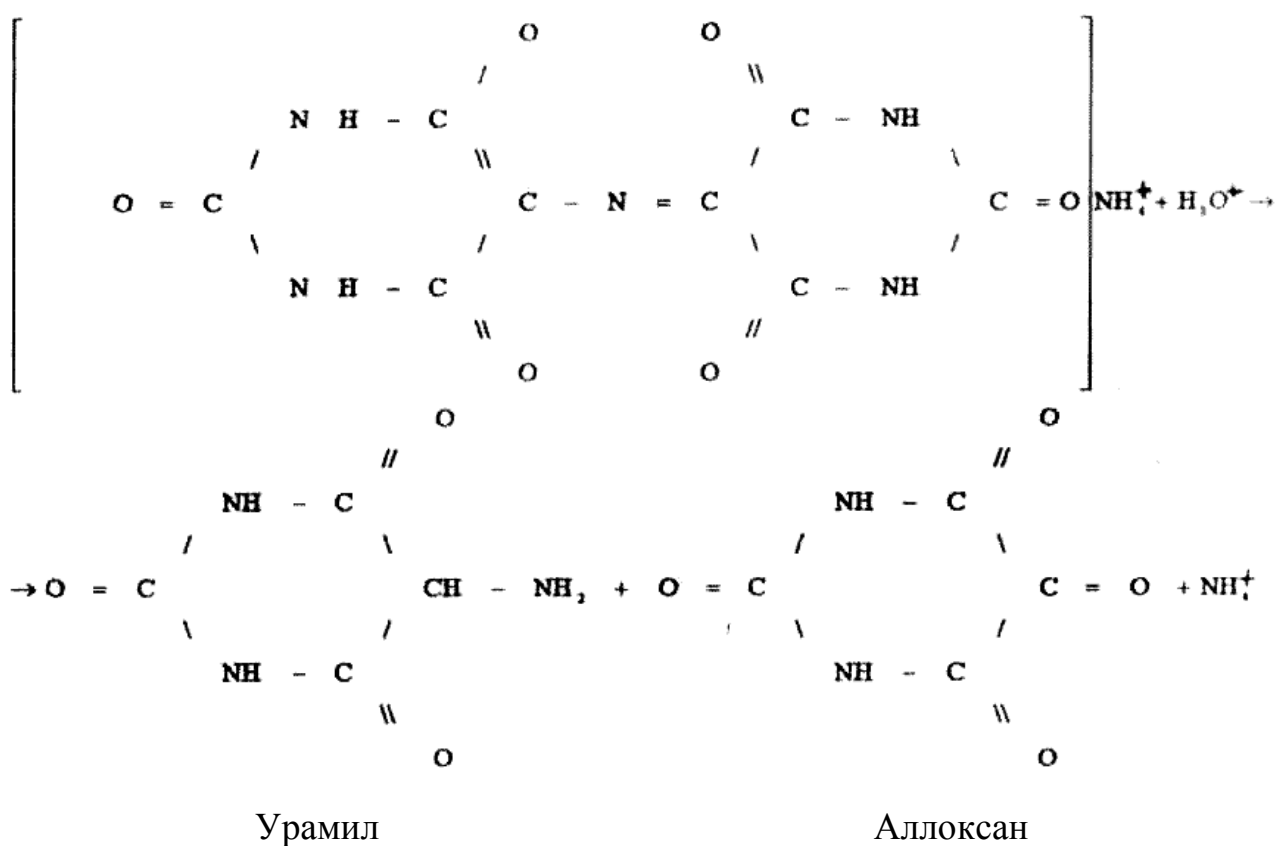


## 9.4 Изучение скорости разложения мурексида в кислой среде

- Цель работы:**
- 1 Определение среднего значения константы скорости разложения мурексида в кислой среде и при двух заданных температурах.
  - 2 Расчёт энергии активации и энтропии активации.

Исследуемая реакция:

В кислой среде мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты) разлагается на урамил и аллоксан:



### Оборудование. Материалы

- 1 Термостат.
- 2 Фотоэлектроколориметр КФО.
- 3 Раствор HCl с  $C(\text{HCl}) = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>.
- 4 Пипетки  $V = 20; 50$  см<sup>3</sup>.
- 5 конические колбы  $V = 250$  см<sup>3</sup>, 4 шт.

6 Водный раствор 0,016%-ного мурексида

7 Кюветы кварцевые 1= 10мм, 2 шт.

### Проведение эксперимента

1. Включить термостат за 30-40 минут до начала работы. Задать контактным термометром температуру 35-36 °С.

2. Через 20 минут поместить в термостат: а) раствор 0,016%-ного мурексида в мерной колбе ёмкостью 500 см<sup>3</sup>; б) раствор HCl с концентрацией  $C(\text{HCl}) = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup> в мерной колбе ёмкостью 100 см<sup>3</sup>. Оба раствора оставить в термостате на 30 минут.

3. Включить Фотоэлектроколориметр КФО за 30-40 минут до начала работы.

4. Провести реакцию разложения мурексида в кислой среде при комнатной температуре (зафиксировать температуру). Для этого:

4.1 В 2 конические колбы ёмкостью 250 см<sup>3</sup> отобрать пипетками по 90 см<sup>3</sup> водного раствора 0,016%-ного мурексида.

4.2 В колбу №1 с раствором мурексида добавить 10 см<sup>3</sup> раствора HCl  $C(\text{HCl}) = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>; в колбу №2 с мурексидом – добавить 7 см<sup>3</sup> раствора HCl. Зафиксировать время сливания растворов мурексида и HCl.

4.3 Измерить оптическую плотность  $D_0$  полученных при сливании растворов в кювете толщиной 10 мм со светофильтром №2 (зелёный) в соответствии с методическими указаниями по работе на КФО. Результаты измерений оптической плотности  $D$  занести в таблицу 9.5.

4.4 Проводить измерения оптической плотности  $D$  реакционной смеси (мурексид + HCl) через каждые 10 минут, отливая реакционную смесь из конической колбы в фотометрическую кювету толщиной 10 мм с предварительным ополаскиванием кюветы реакционной смесью.

4.5 Измерения оптической плотности проводить до обесцвечивания реакционной смеси.

Таблица 9.5 – Экспериментальные данные кинетики реакции разложения мурексида

Время колорим. (мин)	Комнатная температура				Температура термостата			
	Объём добавленного раствора HCl				Объём добавленного раствора HCl			
	V (HCl)= 10 см <sup>3</sup>		V (HCl)= 7 см <sup>3</sup>		V (HCl)= 10 см <sup>3</sup>		V (HCl)= 7 см <sup>3</sup>	
	Опт плотн D <sub>i</sub>	Опт плотн $\bar{D}$	Опт плотн D <sub>i</sub>	Опт плотн $\bar{D}$	Опт плотн D <sub>i</sub>	Опт плотн $\bar{D}$	Опт плотн D <sub>i</sub>	Опт плотн $\bar{D}$
0								
10								
20								
30								
40								
50								
60								

5. Провести реакцию разложения мурексида в кислой среде при повышенной температуре  $t = 35 - 36$  °С. Для этого:

5.1 В 2 конические колбы (3 и 4) ёмкостью 250 см<sup>3</sup> отобрать пипетками по 90 см<sup>3</sup> водного раствора 0,016%-ного мурексида из термостата (отбирать быстро!).

5.2 В колбу 3 с раствором мурексида добавить 10 см<sup>3</sup> раствора HCl  $C(HCl) = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>; в колбу №2 с мурексидом – добавить 7 см<sup>3</sup> раствора HCl из термостата. Зафиксировать время сливания термостатированных растворов мурексида и HCl.

5.3 Измерить оптическую плотность  $D_0$  полученных при сливании растворов в колбах 3 и 4, в кювете толщиной 10 мм со светофильтром №2 (зелёный). Результаты измерений оптической плотности  $D$  занести в таблицу 9.5.

5.4 Проводить измерения оптической плотности  $D$  термостатированной реакционной смеси (мурексид + HCl) через каждые 10 минут, отливая реакционную смесь из конической колбы в фотометрическую кювету толщиной 10 мм с предварительным ополаскиванием кюветы реакционной смесью.

5.5 Измерения оптической плотности проводить до обесцвечивания реакцион-

ной смеси в термостате.

5.6 Результаты измерений оптической плотности при проведении реакции разложения мурексида в кислой среде при повышенной температуре  $t = 35 - 36$  °С занести в таблицу 9.5.

### Обработка результатов

1. По экспериментальным данным (таблица 4.1) рассчитать константу скорости химической реакции разложения мурексида в HCl-среде для каждого значения времени  $\tau_1$  по формуле:

$$K_i = \frac{2,303}{\tau} \cdot \lg \frac{D_0}{D},$$

где  $D_0$  – оптическая плотность реакционной смеси в момент сливания;

$D$  – оптическая плотность реакционной смеси через время  $\tau$  от начала реакции;

$\tau$  – время от начала реакции, с.

2. Для 2-х температур и 2-х объёмов добавленной HCl рассчитать средние значения констант скорости реакции:  $\bar{K}_1$  и  $\bar{K}_2$ .

Таблица 9.6 – Результаты расчетов кинетики реакции разложения мурексида

Время колорим. (мин)	Комнатная температура				Температура термостата				Энергия активации, E	Энтропия активации, $\Delta S$
	Константа скорости реакции				Константа скорости реакции					
	V (HCl)= 10 см <sup>3</sup>		V (HCl)= 7 см <sup>3</sup>		V (HCl)= 10 см <sup>3</sup>		V (HCl)= 7 см <sup>3</sup>			
$K_i$	$\bar{K}$	$K_i$	$\bar{K}$	$K_i$	$\bar{K}$	$K_i$	$\bar{K}$			
0										
10										
20										
30										
40										
50										
60										

3. Рассчитать энергию активации реакции разложения мурексида по формуле:

$$E = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{K_2}{K_1}.$$

4. Рассчитать энтропию активации для T1 и T2 по формуле:

$$\Delta S_T = -24,7 \cdot R + 2,303 \cdot R \cdot \lg \frac{K_T}{T} + \frac{E}{T}.$$

Результаты расчетов занести в таблицу 9.6.

5. Сделать вывод о проделанной работе.

## 9.5 Изучение кинетики реакции каталитического разложения пероксида водорода

- Цель работы:**
1. Изучить процесс каталитического разложения пероксида водорода.
  2. Рассчитать константу скорости реакции каталитического разложения пероксида водорода.
  3. Определить кинетический порядок реакции разложения пероксида водорода.

Исследуемая реакция:



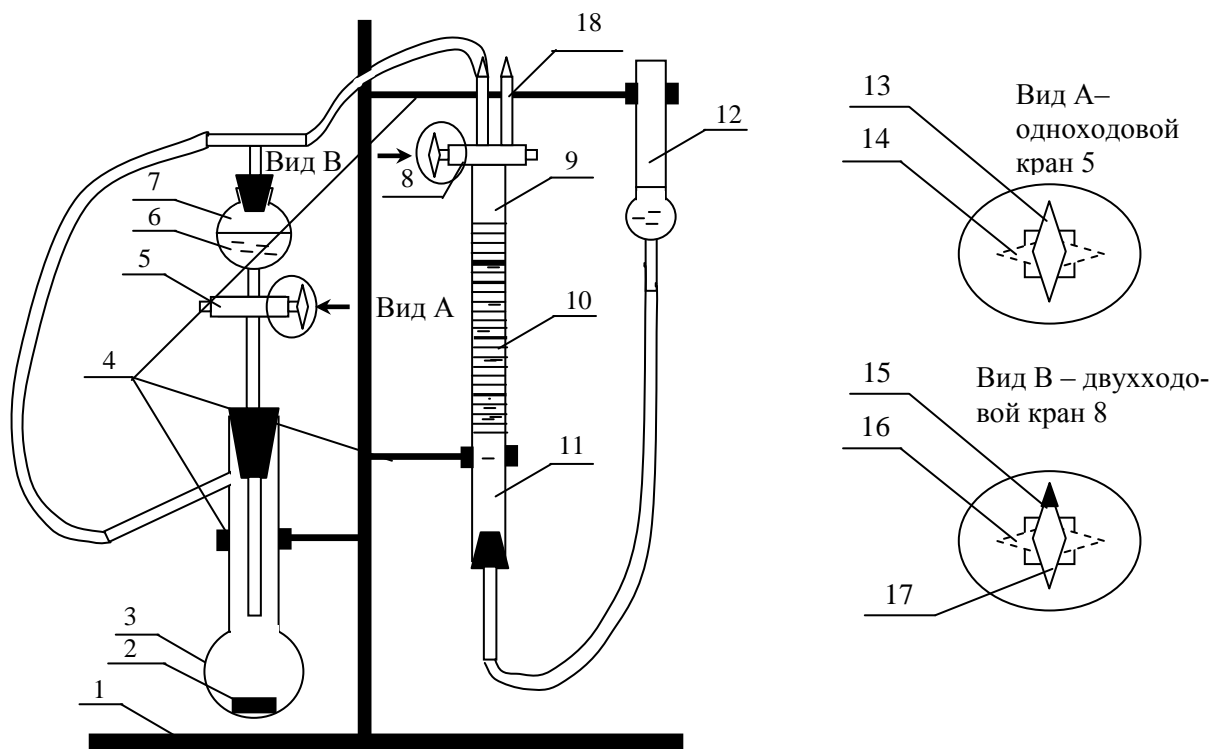
### Оборудование. Материалы

- 1 Весы технические ВТЛК – 500.
- 2 Колба Вюрца объемом 100 см<sup>3</sup>.
- 3 Воронка капельная объемом 100 см<sup>3</sup>.
- 4 Бюретка градуированная с двухходовым краном объемом 50 см<sup>3</sup>.
- 5 Склеянная уравнивательная.
- 6 Раствор пероксида водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с концентрацией  $\omega(1/4\text{H}_2\text{O}_2) = 1,0\%$ .
- 7 Оксид марганца (IV) MnO<sub>2</sub> (порошок) по ТУ 6–09–29–62–78.
- 8 Секундомер.
- 9 Фильтры бумажные.
- 10 Воронка.
- 11 Груша резиновая размер №1.
- 12 Вода дистиллированная.

