

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 очной/заочной формы обучения
направления подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в
химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Невинномысск 2022

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Физическая химия» для студентов очной формы обучения направления подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Составители

Е.В. Вернигорова, ст. преподаватель.

Отв. редактор

Т.С. Чердиченко, канд.хим.наук

/

СОДЕРЖАНИЕ

1	Предмет и содержание курса физической химии	4
	Лабораторная работа 1. Аддитивность рефракции.	4
	Лабораторная работа 2. Рефракция смеси двух жидкостей	19
2	Химическая термодинамика	21
	Лабораторная работа 3. Определение интегральной теплоты растворения	21
	Лабораторная работа 4. Определение интегральной теплоты образования кристаллогидрата	43
3.	Химическое равновесие	49
	Лабораторная работа 5. Изучение влияния температуры на химическое равновесие.	49
	Лабораторная работа 6. Влияние концентрации влияния температуры на химическое равновесие.	59
4.	Химическая кинетика	66
	Лабораторная работа 7. Исследование кинетики реакции йодирования ацетона.	66
	Лабораторная работа 8. Изучение скорости разложения мурексида в кислой среде	84
6	Растворы	89
	Лабораторная работа 9. Определение молекулярной массы вещества криоскопическим методом.	89
	Лабораторная работа 10. Определение молекулярной массы органического вещества из растворов на основе жидких растворителей	107
	Лабораторная работа 11. Определение изотонического коэффициента криоскопическим методом.	109
	Лабораторная работа 12. Определение кажущейся степени диссоциации сильного электролита криоскопическим методом	113
7	Фазовые равновесия	117
	Лабораторная работа 13. Диаграмма состояния однокомпонентной системы – H ₂ O.	117
	Лабораторная работа 14. Изучение гетерогенного равновесия «жидкость↔пар» в бинарных жидких смесях	130
	Приложения	145
	Список литературы	148

1. Предмет и содержание курса физической химии

Лабораторная работа 1. Аддитивность рефракции

Цель работы: 1 Расчет теоретической мольной рефракции исследуемой органической жидкости по правилу аддитивности.

2 Экспериментальное определение мольной и удельной рефракции.

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:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{l}, \quad (1.1)$$

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 (H₂, O₂, Cl₂ 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 $\vec{\mu}_{\text{инд.}}$, пропорциональный напряженности приложенного электрического поля:

$$\vec{\mu}_{\text{инд.}} = \alpha_D \cdot \varepsilon \cdot \vec{E}, \quad (1.2)$$

где $\vec{\mu}_{\text{инд.}}$ – индуцированный в неполярной молекуле дипольный момент, Кл·м;

ε – диэлектрическая проницаемость среды;

\vec{E} – напряженность электрического поля, В/м;

α_D – коэффициент пропорциональности или деформационная поляризуемость.

Деформационная поляризуемость молекулы в целом складывается из 2-х слагаемых: электронной поляризуемости $\alpha_{\text{эл.}}$, которая определяется смещением электронной оболочки молекулы, и атомной поляризуемости $\alpha_{\text{ат.}}$, которая определяется смещением атомных ядер и атомных групп под действием электрического поля, т.е.:

$$\alpha_D = \alpha_{\text{эл.}} + \alpha_{\text{ат.}} \quad (1.3)$$

Поскольку смещение более тяжелых ядер атомов в электрическом поле невелико, $\alpha_{\text{ат.}}$ составляет не $> 5 \div 10\%$ от $\alpha_{\text{эл.}}$, величиной атомной поляризуемости $\alpha_{\text{ат.}}$ пренебрегают и считают, что деформационная поляризуемость молекул определяется только деформацией электронной оболочки, т.е.:

$$\alpha_D \cong \alpha_{\text{эл.}} \quad (1.4)$$

Для полярных молекул, обладающих дипольным моментом $\vec{\mu}$, характерными являются 2 вида поляризации:

– деформационная поляризуемость α_D , аналогичная деформационной поляризуемости неполярных молекул;

– ориентационная поляризуемость $\alpha_{op.}$, которая заключается в стремлении полярной молекулы ориентироваться вдоль направления приложенного поля:

$$\alpha_{op.} = \frac{\vec{\mu}^2}{3KT}, \quad (1.5)$$

где $\alpha_{op.}$ – 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:

$$\alpha = \alpha_{эл.} + \alpha_{ат.} + \alpha_{op.}. \quad (1.6)$$

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 ε согласно уравнению Клаузиуса-Мосотти:

$$\alpha \cdot \frac{4}{3} \pi N = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}, \quad (1.7)$$

где α – электронная поляризуемость молекулы;

$\pi = 3,14$ – постоянная;

N – число частиц вещества в единице объема;

ε – 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 ρ , получим:

$$\frac{4}{3} \pi N_A \cdot \alpha = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = P, \quad (1.8)$$

где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро, част/моль;

P – мольная 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:

$$\varepsilon = n^2. \quad (1.9)$$

Выражение (1.9) представляет собой уравнение Лоренц-Лорентца для переменного тока высокой частоты:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (1.10)$$

где n – показатель преломления среды;

M – молекулярная масса вещества, г/моль;

ρ – плотность вещества, г/см³.

Величина R называется мольной рефракцией вещества; представляет собой меру электронной поляризуемости молекул, содержащихся в 1 моль вещества в поле высокой частоты.

Уравнение (1.10) является основным в рефрактометрии, поскольку позво-

ляет определить молярную 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: 1 г.

Молярная и удельная рефракции связаны соотношением:

$$r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (1.11)$$

Рефракция имеет размерность объема, отнесенного к определенному количеству вещества: удельная рефракция – к одному грамму ($\text{см}^3/\text{г}$); молярная – к одному моль ($\text{см}^3/\text{моль}$).

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:

$$R = \sum R_A + \sum R_i, \quad (1.12)$$

где R – молярная 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 смещение 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 молярную 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 молярных или массовых долей, т.е.:

$$R = N_1 R_1 + N_2 R_2 = N_1 R_1 + (1 - N_1) \cdot R_2, \quad (1.13)$$

$$R = \omega_1 R_1 + \omega_2 R_2 = \omega_1 R_1 + (1 - \omega_1) \cdot R_2. \quad (1.14)$$

Правило аддитивности рефракции жидких смесей распространяется и на удельную рефракцию:

$$r = N_1 r_1 + N_2 r_2 = N_1 r_1 + (1 - N_1) \cdot r_2, \quad (1.15)$$

$$r = \omega_1 r_1 + \omega_2 r_2 = \omega_1 r_1 + (1 - \omega_1) r_2. \quad (1.16)$$

где R_1, R_2 – молярные рефракции компонентов жидкой смеси; см³/моль;

N_1, N_2 – молярные доли компонентов в жидкой смеси;

ω_1, ω_2 – массовые доли компонентов в жидкой среде.

Формулы (1.13 – 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:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{V_A}{V_B} = \frac{n_A}{n_B}, \quad (1.17)$$

где α – угол падения;

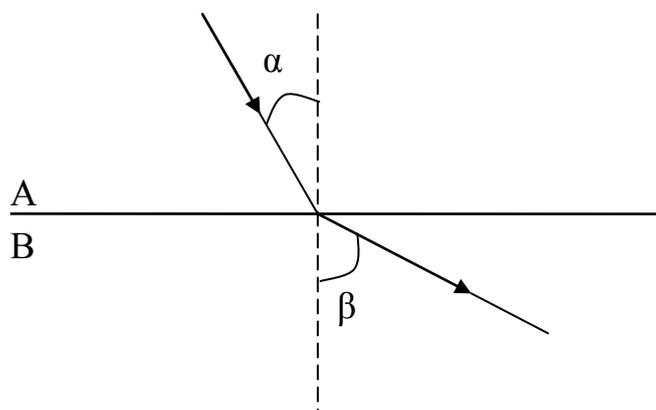
β – угол преломления;

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 α угол преломления β может стать равным 90° , и тогда луч света будет скользить по поверхности раздела сред А – В. При дальнейшем увеличении угла α 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; α – угол падения; β – угол преломления

Рисунок 2.1 – Преломление луча на поверхности раздела

Если угол $\beta = 90^\circ \Rightarrow \sin \beta = 1$, из уравнения (1.17) следует:

$$n_B = n_A \cdot \frac{\sin 90^\circ}{\sin \alpha_{\text{пред.}}} = \frac{n_A}{\sin \alpha_{\text{пред.}}}. \quad (1.18)$$

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 .

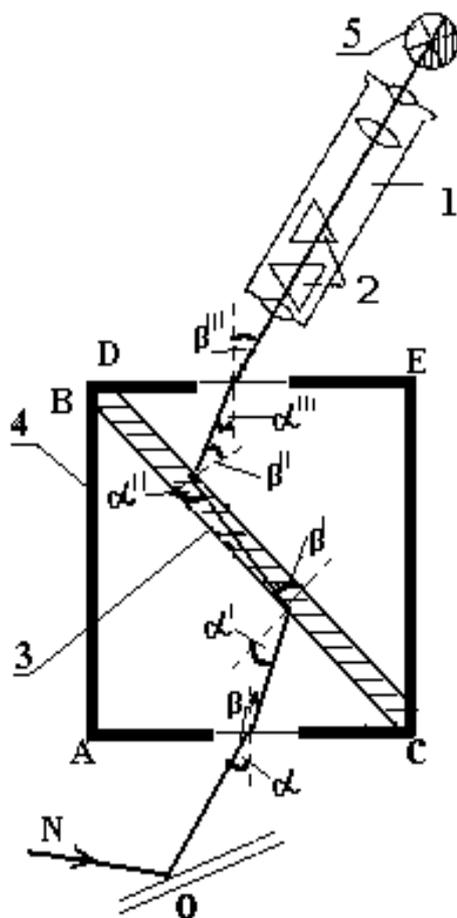
Рефрактометрические измерения на рефрактометре АББЕ- РЕФРАКТОМЕТР ИРФ-454Б2М.