### Подготовка лабораторной установки к работе

- 1 На технических весах взвесить навеску катализатора MnO<sub>2</sub> массой 0,1 г на фильтре и поместить ее в колбу Вюрца.
- 2 Собрать каталитическую установку по схеме на (рисунок 9.4).
- 3 Перевести кран 5 в положение 14 «закрывается».

4 В капельную воронку каталитической установки залить  $50\text{см}^3$  раствора пероксида водорода (отбирать мерной пипеткой) с концентрацией  $\omega(1/4\text{H}_2\text{O}_2) = 1,0\%$ .



1 – штатив; 2 – катализатор; 3 – колба Вюрца; 4 – лапки-держатели; 5 – кран одноходовой; 6 – раствор пероксида водорода; 7 – воронка капельная; 8 – кран двухходовой; 9 – бюретка градуированная с двухходовым краном емкостью  $50\text{ см}^3$ ; 10 – шкала; 11 – вода; 12 – склянка уравнивательная; 18 – свободный носик бюретки;

Вид А – 13 – положение крана 5 «открыто»; 14 – положение крана 5 «закрыто»;  
Вид В – 15 – положение крана 8 «открыта система»; 16 – положение крана 8 «закрыто»; 17 – положение крана 8 «открыта атмосфера».

Рисунок 9.4 – Схема каталитической установки разложения пероксида водорода

5 Проверить установку на герметичность. Для чего:

5.1 Соединить бюретку 9 с атмосферой, переводом крана 8 в положение 17. При этом реакционная колба 3 изолируется от атмосферы.

5.2 Присоединить резиновую грушу к свободному концу бюретки 18 и создать избыточное давление. При этом уровень водяного столба в бюретке 9 понизится, а в уравнивательной склянке 12 повысится. Добиться снижения уровня в бюретке до деления  $35\text{ см}^3$ .

5.3 После чего изолировать бюретку от атмосферы поворотом двухходового крана 8 в положение 15. При этом бюретка 9 соединится с реакционной

колбой 3, уровень воды в бюретке несколько повысится из-за более низкого давления в системе.

5.4 При герметичности системы уровень жидкости в бюретке должен оставаться постоянным в течение 3-4 минут. В противном случае необходимо проверить все соединения и добиться герметичности.

### **Измерение скорости каталитического разложения пероксида водорода**

6 Убедившись в герметичности установки, соединить бюретку 9 с атмосферой, поворотом двухходового крана 8 в положение 17.

7 Установить уровень воды в бюретке на отметку 50 по шкале 10 путем перемещения в вертикальном направлении уравнивательной склянки 12 в лапке-держателе 4. Добившись необходимого значения ( $50 \text{ см}^3$ ) уровня воды в бюретке 10, уравнивательную склянку зафиксировать в лапке-держателе 4.

8 Поворотом крана 8 в положение 15 соединить бюретку 9 с реакционной колбой. При этом наблюдается снижение уровня воды в бюретке из-за избыточного давления в системе. Для выравнивания давления необходимо поворотом крана 8 поочередно соединять бюретку с атмосферой (положение крана 17), а затем с реакционной колбой (положение крана 15). Операцию повторять до тех пор, пока в бюретке, соединенной с системой, не установится значение уровня воды равное  $50 \text{ см}^3$  (шкала 10).

9 Поворотом крана 8 в положение 16 изолировать бюретку 9 от реакционной колбы и от атмосферы.

10 Поворотом крана 5 в положение 13 ввести весь объем раствора пероксида водорода 6 из капельной воронки 7 в колбу Вюрца 3.

**Внимание! При истечении примерно половины объема пероксида водорода из капельной воронки 7 необходимо включить секундомер.**

11 После истечения всего объема пероксида водорода в колбу Вюрца 3 перекрыть кран 5 поворотом в положение 14.

12 Повернуть кран 8 в положение 15, соединяющее реакционную колбу с бюреткой 9. При этом выделяющийся при разложении пероксида водорода газообразный кислород должен понижать уровень воды в бюретке 9.



13 Отмечать уровень жидкости в бюретке 9 по шкале 10 через каждые 30 секунд в течение первых двух минут, а далее через одну минуту (по секундомеру) до окончания эксперимента. Результаты измерений занести в таблицу 9.7.

Таблица 9.7 – Экспериментальные данные

Время $\tau$ , с	0	30	60	90	120	180	240	...	1080
Показания бюретки $V_6$ , см <sup>3</sup>	50								
Объем газа $V_r(O_2)=50-V_6$ , см <sup>3</sup>	0								
Стандартный объем $V_r^0(O_2)$									

14 Эксперимент считать законченным после получения трех одинаковых значений уровня воды в бюретке 9  $V_{const}$ .

### Обработка экспериментальных данных

1 Привести объем выделившегося кислорода  $V_r(O_2)$  к стандартным условиям по формуле:

$$V_r^0 = \frac{P \cdot V_r(O_2) \cdot T_0}{P_0 \cdot T}$$

Результаты расчета занести в таблицу 1.

2 По экспериментальным данным, представленным в таблице 9.7, рассчитать константы скорости реакции разложения пероксида водорода по основным кинетическим уравнениям различных порядков (2, 3, 4):

$$K^{n=1} = \frac{2.303}{\tau} \lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_r^0},$$

$$K^{n=2} = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{V_\infty - V_r^0} - \frac{1}{V_\infty} \right),$$

$$K^{n=3} = \frac{1}{2\tau} \left[ \frac{1}{(V_\infty - V_r^0)^2} - \frac{1}{(V_\infty)^2} \right],$$

где  $V_\infty = 50 - V_{const}$ , см<sup>3</sup>.

3 По результатам расчета выбрать порядок реакции ( $n=1; 2; 3$ ), при котором константа скорости реакции  $K$  показывает наименьший разброс значений.

4 Построить графические зависимости для исследуемой реакции различных порядков в координатах:

$$n = 1: \quad \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_{\Gamma}^0} = f(\tau)$$

$$n = 2: \quad \frac{1}{V_{\infty} - V_{\Gamma}^0} = f(\tau)$$

$$n = 3: \quad \frac{1}{(V_{\infty} - V_{\Gamma}^0)^2} = f(\tau)$$

5 Установить порядок реакции разложения пероксида водорода сравнением результатов расчетных данных по п. 2 и графических зависимостей по п. 4.

6 Реакции разложения пероксида водорода присваивается порядок, при котором расчетные по п.2 значения  $K$  скорости химической реакции имеют наименьший разброс и прямолинейную графическую зависимость в указанных по п. 4 координатах.

7 Рассчитать среднее значение  $\bar{K}$  скорости реакции разложения пероксида водорода для установленного порядка реакции:

$$\bar{K} = \frac{\sum K_i}{n_i},$$

где  $n_i$  – число рассчитанных значений  $K$  скорости реакции.

*Таблица 9.8 – Данные для определения константы скорости каталитической реакции*

№	Константа скорости		
	n=1	n=2	n=3
1			
2			
3			
$\bar{K}$			

8 Сделать вывод о проделанной работе.

## 9.6 Влияние массы катализатора на скорость химической реакции при гетерогенном катализе

- Цель работы:**
1. Изучить процесс каталитического разложения пероксида водорода на  $\text{MnO}_2$  катализаторах.
  2. Изучить влияние массы оксидного катализатора на период полураспада пероксида водорода.

Исследуемая реакция:



### Оборудование. Материалы

- 1 Весы технические ВТЛК – 500.
- 2 Колба Вюрца объемом  $100 \text{ см}^3$ .
- 3 Воронка капельная объемом  $100 \text{ см}^3$ .
- 4 Бюретка градуированная с двухходовым краном объемом  $50 \text{ см}^3$ .
- 5 Бюретка градуированная для титрования объемом  $25 \text{ см}^3$ .
- 6 Слянка уравнивательная.
- 7 Раствор перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией  $C(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ .
- 8 Раствор пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- 9 Раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией  $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,3 \text{ моль/дм}^3$ .
- 10 Колбы конические объемом  $250 \text{ см}^3$ .
- 11 Секундомер.
- 12 Барометр.
- 13 Оксид марганца (IV)  $\text{MnO}_2$  (порошок) по ТУ 6–09–29–62–78.
- 14 Груша резиновая размер №1.
- 15 Фильтры бумажные.
- 16 Воронка.

### Установка концентрации исходного раствора пероксида водорода

- 1 Подготовить бюретку емкостью  $25 \text{ см}^3$  для титрования.

- Закрепить градуированную бюретку в лапке-держателе.
- Промыть дважды концентрированным раствором соляной кислоты и трижды дистиллированной водой.
- Залить раствор перманганата калия  $KMnO_4$  с концентрацией  $C(1/5KMnO_4) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> и установить его уровень в бюретке на ноль.

2 В три конические колбы емкостью 250 см<sup>3</sup> мерной пипеткой внести по 20 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты  $H_2SO_4$  с концентрацией  $C(1/2H_2SO_4) = 0,3$  моль/дм<sup>3</sup>.

3 В те же колбы внести аликвоты 2 см<sup>3</sup> раствора пероксида водорода.

4 Титровать смесь серной кислоты и пероксида водорода раствором перманганата калия до появления розовой окраски, которая не исчезает в течение двух минут. Результаты титрования занести в таблицу 1.

5 Рассчитать исходную молярную концентрацию раствора пероксида водорода по формуле:

$$C^0(H_2O_2) = \frac{C(1/5KMnO_4) \cdot \bar{V}(KMnO_4)}{V(H_2O_2)}$$

Результаты расчета занести в таблицу 9.9.

*Таблица 9.9 – Результаты титрования раствора пероксида водорода*

№ колбы	Объем $V(KMnO_4)$ , см <sup>3</sup>	Средний объем $\bar{V}(KMnO_4)$ , см <sup>3</sup>	Исходная концентрация $C^0(H_2O_2)$ , моль/дм <sup>3</sup>	Тем-ра Т, К	Барометрич. давление Р, Па
1					
2					
3					

### **Подготовка лабораторной установки к работе**

1 Получить у преподавателя задание по навеске катализатора  $MnO_2$ : 0.2; 0.25; 0.3; 0.35; 0.4; 0.45; 0.5г.

2 На технических весах взвесить две навески катализатора  $MnO_2$  в соответствии с указанием преподавателя. Поместить первую навеску катализатора  $MnO_2$  в колбу Вюрца.

3 Зафиксировать температуру проведения эксперимента по термометру. Данные измерения занести в таблицу 1.

4 Измерить атмосферное давление по барометру анероиду. Данные измерения занести в таблицу 1.

5 На технических весах взвесить навеску полученного катализатора массой 0.1 г на фильтре. Поместить навеску катализатора в колбу Вюрца.

6 Собрать установку по схеме (рисунок 4).