Принципиальная схема

На измерении предельного угла падения $\alpha_{\text{пред.}}$ основано действие рефрак-

тометров – приборов для измерения показателя преломления жидкостей и твердых тел.

Чаще всего для экспрессного определения показателей преломления жидких сред используется отечественный рефрактометр АББЕ-РЕФРАКТОМЕТР ИРФ-454Б2М, 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 АББЕ-РЕФРАКТОМЕТР ИРФ-454Б2М

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 (α) равен углу выхода лучей из призмы DEF (β). Таким образом, луч N, проходя через призмы ABC и DEF в исследуемую жидкость, не изменяет своего направления.

С уменьшением угла падения света α на призму ABC увеличивается угол падения α' на поверхность исследуемой жидкости. Когда угол α' 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 α , но больше предельного угла α' 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 α , но больше предельного угла α' , 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 .

Подготовка рефрактометра к работе по жидкости сравнения – H₂O

1 Промыть несколькими каплями H₂O и тщательно протереть

измерительную призму сухой фильтровальной бумагой.

2 Нанести на поверхность измерительной призмы стеклянным капилляром 2–3 капли H_2O 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_2O 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 $\bar{n}(x)$.

Определение плотности исследуемой органической жидкости пикнометрическим методом

Согласно уравнению (1.10), 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.

б Рассчитать плотность органической жидкости по формуле:

$$\rho(x) = \frac{m(x)}{m(H_2O)} \cdot \rho(H_2O) = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \cdot \rho(H_2O), \quad (1.19)$$

где: $\rho(x)$ – плотность органической жидкости, г/см³;

$m(x)$ – 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 ³	плотность жидкости $\rho(x)$, г/см ³

АППАРАТУРА. МАТЕРИАЛЫ

- 1 Рефрактометр АББЕ-РЕФРАКТОМЕТР ИРФ-454Б2М.
- 2 Пикнометр емкостью ~10см³.
- 3 Весы аналитические ВЛК-200.
- 4 Стаканы химические емкостью 50 см³.
- 5 Пипетки измерительные емкостью 10 см³.
- 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 H_2O 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 $m(\text{H}_2\text{O})$, г	температура измерения плотности, $^{\circ}\text{C}$	табличное значение $\rho(\text{H}_2\text{O})$, г/см ³	плотность жидкости $\rho(x)$, г/см ³

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 $n(\text{H}_2\text{O})$	Табличное значение показателя преломления воды $n_{\text{табл.}}(\text{H}_2\text{O})$	Показатель преломления исследуемой жидкости $n_i(x)$	Средний показатель преломления жидкости $\bar{n}(x)$	Экспериментальная молярная рефракция $R^{\text{экспер.}}(x)$	Теоретическая молярная рефракция $R^{\text{теор.}}(x)$	Относительная погрешность $\varepsilon_{\text{отн.}}, \%$
		$n_1 =$ $n_2 =$ $n_3 =$				

8 По измеренным значениям среднего показателя преломления $\bar{n}(x)$ рассчитать экспериментальные значения молярной (молярной) $R^{\text{экспер.}}(x)$ и удельной $r^{\text{экспер.}}(x)$ рефракции исследуемой органической жидкости по формулам:

$$R^{\text{экспер.}}(x) = \frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} \cdot \frac{M(x)}{\rho(x)}, \quad (1.20)$$

$$r^{\text{экспер.}}(x) = \frac{R^{\text{экспер.}}(x)}{M(x)}, \quad (1.21)$$

где $R(x)$ – молярная рефракция, $\text{см}^3/\text{моль}$;

$r(x)$ – удельная рефракция, $\text{см}^3/\text{г}$;

$M(x)$ – молярная масса исследуемой жидкости, $\text{г}/\text{моль}$;

$\rho(x)$ – плотность исследуемой жидкости, $\text{г}/\text{см}^3$.