7 В капельную воронку залить  $50 \text{ см}^3$  раствора пероксида водорода с установленной исходной молярной концентрацией  $C^0(1/4\text{H}_2\text{O}_2)$ .

**Внимание! При этом кран 5 должен быть в положении 14 «закрыто».**

8 Проверить установку на герметичность.

9 Поворотом крана 8 соединить бюретку 9 с атмосферой (положение 17). При этом реакционная колба 3 изолируется от атмосферы.

10 Присоединить резиновую грушу к свободному концу бюретки и создать избыточное давление. При этом уровень водяного столба в бюретке понизится, а в уравнительной склянке 12 повысится. Добиться снижения уровня в бюретке до деления  $35 \text{ см}^3$ .

11 Поворотом крана 8 изолировать бюретку от атмосферы и соединить ее с реакционной колбой (положение 15). При этом наблюдается незначительный подъем воды в бюретке из-за разрежения в системе. После выравнивания давлений уровень жидкости в бюретке должен оставаться постоянным в течение 3-4 минут.

12 В противном случае необходимо проверить все соединения на герметичность.

### **Измерение скорости каталитического разложения перекиси водорода**

14 Убедившись в герметичности установки, поворотом крана 8 соединить бюретку 9 с атмосферой (положение 17).

15 Установить уровень воды в бюретке на отметку 50 (шкала 10) путем перемещения в вертикальном направлении уравнительной склянки 12 в лапке-

держателе 4. Добившись необходимого значения уровня  $50\text{см}^3$ , уравнительную склянку зафиксировать в лапке-держателе 4.

16 Поворотом крана 8 (положение 15) соединить бюретку 9 с реакционной колбой. При этом наблюдается снижение уровня из-за избыточного давления в системе. Для выравнивания давления необходимо поворотом крана 8 поочередно соединять бюретку с атмосферой, а потом с реакционной колбой (положение 15, 17). Операцию повторять до тех пор пока в бюретке, соединенной с системой, не будет установлено значение уровня равное 50 (шкала 10).

17 Поворотом крана 8 в положение 16 изолировать бюретку 9 от реакционной колбы и от атмосферы.

18 Поворотом крана 5 в положение 13 ввести раствор пероксида водорода 6 из капельной воронки 7 в колбу Вюрца 3.

**Внимание! При истечении примерно половины объема пероксида водорода из капельной воронки 7 необходимо включить секундомер.**

19 После истечения всего объема пероксида водорода в колбу Вюрца 3 перекрыть кран 5 (положение 14).

20 Повернуть кран 8 в положение 15, соединяющее реакционную колбу с бюреткой 9.

21 Контролировать уровень жидкости в бюретке 9, отмечая уровень жидкости по шкале 10 через каждые 30 секунд. Измерения производить до того момента, пока не будет получено три одинаковых значения уровня воды в бюретке 9. Результаты измерений занести в таблицу 9.10.

*Таблица 9.10 – Экспериментальные данные*

Время $\tau$ , с	0	30	60	90	120	180	240	...	1080
Показания бюретки $V_6$ , $\text{см}^3$	50								
Объем газа $V_r(\text{O}_2)=50-V_6$ , $\text{см}^3$	0								
Стандартный объем $V_r^0(\text{O}_2)$									

1 Повторить эксперимент по разложению пероксида с п. 2.2 по п. 3.8 со второй навеской катализатора.

## Обработка экспериментальных данных

1 Вычислить количество вещества пероксида водорода в исследуемом растворе по формуле:

$$n^0(H_2O_2) = C^0(1/4 H_2O_2) \cdot V^0(H_2O_2), \quad (3)$$

где:  $C^0(1/4H_2O_2)$  – исходная молярная концентрация пероксида водорода, моль/дм<sup>3</sup>;

$V^0(H_2O_2) = 50\text{см}^3$  – объем раствора пероксида  $H_2O_2$ , подвергающегося каталитическому разложению, см<sup>3</sup>.

2 Согласно стехиометрическому уравнению разложения пероксида водорода (1) рассчитать объем кислорода  $V_\infty(O_2)$ , эквивалентный исходному количеству вещества разлагающегося пероксида водорода  $n^0(H_2O_2)$ .

3 Привести объем выделившегося кислорода  $V_r(O_2)$  к стандартным условиям по формуле:

$$V_r^0 = \frac{P \cdot V_r(O_2) \cdot T_0}{P_0 \cdot T}.$$

Результаты расчета занести в таблицу 6.2.

4 Построить графические зависимости объема выделившегося кислорода от времени  $V_r^0(O_2) = f(\tau)$  для двух навесок катализаторов:  $MnO_2$  (на едином графике).

5 На основании экспериментальных графических зависимостей  $V_r^0(O_2) = f(\tau)$  определить период полураспада пероксида водорода  $\tau_{1/2}$  для каждого изучаемого катализатора. За период полураспада  $\tau_{1/2}$  принимать время, в течение которого выделится объем кислорода, численно равный  $1/2V_\infty(O_2)$  (по графику), эквивалентный  $V(\tau_{1/2}) = 1/2n^0(H_2O_2)$ .

6 На основании установленных величин периодов полураспада  $\tau_{1/2}$  сделать вывод об массы катализатора на скорость реакции разложения пероксида водорода

## 9.7 Вопросы для обсуждения

- 1 Катализ. Определение. Виды катализа.
- 2 Катализатор. Определение.
- 3 Классификация катализаторов.
- 4 Принцип каталитического действия.
- 5 Активированный комплекс.
- 6 Энергетическая диаграмма каталитической реакции.
- 7 Энергия активации каталитической реакции.
- 8 Экспериментальное определение энергии активации каталитической реакции.
- 9 Гомогенный катализ. Его виды.
- 10 Гетерогенный катализ.
- 11 Стадии гетерогенного каталитического процесса.
- 12 Основные теории гетерогенного катализа.
- 13 Мультиплетная теория А.А. Баландина.
- 14 Теория активных ансамблей Н.И. Кобозева.
- 15 Статическая теория С.З. Рогинского.
- 16 Электронная теория катализа Ф.Ф. Волькенштейна.
- 17 Радикальная теория Н.Н. Семенова и В.В. Воеводского.
- 18 Факторы, влияющие на активность катализаторов гетерогенного катализа.
- 19 Пористая структура катализаторов.
- 20 Классификация пористых тел.
- 21 Пористость катализатора.
- 22 Экспериментальные методы определения пористости катализаторов.
- 23 Основные потребительские характеристики катализаторов.
- 24 Промоторы катализаторов.
- 25 Катализаторы на носителях.



## ПРАКТИКУМ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

### 10 Химическая термодинамика. Химическое равновесие. Фазовые равновесия. Химическая кинетика

- Цель:
1. Получить навык расчета термодинамических функций.
  4. Определение теплового эффекта реакции на основании знаний о константе равновесия.
  5. Закрепить полученные знания по фазовым равновесиям одно- и двухкомпонентных систем.
  6. Определение порядка реакции по экспериментальным значениям расходования концентраций.

#### 10.1 Теоретические основы

##### Химическая термодинамика

##### *Закон Гесса. Закон Кирхгофа. Теплоемкость*

Определить тепловой эффект реакции можно по **закону Гесса**: *при постоянном давлении или объеме тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода.*

Для определения теплового эффекта в термохимических уравнениях пользуются следствиями из закона Гесса.

**Первое следствие** из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции равен разности теплоты образования продуктов реакции и теплоты образования исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Для реакции вида:



где  $B$ ,  $E$ ,  $Q$ ,  $R$  – соответственно исходные вещества и продукты реакции;  $b$ ,  $e$ ,  $q$ ,  $r$  – стехиометрические коэффициенты.

Тепловой эффект реакции для стандартных условий будет иметь вид

$$\Delta H^0 = \sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{обр}^0)_{прод} - \sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{обр}^0)_{исх} ,$$

$$= (q\Delta H_{обрQ}^0 + r\Delta H_{обрK}^0) - (b\Delta H_{обрB}^0 + e\Delta H_{обрE}^0)$$

где  $\sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{обр}^0)_{прод}$  и  $\sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{обр}^0)_{исх}$  – сумма теплот образования продуктов реакции и исходных веществ;  $\Delta H_{обр}^0$  – теплоты образования индивидуальных веществ с соответствующими коэффициентами.

**Второе следствие** из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции равен разности теплоты сгорания исходных веществ и теплоты сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.*

$$\Delta H = \sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{сг} )_{исх} - \sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{сг} )_{прод} =$$

$$= (b\Delta H_{сгB} + e\Delta H_{сгE} ) - (q\Delta H_{сгQ} + r\Delta H_{сгR} )$$

где  $\sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{сг} )_{исх}$ ,  $\sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{сг} )_{прод}$  – сумма теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции соответственно;  $\Delta H_{сг}$  – теплота сгорания веществ, участвующих в реакции с соответствующим коэффициентом;  $b, e, q, r$  – стехиометрические коэффициенты.

При поступлении теплоты температура системы повышается. В случае бесконечно малого изменения температуры справедлива пропорциональность

$$dT \sim \delta Q, \text{ или } dT = const \delta Q.$$

Соотношение удобнее написать в следующем виде:

$$\delta Q = CdT, \text{ или } C = \delta Q/dT.$$

Величина  $C$  называется **истинной теплоемкостью системы**. Теплоемкость измеряется отношением сообщенной системе теплоты к вызванному этим изменению температуры. Кроме истинной, различают еще и среднюю теплоемкость  $C = \Delta Q / \Delta T$ .

Если теплоемкость относится к единице массы вещества, она называется **удельной**, а к 1 моль – **мольной теплоемкостью** с размерностью Дж/(моль·К). С учетом условий перехода теплоты, когда одна или несколько переменных

поддерживаются постоянными, а другие изменяются, теплоемкость можно выразить при помощи частных производных:

$$C_V = (\partial Q / \partial T)_V,$$

$$C_p = (\partial Q / \partial T)_p.$$

или

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V,$$

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p.$$

Теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$  и постоянном давлении  $C_p$  также отличаются на величину работы, т. е.  $C_p - C_V = \delta W$ .

На основании соотношений (1.8) и (1.9) можно написать

$$dU = C_V dT,$$

$$dH = C_p dT.$$

Найдем связь молярных теплоемкостей газов:

$$C_p - C_V = R \text{ или } C_p = C_V + R.$$

Для конденсированных тел можно считать, что

$$C_p \approx C_V.$$

**Закон Кирхгофа** в дифференциальной форме: *температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате этого процесса.*

$$\left( \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P,$$

$$\left( \frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V,$$

где  $\left( \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_P$  и  $\left( \frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} \right)_V$  – температурные коэффициенты теплового эффекта изобарного и изохорного процессов соответственно;  $\Delta C_P$  и  $\Delta C_V$  – изменение теплоемкости системы в результате изобарного и изохорного процессов соответственно.

Закон Кирхгофа в дифференциальной форме позволяет определить лишь изменение теплового эффекта с изменением температуры, а не величину самого

теплового эффекта.

После разделения переменных результаты интегрирования уравнений (5.15) и (5.16) в случае  $\Delta C_p = \text{const}$  и  $\Delta C_v = \text{const}$  следующие:

$$\int_{\Delta H^0}^{\Delta H} d(\Delta H) = \int_{T^0}^T \Delta C_p dT, \quad \Delta H = \Delta H^0 + \Delta C_p (T - T^0),$$

$$\int_{\Delta U^0}^{\Delta U} d(\Delta U) = \int_{T^0}^T \Delta C_v dT, \quad \Delta U = \Delta U^0 + \Delta C_v (T - T^0),$$

Для определения теплового эффекта  $\Delta H$  или внутренней энергии  $\Delta U$  при любой температуре  $T$ , помимо теплоты процесса в стандартных условиях, необходимо знать еще и изменение теплоемкости  $\Delta C_p$  и  $\Delta C_v$ .

В случае когда изменение теплоемкости зависит от температуры, т.е.  $C_p = f(T)$ ,  $C_v = f(T)$  для реакции в общем виде теплоемкость реагирующих веществ в зависимости от температуры выглядит следующим образом:

$$C_B = a_{0,B} + a_{1,B}T + a_{2,B}T^2, \quad C_Q = a_{0,Q} + a_{1,Q}T + a_{2,Q}T^2,$$

$$C_E = a_{0,E} + a_{1,E}T + a_{2,E}T^2, \quad C_R = a_{0,R} + a_{1,R}T + a_{2,R}T^2,$$

где  $a$  – числовые коэффициенты.

Тогда

$$\Delta C = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2.$$

где  $\Delta a_0 = (qa_{0,Q} + ra_{0,R}) - (ba_{0,B} + ea_{0,E})$ ,

$$\Delta a_1 = (qa_{1,Q} + ra_{1,R}) - (ba_{1,B} + ea_{1,E}),$$

$$\Delta a_2 = (qa_{2,Q} + ra_{2,R}) - (ba_{2,B} + ea_{2,E})$$

После разделения переменных и интегрирования получим

$$\int_{\Delta H^0}^{\Delta H} d(\Delta H) = \int_{T^0}^T (\Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2) dT$$

В результате интегрирования уравнений имеем

$$\Delta H = \Delta H^0 + \Delta a_0 (T - T^0) + \frac{1}{2} \Delta a_1 [T^2 - (T^0)^2] + \frac{1}{3} \Delta a_2 [T^3 - (T^0)^3]$$

$$\Delta U = \Delta U^0 + \Delta a_0 (T - T^0) + \frac{1}{2} \Delta a_1 [T^2 - (T^0)^2] + \frac{1}{3} \Delta a_2 [T^3 - (T^0)^3]$$

### ***Изменение энтропии при нагревании системы***

В исследуемом интервале температур от  $T_1$  до  $T_1 + dT$  законно принять ее практически постоянной и равной  $T_1$ , тогда

$$dS = \frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{CdT}{T_1}.$$

Определяя согласно уравнению и суммируя все изменения бесконечно малого изменения энтропии  $dS$  в системе и заменяя сумму в пределе определенным интегралом, получаем

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{CdT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} Cd \ln T.$$

Если нагревание системы проводилось при постоянном давлении, то

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_P d \ln T.$$

### ***Термодинамические потенциалы***

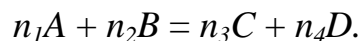
Для квазистатического процесса в закрытой системе при постоянном давлении и температуре изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \Delta H - T \Delta S,$$

### ***Химическое равновесие***

#### ***Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнение изобары реакции***

Рассмотрим в общем виде газовую химическую реакцию



Согласно закону действующих масс

$$K^0 = \frac{\tilde{P}_C^{\sim n_3} \cdot \tilde{P}_D^{\sim n_4}}{\tilde{P}_A^{\sim n_1} \cdot \tilde{P}_B^{\sim n_2}},$$

где  $\tilde{P}_i$  – относительное парциальное давление  $i$ -го компонента системы при равновесии. Константа равновесия для реакции в смеси идеальных газов зависит только от температуры и не зависит от давления. Для определения зависи-

мости  $K^0$  от температуры в дифференциальной форме воспользуемся уравнением Гиббса-Гельмгольца, которое для стандартных условий запишем в виде

$$\frac{d}{dT} \left[ \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right] = - \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}.$$

Комбинируя уравнения, получаем

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}.$$

Уравнение можно также записать в виде

$$\frac{d \ln K^0}{d(1/T)} = - \frac{\Delta_r H^0(T)}{R}.$$

Уравнение полезно при вычислении теплового эффекта реакции  $[\Delta_r H^0(T)]$  графическим путем, если температурную зависимость константы равновесия представить в координатах  $\ln K^0 - 1/T$ . Это уравнение называется уравнением Вант-Гоффа или уравнением изобары реакции (процесс осуществляется при  $P = \text{const}$ ). Согласно которому влияние температуры на константу равновесия обуславливается знаком теплового эффекта. Если  $\Delta_r H^0(T) > 0$  (эндотермический процесс), то первая производная положительна,  $\frac{d \ln K^0}{dT} > 0$ . Следовательно, для эндотермической реакции с повышением температуры константа равновесия будет увеличиваться, т.е. химическое равновесие будет смещаться в сторону продуктов реакции. При  $\Delta_r H^0(T) < 0$  (экзотермическая реакция) первая производная отрицательна  $\frac{d \ln K^0}{dT} < 0$ . При этом с повышением температуры константа равновесия будет уменьшаться и химическое равновесие будет уменьшаться в сторону исходных веществ. Если  $\Delta_r H^0(T) = 0$ , то константа равновесия не зависит от температуры.

### ***Интегральная форма зависимости изменения энергии Гиббса и константы равновесия от температуры***

С использованием  $\Delta_r H_{cp}^0$  и  $\Delta_r S_{cp}^0$  уравнение для зависимости константы

равновесия от температуры примет вид

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r H_{cp}^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_{cp}^0}{R}$$

или

$$\lg K^0 = \frac{A}{T} + B,$$

где

$$A = -\Delta_r H_{cp}^0 / 2,303R \quad \text{и} \quad B = \Delta_r S_{cp}^0 / 2,303R.$$

Согласно уравнению (2.5) зависимость  $\lg K^0$  от обратной температуры выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен  $A$ ; отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат,  $-B$ . Отсюда

$$\Delta_r H_{cp}^0 = -2,303RA, \quad \text{а} \quad \Delta_r S_{cp}^0 = 2,303RB.$$

Этот метод вычисления теплового эффекта реакции называется расчетом  $\Delta_r H_T^0$ , по второму закону термодинамики.

Этот метод обычно используется, если непосредственное определение теплового эффекта (или вычисление по закону Гесса) затруднено.

На рисунке 10.1 приведена зависимость логарифма стандартной константы равновесия  $K^0$  от обратной температуры.

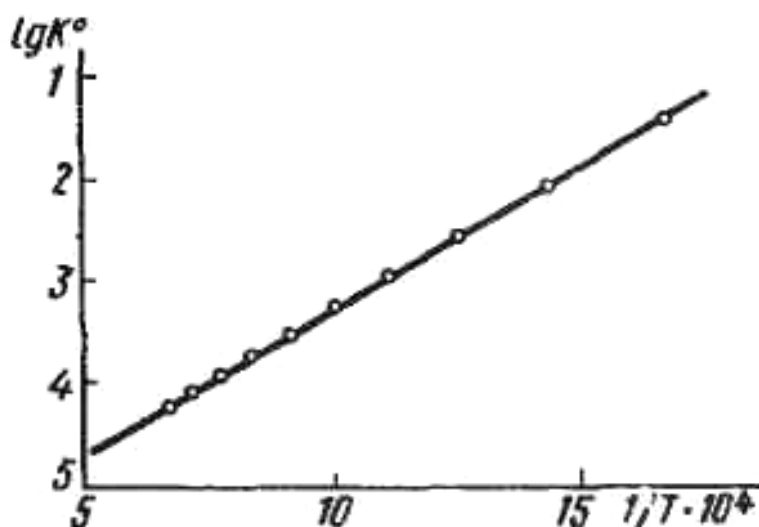


Рисунок 10.1 – Зависимость логарифма константы равновесия реакции  $1,5H_2 + 0,5N_2 = NH_3$  от температуры

Уравнение (2.5) для синтеза аммиака после обработки результатов по способу наименьших квадратов принимает вид

$$\lg K^0 = \frac{2487}{T} - 6,1.$$

Используя полученные значения коэффициентов  $A$  и  $B$  в уравнении для синтеза аммиака, вычислим  $\Delta_r H_{cp}^0$  и  $\Delta_r S_{cp}^0$  для интервала температур 600–1500 К:

$$\Delta_r H_{cp}^0 = -2,303 \cdot 8,314 \cdot 2481 = -54400 \text{ Дж / моль},$$

$$\Delta_r S_{cp}^0 = -2,303 \cdot 8,314 \cdot 6,1 = -116,8 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Метод расчета  $\Delta H$  и  $\Delta S$  по температурной зависимости констант равновесия (расчет по второму закону термодинамики) широко используется в термодинамике и термодинамике.

## **Фазовые равновесия однокомпонентной системы**

### ***Основные понятия и определения***

Система, состоящая из нескольких фаз, называется **гетерогенной**.

**Фазой** называется совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по составу, физическим и химическим свойствам и ограниченных от других частей поверхностью.

Жидкие и твердые фазы называются **конденсированными**. Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется **гетерогенным** или **фазовым**.

По числу фаз системы делят на однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные.

Система может состоять из одного или нескольких компонентов. Рассмотрим однокомпонентную систему.

Условием равновесия в гетерогенной системе является равенство химических потенциалов или равенство дифференциалов химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы.

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta; \quad d\mu_1^\alpha = d\mu_1^\beta$$



Максимальное число фаз, которое может сосуществовать в системе определяется по правилу фаз:  $C=K+2-\Phi$ ,

где  $C$ -число степеней свободы;

$K$ -число компонентов;

2-температура и давление;

$\Phi$ -число фаз.

**Число степеней свободы** ( $C$ )- это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, которые можно произвольно изменять (независимо один от другого) без изменения числа фаз в системе.

По числу степеней свободы системы подразделяют на инвариантные ( $C=0$ ), моновариантные ( $C=1$ ), бивариантные ( $C=2$ ) и т.д.

При  $C=0$  для  $K=1$  найдем  $\Phi_{\max}=3$ .

Т.е. для однокомпонентной системы одновременно не могут сосуществовать более трех фаз, т.е. могут существовать системы: однофазные, двухфазные и трехфазные.

### **Основные уравнения**

Связь между основными термодинамическими параметрами однокомпонентной двухфазной системы, находящейся в состоянии равновесия, выражается **уравнением Клапейрона-Клаузиуса**. Дифференциальные формы уравнения следующие:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T * \Delta V_M}; \quad \Delta H_{\text{ф.п.}} = T * \frac{dP}{dT} = \Delta V_M,$$

где  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ -теплота фазового перехода в условиях равновесия фаз (испарение, плавление, возгонка, превращение модификаций).

$\frac{dP}{dT}$  - температурный коэффициент давления насыщенного пара.

$\Delta V_M$  -разность молярных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Рассмотрим сначала применение уравнения Клапейрона-Клаузиуса к переходу между конденсированными фазами. Для процесса плавления уравнение (3.3) можно записать в таком виде:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{T\Delta V}{\Delta H_{пл}}$$

где  $\frac{dP}{dT}$  изменение температуры плавления при изменении давления на единицу;

T – температура плавления, К;

$\Delta H_{пл}$  – теплота плавления.

Знак производной зависит от знака изменения объема при плавлении. Если  $V_{ж} > V_{т}$  и  $\Delta V > 0$ , то  $\frac{dP}{dT} > 0$ , т.е. если при плавлении объемом жидкой фазы больше твердой, то с увеличением давления температура плавления повышается. Если  $\Delta V < 0$ , то с увеличением давления температура плавления понижается. Таким свойством обладает только небольшое число веществ: вода, висмут и некоторые другие.

Для процессов испарения и сублимации уравнение Клайперона-Клаузиуса можно представить в другом виде, приняв, что при внешних условиях (T, P) далеких от критических  $\gg$ , поэтому

$$\Delta V = V_{п} - V_{ж} \approx V_{п}.$$

Для моль идеального газа

$$V_{п} = \frac{R \cdot T}{P}$$

С учетом этих условий получим:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2}$$

где  $\Delta H_{исп}$  -молярная теплота испарения.

Поскольку  $\Delta H_{исп}$ , R, T всегда положительны, т.е. с ростом температуры давление насыщенного пара над жидкостью всегда увеличивается.

В узком интервале температур можно принять  $\Delta H_{исп} = \text{const}$ , и после интегрирования получаем:

$$\ln P = C - \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

где С-константа интегрирования.

Из уравнения (3.8) видно, что зависимость  $\ln P$  от  $\frac{1}{T}$  имеет линейный характер. По тангенсу угла наклона прямой на графике в координатах  $\ln P - \frac{1}{T}$  можно вычислить теплоту испарения (или сублимации).

Интегрируя уравнение в пределах от  $P_1$  до  $P_2$  и соответственно от  $T_1$  до  $T_2$  получаем (считая  $\Delta H_{\text{исп}} = \text{const}$ )

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}.$$

Значение  $\Delta H_{\text{исп}}$  в уравнениях является средней величиной, справедливой для интервала температур  $T_1 - T_2$ .

**Уравнение Трутона** (для неполярных веществ)

$$\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{н.т.к.}}} = 88,66,$$

где  $T_{\text{н.т.к.}}$  - нормальная температура кипения при давлении  $1,01325 \cdot 10^5$  Па. При равновесии фаз в тройной точке.

$$P_{\text{ж.ф.}}^0 = P_{\text{тв.ф.}}^0,$$

где  $P_{\text{ж.ф.}}^0, P_{\text{тв.ф.}}^0$  - давление насыщенного пара вещества над жидкой и твердой фазами. В тройной точке теплоты возгонки, плавления и испарения связаны уравнением:

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}.$$

Зависимость теплоты фазового перехода от температуры описывается уравнением:

$$\ln \frac{P}{P^0} = \frac{C}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) + \frac{C}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right)^2,$$

где  $C^\alpha$  и  $C^\beta$  - теплоемкости находящихся в равновесии фаз  $\alpha$  и  $\beta$ .

В небольшом интервале температур  $\Delta C_{\Phi.П.} = \text{const}$ , тогда

$$\Delta H_{\Phi.П.}(T) = \Delta H_0 + (T)$$

или  $\Delta H_{\Phi.П.}(T_2) = \Delta H_{\Phi.П.}(T_1) + \Delta C_{\Phi.П.}(T_2 - T_1)$ .

Уравнение зависимости давления насыщенного пара от температуры (для конденсированных фаз) принимает вид:

$$\lg P = \frac{\Delta H_0}{2,3 \cdot R \cdot T} + \frac{\Delta C_{\Phi.П.}}{R} \cdot \lg T + \text{const}$$

или  $\lg P = A \frac{B}{T} + D \cdot \lg T$ ,

где  $\Delta H_0$ -константа интегрирования;

A, B, C-константы.

### Фазовое равновесие двухкомпонентных систем

#### Теоретические основы

К основным типам диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем относятся:

- диаграммы с эвтектикой;
- с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями;
- с ограниченной и неограниченной растворимостью.

Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем приведены на рисунках 10.2 – 10.4.

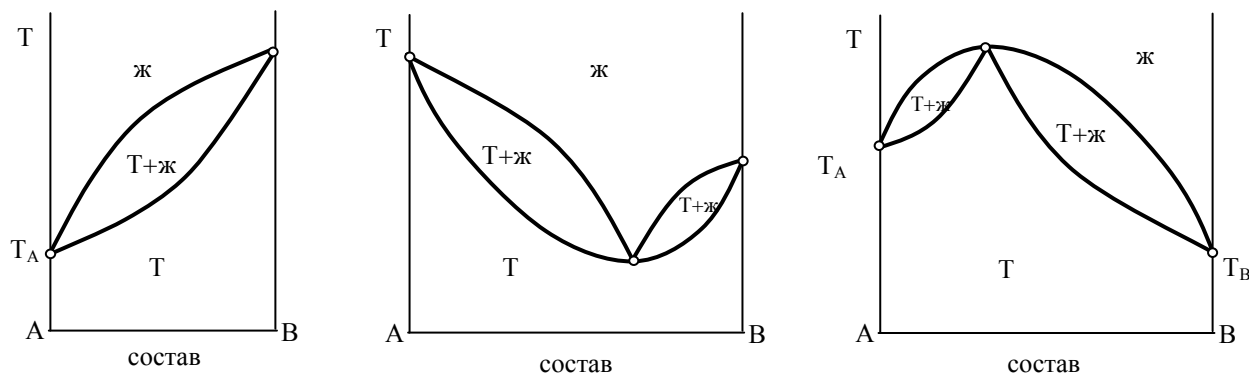


Рисунок 10.2 – Диаграммы плавкости с образованием изоморфных смесей

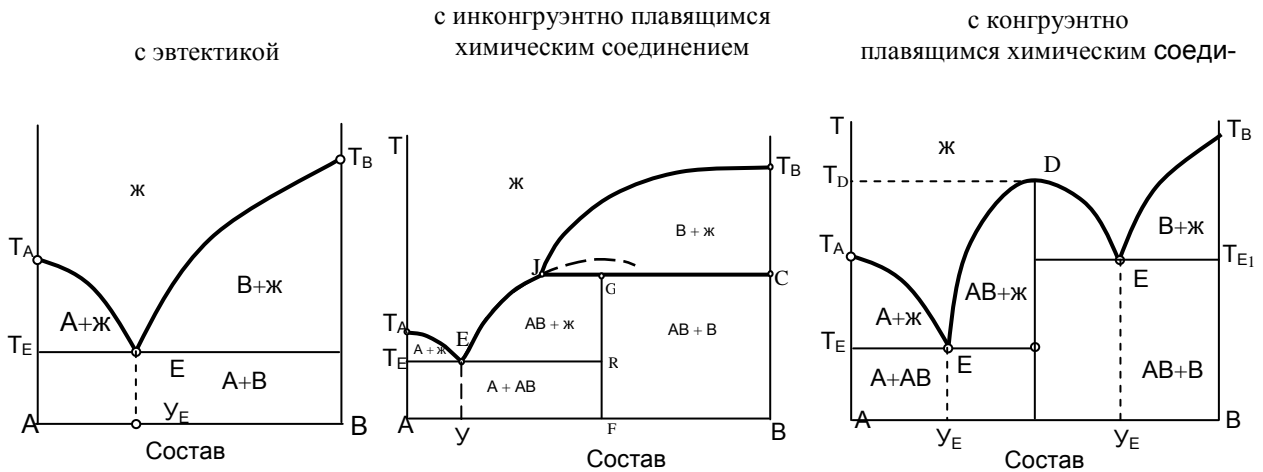


Рисунок 10.3 – Диаграммы плавкости с образованием неизоморфных смесей

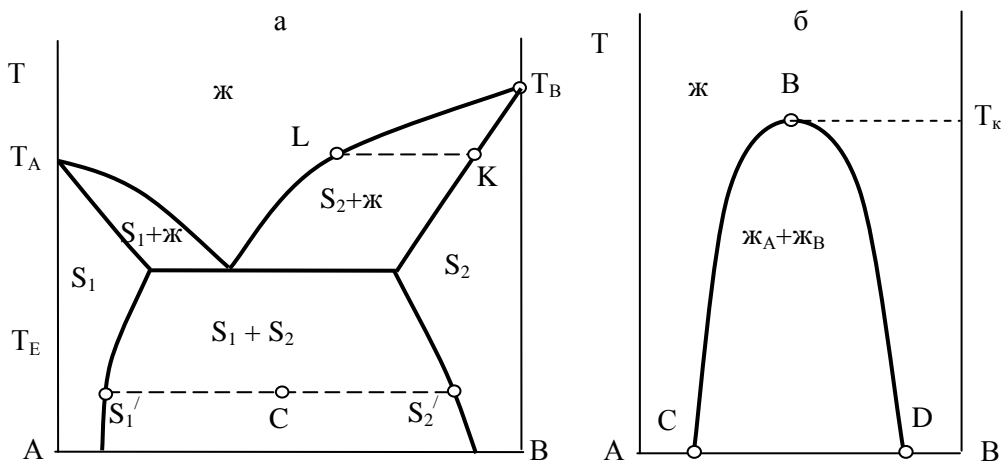


Рисунок 10.4 – Диаграммы плавкости с ограниченной растворимостью в твердой (а) и жидкой (б) фазах

Диаграммы с эвтектикой (рисунок 10.3) характеризуют также зависимость растворимости веществ от температуры. При этом точки, лежащие на левой ветви линии ликвидуса, показывают содержание вещества А в его насыщенном растворе, т.е. его растворимость в веществе В, а точки, лежащие на правой ветви, – растворимость вещества В в А при различных температурах.

Пользуясь понятием идеальной растворимости твердых веществ, можно построить диаграмму плавкости идеальных систем теоретически, используя уравнение Шредера для вычисления растворимости твердых веществ

$$\lg X_i = \frac{\Delta H_{пл,i}}{2,303R} \left( \frac{1}{T_{0,i}} - \frac{1}{T} \right),$$

где  $X_i$  – молярная доля вещества  $i$  в его насыщенном растворе при температуре

$T$ ;  $T_{0,i}$  и  $\Delta H_{пл,i}$  – температура и теплота плавления этого вещества в чистом виде.

Задаваясь температурами, лежащими ниже температур плавления чистых веществ, находим для каждого из них растворимость (молярную долю в насыщенном растворе). Нанося точки на диаграмму, находим точку пересечения обеих ветвей – эвтектическую.

Полученная диаграмма для систем, близких к идеальным, незначительно отличается от экспериментальной.

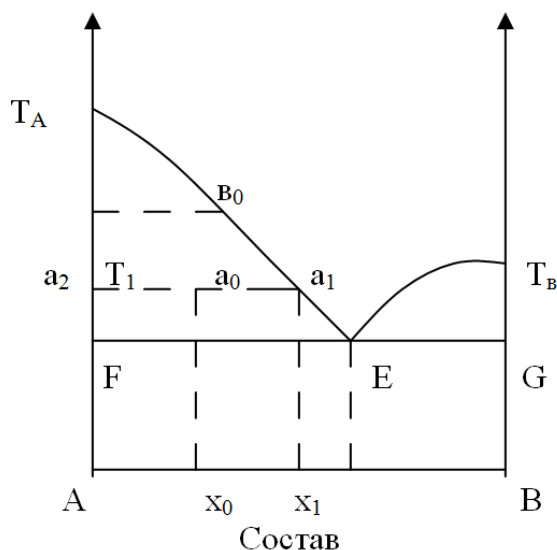
### ***Правило соединительной прямой и правило рычага***

Диаграмма состояния позволяет находить число фаз, их состав и относительное количество каждой из фаз.

Рассмотрим, например, точку  $a_0$  из рисунка 10.5. Эта точка соответствует бинарной системе с мольной долей вещества В, равной  $x_0$ . Такая система при температуре  $T_1$  распадается на кристаллы А (точка  $a_2$ ) и расплав (точка  $a_1$ ) с мольной долей В, равной  $x_1$ . Обозначим общее число молей системы через  $M$ , а через  $m$  молей системы, приходящиеся на расплав, и через  $M - m$  число молей кристаллов. Т.к. все вещество В находится в расплаве, то число его молей в расплаве, равное  $m \cdot x_1$ , совпадает с его полным содержанием в системе  $M \cdot x_0$ , т.е.

$$M \cdot x_0 = m \cdot x_1,$$

откуда



*Рисунок 10.5 – Система с эвтектикой (к выводу правила рычага)*

$$m/M = x_0/x_1,$$

$$1 - m/M = 1 - x_0/x_1 = (x_1 - x_0)/x_1,$$

$$m_0 = m_1 + m_2,$$

где  $m_2$  – масса кристаллов А;

$m_1$  – масса расплава.

Следовательно,

$$m/(M - m) = x_0/x_1 * x_1/(x_1 - x_0),$$

$$m/(M - m) = x_0/x_1 - x_0,$$

т.е. число молей расплава и кристаллической фазы относятся между собой как длины отрезков  $a_2 a_0$  и  $a_0 a_1$ .

$$\frac{\text{число молей кристаллов } (M - m)}{\text{число молей расплава } (m)} = \frac{a_0 a_1}{a_2 a_0}.$$

Это отношение называется правилом рычага, т.к. отрезок  $a_2 a_1$  подобен находящемуся в равновесии рычагу с опорой в точке  $a_0$  и с массами фаз, приложенными к концам  $a_2$  и  $a_1$  и обратно пропорциональными длинам плеч.

Если выразить количества веществ в граммах, а составы фаз в весовых процентах, то, повторив сделанный выше вывод, получаем аналогичное выражение

$$\frac{\text{масса кристаллов } (z)}{\text{масса расплава } (z)} = \frac{a_0 a_1}{a_2 a_0}. \quad (4.5)$$

Фигуративные точки, выражающие составы двух равновесных фаз, называются *сопряженными точками*, например, точки  $a_2$  и  $a_1$ , а кривые, образованные рядами этих точек – *сопряженными кривыми* (кривая  $T_A E$  и прямая  $EF$ ). Линии, соединяющие сопряженные точки, например  $a_2$  и  $a_1$ , называются *нодами* или *коннодами*.

### Химическая кинетика

#### **Основные кинетические уравнения химических реакций различных порядков**

Если реакция протекает по *нулевому порядку*, то

$$v = - \frac{dC}{d\tau} = k,$$

после интегрирования в интервале от  $C_0$  до  $C$  за время от  $0$  до  $\tau$ :

$$C = C_0 - k\tau.$$

Следовательно, в реакциях нулевого порядка концентрация линейно уменьшается со временем. Уравнение (5.1) – кинетическое уравнение реакции нулевого порядка.

Период полураспада (полупревращения)  $\tau_{1/2}$ , равный времени, за которое концентрация исходного продукта уменьшается в два раза ( $C = \frac{1}{2}C_0$ ) составит:

$$\frac{1}{2}C_0 = C_0 - k \cdot \tau_{1/2} \Rightarrow k \cdot \tau_{1/2} = \frac{C_0}{2} \Rightarrow$$

окончательно

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}.$$

Константа скорости может быть найдена из:

$$k = \frac{C_0 - C}{\tau}.$$

Выражение для скорости реакции *первого порядка*:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC.$$

После разделения переменных и интегрирования от  $0$  до  $\tau$  при изменении концентрации от  $C_0$  до  $C$ :

$$\ln C = \ln C_0 - k\tau,$$

и окончательно:

$$C = C_0 e^{-k\tau},$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}.$$

Подставляя  $C = \frac{C_0}{2}$ , уравнение для расчета периода полураспада:

$$\ln \frac{C_0}{2C_0} = -k\tau_{1/2} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$



Таким образом, для реакции *первого порядка* выполняются следующие закономерности: зависимость концентрации от времени экспоненциальная; зависимость логарифма концентрации от времени линейная; период полураспада не зависит от начальной концентрации.

При равенстве концентраций исходных продуктов реакции кинетические уравнения реакций *второго* и *третьего порядков* соответственно запишутся:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC^2 \text{ и } v = -\frac{dC}{d\tau} = kC^3.$$

После разделения переменных:

$$-\frac{dC}{C^2} = kd\tau \text{ и } -\frac{dC}{C^3} = kd\tau,$$

и после интегрирования:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot \tau \text{ и } \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k \cdot \tau.$$

Из (12.8) для реакции второго порядка:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \cdot \tau \Rightarrow k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right).$$

Полагая, что  $C = \frac{C_0}{2}$  для  $\tau = \tau_{1/2}$ :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}.$$

Для реакции третьего порядка:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k \cdot \tau \Rightarrow k = \frac{1}{2\tau} \left( \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right),$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot C_0^2}.$$

Таким образом, для реакций *второго порядка* наблюдается линейная зависимость  $\frac{1}{C}$  от времени (5.9), а период полураспада обратно пропорционален начальной концентрации. Для реакций *третьего порядка* наблюдается линей-

ная зависимость от времени величины, обратной квадрату концентрации исходного продукта реакции. Период полураспада таких реакций обратно пропорционален квадрату начальной концентрации.

### ***Методы определения порядка химических реакций***

*Метод подстановки.* Суть метода в том, что пробуют подставлять опытные данные в кинетические уравнения разных порядков и наблюдают, какое из них дает более постоянную величину константы скорости. Это наиболее простой метод, но и самый ненадежный.

*Метод изоляции (избытка).* Заключается в выделении частного порядка данной реакции по каждому веществу отдельно: общий порядок реакции находится суммированием частных порядков реакции.

*Графический метод.* Экспериментальные значения концентраций реагирующих веществ наносятся на график, отражающий изменение концентрации в зависимости от времени. При этом выбираются такие координатные оси, чтобы график представлял собой прямую линию. Если экспериментальные точки легли на прямую, то координатные оси выбраны удачно и соответствуют порядку реакции.

*Метод периода полураспада.* Период полураспада реакций различного порядка по-разному зависит от  $C_0$ . На основании характера влияния  $C_0$  на  $\tau_{1/2}$  (см. уравнения 5.7, 5.12, 5.15 и 5.17) делается заключение о порядке реакции. Этот метод может быть реализован и в графическом варианте.

## 10.2 ЗАДАНИЕ ПО КОНТРОЛЬНЫМ РАБОТАМ

### КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА 1 "Химическая термодинамика и химическое равновесие"

**Задание 1** Для реакции указанной в таблице 10.1 согласно варианта:

- 1 Выразить температурную зависимость  $\Delta C_p = f(T)$ .
- 2 Выразить температурную зависимость  $\Delta H_{\text{х.реакции}} = f(T)$ .
- 3 Рассчитать тепловой эффект реакции при  $T$ .
- 4 Рассчитать, насколько тепловой эффект реакции, проведенной при постоянном давлении  $Q_p$  отличается от теплового эффекта реакции, проведенной при постоянном объеме  $Q_v$  при  $T$ .
- 5 Рассчитать  $\Delta S^0_{\text{х.реакции}}$  по табличным значениям стандартных энтропий участников реакции.
- 6 Выразить температурную зависимость  $\Delta S_{\text{х.реакции}} = f(T)$ .
- 7 Рассчитать  $\Delta S_{\text{х.реакции}}$  при  $T$ .
- 8 Рассчитать  $\Delta G^0_{\text{х.реакции}}$  по уравнению Гиббса.
- 9 Выразить температурную зависимость  $\Delta G_{\text{х.реакции}} = f(T)$ .
- 10 Рассчитать  $\Delta G_{\text{х.реакции}}$  при  $T$ .

**Задание 2** Зависимость константы равновесия реакции  $A$  (таблица 10.2) от температуры выражается уравнением

$$\lg K = \frac{a}{T} + b \lg T + cT + d$$

коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  приведены в таблице 10.3, давление выражено в Па:

- 1 определите константу равновесия реакции ( $A$ ) при  $T$ , К;
- 2 постройте график  $\lg K = f(T)$  в пределах температур от  $(T - 100)$  до  $(T + 100)$  К;
- 3 как изменяется константа равновесия при повышении температуры;
- 4 определите тепловой эффект реакции ( $A$ )  $\Delta H_T^0$  при  $T$ , К;

5 сопоставьте тепловой эффект, вычисленный в п. 4, с тепловым эффектом, вычисленным по закону Кирхгофа при температуре  $T$ , К;

6 определите стандартное сродство реагирующих веществ при температуре  $T$ , К.

**Задание 3** По зависимости давления насыщенного пара от температуры и плотности данного вещества  $A$  в твердом и жидком состояниях ( $d_{\text{ТВ}}$ ,  $d_{\text{Ж}}$  в  $\text{кг/м}^3$ ) в тройной точке (тр. т):

1 построить график зависимости  $\lg p$  от  $1/T$ ;

2 определить по графику координаты тройной точки,

3 рассчитать среднюю теплоту испарения и возгонки,

4 определить приближенно температуру кипения вещества при нормальном давлении,

5 определить теплоту плавления вещества при температуре тройной точки,

6 вычислить  $dT/dP$  для процесса плавления при температуре тройной точки,

7 вычислить температуру плавления вещества при давлении  $P$ , Па;

8 вычислить изменение энтропии, энергии Гиббса и Гельмгольца, энтальпия, и внутренней энергии для процесса возгонки 1 кмоль вещества в тройной точке.

9 определить число термодинамических степеней свободы при следующих значениях температуры и давления а)  $T_{\text{трт}}$ ,  $P_{\text{трт}}$ , б)  $T_{\text{птк}}$   $P = 1,01 \cdot 10^5$  Па. в)  $T_{\text{нтн}}$ ,  $P_{\text{трт}}$ .

Необходимые для расчета данные взять из таблицы 10.4.

## **КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА 2 "Кинетика химической реакции. Фазовое равновесие"**

**Задание 1** Зная температуру кристаллизации двухкомпонентной системы (таблица 10.5):

1. Постройте диаграмму фазового состояния (диаграмму плавкости системы  $A-B$ ).

2. Обозначить точками: I – жидкий плав, содержащий и % вещества  $A$  при

температуре  $T_1$ ; II – плав, содержащий в % вещества А, находящийся в равновесии с кристаллами химического соединения; III – систему, состоящую из твердого вещества А в равновесии с расплавом, содержащим б % вещества А; IV – равновесие фаз одинакового состава; V – равновесие трех фаз (таблица 6).

3. Определите составы химических соединений.

4. Определите качественные и количественные составы эвтектик.

5. Вычертите все типы кривых охлаждения, возможные в данной системе: укажите на диаграмме, каким составам эти кривые соответствуют

6. В каком физическом состоянии находятся системы, содержащие в, г, д % вещества А при температуре  $T_1$ ? Что происходит с этими системами, если их охладить до температуры  $T_2$ ?

7. Определите число фаз и число термодинамических степеней свободы системы при эвтектической температуре и содержании А % (по объему), а) 95; б) 5.

8. При какой температуре начнет отвердевать сплав, содержащий в % вещества А? При какой температуре он отвердеет полностью? Каков состав первых выпавших кристаллов?

9. При какой температуре начнет плавиться сплав, содержащий г % вещества А? При какой температуре он расплавится полностью? Каков состав первых капель сплава?

10. Вычислите теплоты плавления веществ А и В.

11. Какой компонент и в каком количестве выкристаллизуется, если 2 кг сплава, содержащего а % вещества А, охладить от  $T_1$  до  $T_2$ ?

Данные о температурах начала кристаллизации систем приведены в таблице 10.6.

**Задание 2** Пользуясь данными таблицы 10.7 о ходе процесса по времени  $t$ , мин (с начала реакции):

1. Рассчитайте порядок реакции методом подстановки и графическим методом;

2. Укажите порядок и найдите константу скорости данной реакции, протекающей при заданной температуре  $T$ .

### 10.3 ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ НА КОНТРОЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Таблица 10.1 – Химическая термодинамика

Номер варианта	Реакция	T, К
1	$4 \text{HCl} (\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2 \text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$	600
2	$\text{NH}_4\text{Cl} (\text{тв}) = \text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г})$	500
3	$2 \text{N}_2(\text{г}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 4 \text{NH}_3 (\text{г}) + 3 \text{O}_2(\text{г})$	1200
4	$4 \text{NO}(\text{г}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 4 \text{NH}_3(\text{г}) + 5 \text{O}_2(\text{г})$	800
5	$2 \text{NO}_2 (\text{г}) = 2 \text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г})$	500
6	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{тв}) = \text{MgO}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	400
7	$\text{CaCO}_3(\text{тв}) = \text{CaO} (\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	700
8	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2 \text{NO}_2(\text{г})$	400
9	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{тв}) = \text{CaO}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	350
10	$1/2\text{S}_2(\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г}) + 2 \text{H}_2(\text{г})$	900
11	$1/2\text{S}_2(\text{г}) + 2 \text{CO}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г}) + 2 \text{CO}(\text{г})$	800
12	$2 \text{SO}_2 (\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2 \text{SO}_3 (\text{г})$	600
13	$\text{SO}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{SO}_2\text{Cl}_2 (\text{г})$	400
14	$\text{CO} (\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	900
15	$4\text{CO}(\text{г}) + 2 \text{SO}_2(\text{г}) = \text{S}_2 (\text{г}) + 4 \text{CO}_2$	700
16	$\text{CO} (\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{COCl}_2 (\text{г})$	400
17	$\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	900
18	$\text{CO}_2(\text{г}) + 4 \text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	800
19	$2\text{CO}_2(\text{г}) = 2 \text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$	500
20	$\text{CO}_2(\text{г}) + 4 \text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	400

Таблица 10.2 – Химическое равновесие

№ варианта	Реакция (А)	T, К
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	800
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	750
3	$\beta\text{-NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$	455
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	1300
5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	1000
6	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$	700

Продолжение таблицы 10.2

7	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	400
8	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	400
9	$\text{Ca}(\text{CO}_3) \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	1000
10	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	500
11	$\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2$	1000
12	$\text{S}_2 + 4\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + 4\text{CO}$	900
13	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$	700
14	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2$	400
15	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1000
16	$4\text{CO} + 2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{S}_2 + 4\text{CO}_2$	900
17	$\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$	400
18	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1200
19	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1000
20	$2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$	700

Таблица 10.3 – Химическое равновесие (варианты заданий)

№ варианта	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
1	3724	-9,1298	0,00308	3,401
2	5750	-2,136	-0,000857	-4,710
3	-9650	1,83	-0,00324	28,239
4	-66250	-1,75	0	-10,206
5	-47500	-1,75	0	-13,706
6	-5794	1,75	-0,0005	7,809
7	-2692	1,75	-0,00483	1,944
8	-4600	0,623	-0,00102	17,776
9	-9680	-1,385	-0,000219	17,756
10	-5650	0,67	0,000414	9,616
11	-13810	-0,877	0,00267	8,386
12	-2300	4,34	-0,00162	2,567
13	10373	1,222	0	-18,806
14	2250	-1,75	0,000455	-7,206
15	9874	-7,14	0,00188	-1,371
16	2300	-4,34	0,0000002	-2,576
17	5020	1,75	0	-3,748
18	-2203	0	-0,0000516	2,3
19	7674	-6,23	0,000906	-1,291
20	-29500	1,75	-0,001215	-3,29

Таблица 10.4 – Давление насыщенного пара

Вариант	Состояние				Условия
	твердое		жидкое		
	T, К	P, Па	T, К	P, Па	
1	268,2	401,2	269,2	505	M=18 p=40.5·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =918 d <sub>ж</sub> =1000
	269,2	437,2	272,2	533,2	
	270,2	475,9	273,2	573	
	271,2	517,2	275,2	656	
	272,2	533,2	278,2	760	
			283,2	982	
			288,2	1600	
2	248	7998	260	23327	M=27 p=80.0·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> = 716 d <sub>ж</sub> = 709
	254,4	13300	265	27190	
	258	17995	270	31860	
	259	19995	278	40290	
	260	23327	282	47990	
3	55	1333	60	12663	M=28 P=500·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =1026 d <sub>ж</sub> = 808
	58	3999	64	17329	
	59,2	11997	66	22394	
	63	14663	67,8	27993	
	64	17329	69	31993	
		71	39990		
4	100	4132	105	17329	M=30 p=900·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =1272 d <sub>ж</sub> =1260
	104	8531	112	29653	
	107	14663	114	34738	
	109	19995	115	38657	
	110,5	25367	116	46435	
	112	29653	117	53053	
5	229,2	133,3	273,2	4786	M=32 p=300·10 <sup>5</sup> Па =837 d <sub>ж</sub> =825
	248	694,5	282,5	6665	
	257	1333	298,2	12697	
	267,2	2966	312,5	16369	
	273,2	4786	316,5	18929	
			21328		
6	173	7330	190	31192	M=34 P=450 d <sub>ТВ</sub> =1010 d <sub>ж</sub> =980
	178	11603	196	38657	
	183	16795	200	46655	
	184	19995	207	55986	
	190	31192	215	69476	
		221	77314		



Продолжение таблицы 10. 4

7	196 203 213 220	101325 190491 402360 648480	212 220 223 239 241	592751 648480 674824 1005114 1065237	M=44 P=750 d <sub>ТВ</sub> =1542 d <sub>ж</sub> =1510
8	276,6 278,2 279,2 280,2 281,4	1413 1706 1879 2066 2372	277,2 279,2 281,4 283,2 285,2 288,7	1826 2082 2372 2626 2932 3279	M=46 P=950·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =1240 d <sub>ж</sub> =1290
9	230 233 237 240 243 245 249	26260 31458 39900 49997 58518 66650 86645	236 246 248 249 252,5 253,5	63315 78647 83979 86645 96942 100508	M=52 P=350·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =3010 d <sub>ж</sub> =2955
10	1758,2 1788,2 1810,2 1835,2 1873,2	22,65 63,98 99,97 115,99 300,00	1832 1873,2 1905 1938 1956 1991	187 300 387 486 573 800	M=52,5 P=500·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =6800 d <sub>ж</sub> =6750
11	242,1 252,4 263,8 271,2 280,9 293,0	1333 2666 5332 7998 13330 26660	293 303 308 311 313 316	26660 37724 46188 51720 56186 63317	M=58 P=700·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =822 d <sub>ж</sub> =812
12	183,2 188,0 196,2 199,2 203,7	333,3 586,5 1850 3000 5305	201 203,7 214 216 230,2	4665,6 5305 7198 7998 13328	M=64 P=1000·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =1600 d <sub>ж</sub> =1560
13	131 135 137 139,2 141,5 144,0 146	1333 1999,5 2666 3999 5332 7998 9997,5	137 141 145 146 149 151,4	6665 7331,5 8664,5 9997,5 12663 15996	M=68 P=300·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =1450 d <sub>ж</sub> =1434

Продолжение таблицы 10. 4

14	273,2	3265,8	274,2	3730	M=78 P=900·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =893 d <sub>ж</sub> =890
	274,2	3465,8	275,2	4000	
	276,2	3932,3	276,2	4160	
	277,2	4305,6	278,2	4530	
	278,2	4530	283,2	6050	
			290,2	8930	
15	177,3	15996	180	26660	M=81 P=300·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =1626 d <sub>ж</sub> =1610
	180	19995	185,5	32992	
	182	23994	188	37057	
	184	28659	191	43456	
	185,5	32992	194	41987	
16	99	10675	111	63984	M=83,5 P=800·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =3330 d <sub>ж</sub> =2150
	101,9	13995	115,5	68649	
	103	17330	117	72782	
	104,5	19995	118	77980	
	107,2	26660	119	82646	
	115,5	68649	119,6	87711	
17	272,5	3332,5	275,7	4878,8	M=84 P=120·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =796 d <sub>ж</sub> =788
	273,4	3599,1	280,2	5598,6	
	275,7	4065,6	281,7	5798,6	
	277,2	4398,9	283,3	6198,6	
	279,2	5065,4	285,2	6931,6	
	281,7	5798,6	287,5	7731,4	
18	353,2	39,99	363,3	186,6	M=122 P=850·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =1105 d <sub>ж</sub> =1095
	363,2	79,98	393,2	679,8	
	373,2	186,6	395,2	733,1	
	383,2	393,2	400,7	973,1	
	393,2	679,8	403,7	1133	
			408,7	1399,6	
19	205,2	16796	219,2	55319	M=127,5 P=500·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =2970 d <sub>ж</sub> =2850
	208	19195	224,2	59985	
	209,2	22662	226,7	66650	
	213,2	29859	229,2	75981	
	216,4	35991	231,2	83979	
	220	45988	332,7	87975	
	224,2	59985			
20	334,6	266,6	248,2	1046	M=127,5 P=180·10 <sup>5</sup> Па d <sub>ТВ</sub> =1145 d <sub>ж</sub> =982
	338,4	352,2	353,7	1266,3	
	343,2	533,2	358,2	1399	
	348,2	733,1	363,8	1666	
	353,2	1039,1	368,8	4066	
	353,7	1266,3	373,8	2466	

Таблица 10.5 – Зависимость температуры кристаллизации от состава

Вариант	Система	Состав А, % (по объему)	Т, К начала кристаллиза- ции	Состав В, % (по объему)	Т, К начала кристаллиза- ции
1	А – KCl В – SnCl <sub>2</sub>	0	512	40	460
		5	507	45	481
		10	496	50	497
		15	479	52,5	583
		20	477	55	658
		25	481	70	853
		30	478	80	952
		35	473	100	1050
2	А–KCl В–PbCl <sub>2</sub>	0	769	45	693
		10	748	50	703
		20	713	55	733
		25	701	65	811
		30	710	75	893
		33,5	713	90	1003
40	707	100	1048		
3	А–KCl В–MnCl <sub>2</sub>	0	923	50	769
		8	895	60	731
		15	865	65	705
		25	715	66	701
		34	745	75	705
		36	722	85	925
		38	735	100	1047
		40	747		
4	А–LiCO <sub>3</sub> В–K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	1133	50	788
		9	1050	54,5	778
		20	955	62	765
		33	765	66,6	798
		39,5	773	83,5	911
		44,2	778	100	983
5	А– Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> В–Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	1293	65	983
		10	1216	75,5	903
		20	1113	77,5	906
		25	1063	80	910
		31	953	85	905
		35	963	89,5	893
		45	1003	90	910
		50	1011	95	1055
55	1007	100	1129		

Продолжение таблицы 10.5

6	A-MgSO <sub>4</sub>	0	1292	55	1048
	B - Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	1241	60	1083
		20	1193	63	1098
		30	4116	65	1113
		40	1013	70	1163
		45	953	80	1238
		47	969	90	1323
		50	999	100	1397
7	A-KI	0	658	53	504
	B-CdI <sub>2</sub>	10	643	55	515
		30	696	60	575
		45	520	65	656
		47	470	80	833
		49	468	100	951
8	A-CsCl	0	1147	50	1180
	B-SrCl <sub>2</sub>	10	1124	60	1158
		15	1089	70	1071
		20	1059	80	877
		25	1102	85	862
		35	1155	95	875,8
		40	1166	100	876,6
9	A-LiNO <sub>3</sub>	0	585	50	464
	B-PbNO <sub>3</sub>	10	535,5	60	457,6
		20	489	65	449
		22	479	70	567
		32,5	424	80	598
		36	438	90	519,5
		40	449,5	100	527
10	A-MgCl <sub>2</sub>	0	708	50	767
	B-TlCl	5	698	66,6	796
		15	682	75	658
		28	635	90	950
		33,3	685	100	951
11	A-MgCl <sub>2</sub>	0	991	36,2	759
	B-RbCl	17,5	868	37,5	784
		22,7	800	43,8	816
		23,7	764	50	823
		25,9	746	58,1	809
		28	736	65	783
		29	732	68,3	821
		30,4	743	78,7	898
		33,1	749	100	984
		35,5	745		

Продолжение таблицы 10.5

12	A–MnCl <sub>2</sub>	0	999	45	793
	B–RbCl	15	879	50	799
		22	813	55	797
		27	749	65	755
		30	741	68	733
		32	733	70	743
		35	713	80	803
		40	767	100	923
13	A–MgSO <sub>4</sub>	0	1349	63,9	1200
	B–K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	1308	66,8	1303
		20	1236	71	
		30	1123	75,3	
		40	1019	82,2	
		50	1103	100	
14	A–PbCl <sub>2</sub>	0	708	50	680
	B–	10	679	60	705
	TiCl <sub>4</sub>	15,5	661	66,6	708
		20	675	70	707
		25	680	75	700
		30	676	80	720
		36,5	650	90	752
		40	658	100	773
15	A–NaCl	0	595	35	623
	B–ZnCl <sub>2</sub>	5	589	46	683
		10	577	52,5	769
		15	573	58	813
		25	543	67,7	882
		27	535	100	1075
		30	569		

Таблица 10.6 – Варианты заданий

Вариант	T <sub>1,к</sub>	а	б	в	г	д	T <sub>2 к</sub>
1	483	45	75	5	25	75	463
2	753	30	75	5	25	75	703
3	873	40	80	10	40	80	733
4	923	40	75	10	40	86	768
5	1173	55	90	10	40	72	1023
6	1173	40	95	10	40	95	973
7	723	55	75	10	40	70	503
8	1173	35	90	10	50	70,5	1093
9	1073	35	85	5	25	85	928

10	1023	25	75	5	25	85	923
11	773	55	80	10	25	60	533
12	773	42	80	10	40	90	643
13	973	60	90	10	50	75	844
14	1033	45	95	10	45	75	983
15	673	30	50	5	30	50	543

Таблица 10.7 – Данные о ходе процесса по времени

Вариант	Реакция	Время, мин	Метод контроля за ходом реакции	T, К.
1	$2\text{NCl}_3(\text{ж}) \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Cl}_2$ V - объем $\text{N}_2$ , $\text{см}^3$	4	V	298,2
		6	10	
		22	13	
		$\infty$	26	
		$\infty$	28,5	
2	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KI} = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2$ V – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованное на титрование 25 $\text{см}^3$ пробы	9	V	298,2
		16	4,52	
		52	7,80	
		$\infty$	14,19	
		$\infty$	20,05	
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CCOONa} + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{IC}=\text{CICOONa}$ Исходные концентрации эквивалентны V —объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованное на титрование 25 $\text{см}^3$ пробы	0	V	293,2
		29	24,29	
		0	8,32	
		34.5	21,00	
		34.5	7,00	
4	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + 4\text{HBr}$ Спирт в большом избытке С — концентрация брома, моль/ $\text{дм}^3$	0	C	298.2
		4	4.24	
		6	2.85	
		10	2,49	
		15	2,12	
		0	1,61	
		0	8,48	
		2.5	4,24	
5	$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе V — количество раствора $\text{KMnO}_4$ , пошедшее на титрование пробы, $\text{см}^3$	0	V	303,2
		10	22.8	
		20	13,8	
		20	8,25	

Продолжение таблицы 10.7

6	$Rn \rightarrow Ra$ $V$ —объем газа Rn, см <sup>3</sup>	0	V	293,2
		70	0,102	
		110	0,062	
		140	0,044	
		165	0,033	
		250	0,025	
		450	0,016	
		600	0,003	
		750	0,002	
7	$K_2S_2O_8 + 2KI \rightarrow 2K_2SO_4 + I_2$ $V$ – объем 0,01 н раствора $Na_2S_2O_3$ , пошедшее на титрование 25 см <sup>3</sup> пробы ,см <sup>3</sup>	9	V	298,2
		16	4,52	
		32	7,80	
		∞	14,19	
		∞	20,05	
8	Раствор $N_2O_5$ в $CCl_4$ разла- гается с выделением $O_2$ $V$ — объем $O_2$ , см <sup>3</sup>	20	V	313,2
		40	11,4	
		60	19,9	
		82	23,9	
		100	27,2	
		∞	29,5	
9	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow$ $C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ $C$ —концентрация сахара в данный момент, моль/ дм <sup>3</sup> $C_0$ — начальная concentra- ция сахара 0,65 моль/ дм <sup>3</sup>	0	Co/ C	298
		1435	1	
		4315	1,081	
		7070	1,266	
		11360	1,464	
		14170	1,830	
		16935	2,117	
		19815	2,466	
		29925	2,857	
10	$2KI + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2KCl$ $V$ – объем раствора $Na_2S_2O_3$ , пошедший на титрование $I_2$ , см <sup>3</sup>	1	V	98
		2	2	
		3	4	
		4	6	
		5	8	
		6	10	
		7	12	
		∞	14	

11	$\text{H}_2\text{O}_2$ в присутствии коллоидной платины разлагается с выделением $\text{O}_2$ $V$ — объем $\text{O}_2$ , $\text{см}^3$	10 20 30 $\infty$	V 3,3 5,6 8,1 15,6	353
12	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $a$ — начальные концентрации $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и $\text{NaOH}$ , моль/ $\text{дм}^3$ $x$ — убыль исходных продуктов, моль/ $\text{дм}^3$	0 300 900 1380 2100 3300 7200	а - x 0,0200 0,0128 0,00766 0,00540 0,00426 0,00289 0,00138	293
13	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $V$ — концентрация $\text{N}_2\text{O}_5$ , моль/ $\text{дм}^3$	0 184 319 867 1198 2315 3144	V 2,33 2,08 1,91 1,36 1,11 0,55 0,34	298
14	$\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ $V$ — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедший на титрование 25 $\text{см}^3$ пробы	0 5 10 15 20 25	V 25 20 15 10 5 0,05	298
15	$2\text{HJ} = \text{H}_2 + \text{J}_2$ $V$ — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедший на титрование 25 $\text{мл}^3$ пробы, $\text{см}^3$	5 10 15 20 25 $\infty$	V 1,78 2,24 2,49 3,14 4,24 5,00	298
16	$2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$ $V$ — объем $\text{O}_2$ , $\text{см}^3$	20 40 60 80 100 $\infty$	V 10,4 18,9 22,9 26,2 28,5 33,75	298



Продолжение таблицы 10.7

17	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ $V$ – объем $\text{KMnO}_4$ , концентрации $C(1/5\text{KMnO}_4)=0,1$ моль/дм <sup>3</sup> , пошедший на титрование 20 см <sup>3</sup> $\text{H}_2\text{O}$ после поглощения $\text{SO}_2$ в теч. 1 мин	0,5 5 10 15 20 25 ∞	$V$ 0,2 5,0 10,0 15,0 20,0 25,0 30,0	298
18	$\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$ $V$ – объем раствора $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , погл. $\text{CO}$ , см <sup>3</sup>	0,5 2 4 6 8 10 12 ∞	$V$ 0,1 2,0 4,0 6,0 8,0 10,0 12,0 14,0	298
19	$\text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2 = \text{CH}_2$ $V$ – объем ( $\text{H}_2$ ), см <sup>3</sup>	10 70 110 140 165 200 ∞	$V$ 0,002 0,003 0,007 0,016 0,019 0,025 0,033	298

## ЛИТЕРАТУРА

### *Список основной литературы*

1. Ипполитов, Е. Г. Физическая химия : учебник для студентов вузов / Е. Г. Ипполитов, А. В. Артемов, В. В. Батраков ; под ред. Е. Г. Ипполитова . - М. : Академия, 2005. - 448 с. - (Высшее профессиональное образование). - Библиогр.: с. 446.

2. Зимон, А. Д. Физическая химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон ; М-во образования РФ, МГТИ . - М. : АГАР, 2003. - 320с. - Библиогр.: с. 317.

3. Семиохин, И. А. Физическая химия : учеб. пособие для вузов / И. А. Семиохин . - М. : Изд-во МГУ, 2001. - 272 с. - Библиогр.: с. 256. - Предм. указ.: с. 257-265.

4. Практические работы по физической химии: Учебное пособие для вузов./Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой.– СПб.: Профессия, 2002.-384с., ил.

### *Дополнительная литература*

5. Физическая химия : В 2-х кн. / Под ред. К. С. Краснова, Кн.1, Строение вещества. Термодинамика . - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 2001. - 512с.

6. Физическая химия : В 2-х кн. / Под ред. К. С. Краснова, Кн. 2, Электрохимия. Химическая кинетика и катализ . - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 2001. - 319с.

7. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. - М.: Высшая школа, 1991.

8. Буданов В.В., Воробьев Н.К. Практикум по физической химии. - М.: Химия, 1986.

9. Мищенко К.П., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин.- СПб.: "Иван Федор

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1 – Рефракция атомов (атомных групп) $R_A$

№ п.п.	Атом (атомная) группа	Атомная рефракция $R_A$ , см <sup>3</sup> /моль	№ п.п.	Атом (атомная) Группа	Атомная рефракция $R_A$ , см <sup>3</sup> /моль
1	Водород	1,100	10	Азот	
2	Углерод	2,418		– в алифатических аминах:	
3	CH <sub>2</sub> – группа	4,618		– первичные	2,322
4	Кислород:			– вторичные	2,502
	– гидроксильный	1,525		– третичные	2,840
	– эфирный	1,643		– в первичных ароматических аминах	
	– карбонильный	2,211		– нитрилах	3,016
5	Фтор	0,997		– в имидах	3,118
6	Хлор	5,697		– в аммиаке	2,48
	- хлор при карбониле	6,336	11	Нитрогруппа (в алкилнитратах)	7,59
7	Бром	8,865	12	Нитрогруппа (в нитроариалах)	7,30
8	Йод	13,900	13	Фосфор:	
9	Сера:			– в диалкиларилфосфатах	9,8 ÷ 10,4
	– в R – SH	7,69		– в триалкилфосфатах	9,14
	– в группе SO <sub>3</sub>	11,13			
	– в группе SO <sub>4</sub>	11,18			

### Приложение 2 – Инкременты связей и циклов

№ п.п.	Связь (цикл)	Инкремент $R_i$
1	Двойная связь	1,733
2	Тройная связь	2.398
3	Трехчленный цикл	0.700
4	Четырехчленный цикл	0.46
5	Пятичленный цикл	-0.19
6	Шестичленный цикл	-0.15
7	Цикл C <sub>8</sub> – C <sub>15</sub>	-0.55

**Приложение 3 – Плотность воды  $\rho(\text{H}_2\text{O})$  при различных температурах**

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho(\text{H}_2\text{O}), \text{Г/см}^3$	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho(\text{H}_2\text{O}), \text{Г/см}^3$
15	0,9991	24	0,9973
16	0,9990	25	0,9971
17	0,9988	26	0,9968
18	0,9986	27	0,9965
19	0,9984	28	0,9963
20	0,9982	29	0,9960
21	0,9980	30	0,9957
22	0,9978	40	0,9922
23	0,9976	50	0,9881

**Приложение 4  
Показатели преломления водных растворов сахарозы при  $20^\circ\text{C}$**

Моль- ная до- ля саха- розы $\omega$ , %	$n_D^{20}$	Моль- ная до- ля саха- розы $\omega$ , %	$n_D^{20}$	Моль- ная до- ля саха- розы $\omega$ , %	$n_D^{20}$	Моль- ная до- ля саха- розы $\omega$ , %	$n_D^{20}$
0	1,3329	16	1,3573	32	1,3847	48	1,4158
1	1,3344	17	1,3589	33	1,3865	49	1,4179
2	1,3359	18	1,3505	34	1,3883	50	1,4200
3	1,3373	19	1,3622	35	1,3902	51	1,4221
4	1,3388	20	1,3638	36	1,3920	52	1,4242
5	1,3403	21	1,3655	37	1,3939	53	1,4264
6	1,3418	22	1,3672	38	1,3958	54	1,4285
7	1,3433	23	1,3689	39	1,3978	55	1,4307
8	1,3448	24	1,3706	40	1,3997	56	1,4329
9	1,3463	25	1,3723	41	1,4016	57	1,4351
10	1,3478	26	1,3740	42	1,4036	58	1,4373
11	1,3494	27	1,3758	43	1,4056	59	1,4396
12	1,3509	28	1,3775	44	1,4076	60	1,4418
13	1,3525	29	1,3793	45	1,4096	61	1,4441
14	1,3541	30	1,3811	46	1,4117	62	1,4464
15	1,3557	31	1,3829	47	1,4137	63	1,4486

### Приложение 5 – Охлаждающие смеси из снега (льда) и соли

Если А г соли смешать со 100 г воды при 10-15<sup>0</sup>С, то температура понизится на Δt<sup>0</sup>С. Соли – безводные.

Соль	А, г	Δt, <sup>0</sup> С
CaCl <sub>2</sub>	126.9	23.2
KCl	30	12.6
NaNO <sub>3</sub>	75	18.5
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	18.7
NH <sub>4</sub> Cl	30	18.4
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	60	27.2
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75	6.4

### Приложение 6 – Охлаждающие смеси из воды и двух солей

Если в 100 г воды при 15<sup>0</sup>С растворить указанные количества солей, то наступает охлаждение на Δt<sup>0</sup>С.

Смесь солей	Δt, <sup>0</sup> С.
29г NH <sub>4</sub> Cl + 18г KNO <sub>3</sub>	10,6
22г NH <sub>4</sub> Cl + 51г NaNO <sub>3</sub>	9,8
72г NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 60г NaNO <sub>3</sub>	17,0
82г NH <sub>4</sub> SCN + 15г KNO <sub>3</sub>	20,4
31.2г NH <sub>4</sub> Cl + 31,2 KNO <sub>3</sub>	27
100г NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 100г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	35

### Приложение 7 – Охлаждающие смеси из льда и 2-х солей

Если смешать указанное количество солей со 100г льда, температура понижается на Δt, <sup>0</sup>С.

Смесь солей	Δt, <sup>0</sup> С.
13,5г KNO <sub>3</sub> + 26г NH <sub>4</sub> Cl	17,8
38г KNO <sub>3</sub> + 13г NH <sub>4</sub> Cl	31
52г NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 55г NaNO <sub>3</sub>	25,8
20г NH <sub>4</sub> Cl + 40г NaCl	30,0
13г NH <sub>4</sub> Cl + 37,5 NaNO <sub>3</sub>	30,7
2г KNO <sub>3</sub> + 112г KSCN	34,1
41,6г NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 41,6 NaCl	40,0

## Список литературы

### 1. Основная литература:

1. Физическая химия / В.И. Грызунов, И.Р. Кузеев, Е.В. Пояркова и др. – 2-е изд., стер. – Москва : Издательство «Флинта», 2014. – 250 с. 1. Ипполитов Е. Г. Физическая химия : учебник для студентов вузов / Е. Г. Ипполитов, А. В. Артемов, В. В. Батраков; под ред. Е. Г. Ипполитова. - М. : Академия, 2012. - 448 с. - (Высшее профессиональное образование). - Библиогр.: с. 446.

### 2. Дополнительная литература:

1. Семиохин, И. А. Физическая химия: учебное пособие для вузов / И. А. Семиохин. - М. : Изд-во МГУ, 2001. - 272 с. - Библиогр. : с. 256. - Предм. указ. : с. 265.

2. Зимон, А. Д. Физическая химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон; М-во образования РФ, МГТИ. - М. : АГАР, 2003. - 320с. - Библиогр. : с. 317.

3. Физическая химия: В 2-х кн./Под ред. К.С. Краснова, Кн. 2, Электрохимия. Химическая кинетика и катализ . - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1995. – с. 319.

4. Физическая химия : учебное пособие для вузов / [И. Н. Годнев, К.С. Краснов, Н.К. Воробьев и др.]; под ред. К.С. Краснова. - М.: Высшая школа, 1982. - 687 с. - Библиогр.: с. 663-664. - Прил.: с. 665-672. - Предм. указ.: с. 687.

### **Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины**

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.

2. [www.biblioclub.ru](http://www.biblioclub.ru) – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».

3. [catalog.ncstu.ru](http://catalog.ncstu.ru) – Электронный каталог фолиант СКФУ

4. [www.library.stavsu.ru](http://www.library.stavsu.ru) – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