9 Рассчитать теоретическое значение молярной $R^{теор.}(x)$ и удельной $r^{теор.}(x)$ рефракций по правилу аддитивности:

$$R^{теор.}(x) = \sum R_A + \sum R_i, \quad (1.11)$$

$$r^{теор.}(x) = \frac{R^{теор.}(x)}{M(x)}, \quad (1.23)$$

где R_A – рефракция атомов, входящих в состав молекулы исследуемой органической жидкости, см³/моль

R_i – инкременты связей и циклов, см³/моль.

10 Рассчитать величину относительной погрешности определения молярной рефракции исследуемой органической жидкости по формуле:

$$\varepsilon_{отн.} = \frac{R^{экспер.}(x) - R^{теор.}(x)}{R^{теор.}(x)} \cdot 100\%. \quad (1.24)$$

Лабораторная работа 2. Рефракция смеси двух жидкостей

Цель работы: Изучение аддитивности рефракции жидкой двухкомпонентной смеси.

Аппаратура. Материалы.

- 1 Рефрактометр АББЕ-РЕФРАКТОМЕТР ИРФ-454Б2М.
- 2 Пикнометр емкостью $\sim 10\text{см}^3$.
- 3 Весы аналитические ВЛК-200.
- 4 Колбы плоскодонные емкостью 50 см^3 .
- 5 Пипетки измерительные емкостью 10см^3 .
- 6 Капилляры стеклянные.
- 7 Фильтровальная бумага.

Организационная форма занятия

1 В конической колбе емкостью 50 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 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 ω_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:

$$\omega_i, \% = \frac{m_i}{m_{см.}} \cdot 100\%, \quad (1.25)$$

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:

$$r_{см.}^{экспер.} = \frac{\bar{n}_{см.}^2 - 1}{\bar{n}_{см.}^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho(см.)}. \quad (1.26)$$

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 ³	Плотность смеси $\rho(см.)$, г/см ³

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:

$$r_{см.}^{теор.} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot \omega_2, \quad (1.15)$$

где: ω_1, ω_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:

$$\varepsilon_{отн.} = \frac{r_{см.}^{теор.} - r_{см.}^{экспер.}}{r_{см.}^{теор.}} \cdot 100\%. \quad (1.27)$$

2 Химическая термодинамика

Лабораторная работа 3 Определение интегральной теплоты растворения

Цель работы: Определение интегральной теплоты растворения химического соединения калориметрическим методом.

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.:

$$\delta q = du + \delta A. \quad (2.1)$$

Откуда:

$$du = \delta q - \delta A. \quad (2.2)$$

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 ΔU 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 (2.2):

$$\int_1^2 du = u_{2(\text{кон.})} - u_{1(\text{нач.})} = \Delta u. \quad (2.3)$$

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:

$$\Delta u = \int_1^2 du = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 P \cdot dV. \quad (2.4)$$

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:

$$Q_V = \int_1^2 du = u_2 - u_1 = \Delta u. \quad (2.5)$$

Т.е. тепловой эффект равновесного изохорного процесса Q_V равен изменению внутренней энергии системы в конечном и начальном состояниях.

Если процесс протекает при постоянном давлении ($P=\text{const}$), то:

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (2.6)$$

где $H = U + PV$ – энтальпия термодинамической системы; функция состоя-

ния 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 (2.5) и (2.6)] 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: $T^0 = 298,15 \text{ К}$, $P^0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $C(x) = 1,0 \text{ моль/дм}^3$.

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: $C \rightarrow CO_{2(g)}$; $H \rightarrow H_2O_{(ж)}$; $S \rightarrow SO_{2(g)}$; $N \rightarrow N_{2(g)}$; $Hal \rightarrow HHal_{(g)}$ и т.п.

Например: стандартной теплотой образования анилина $C_6H_7N_{(ж)}$ является тепловой эффект реакции сгорания 1 моля анилина при стандартных термоди-

намических условиях согласно уравнению:



$$\Delta H_{298, x.p-u}^0 = \Delta H_{сгор.(C_6H_7N)}^0.$$

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:

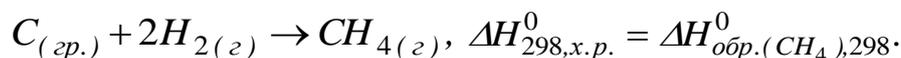
Тепловой эффект химической реакции равен сумме стандартных теплот сгорания исходных реагентов за вычетом суммы стандартных теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов, т.е.:

$$\Delta H_{298, x.p-u}^0 = \sum n_i \cdot \Delta H_{сгор., 298(исх. реаг)}^0 - \sum n_i \cdot \Delta H_{сгор., 298(продуктов)}^0 \quad (2.7)$$

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 стехиометри-

ческих коэффициентов, т.е.:

$$\Delta H_{298, x.p-u}^0 = \sum n_i \cdot \Delta H_{обр., 298(продуктов)}^0 - \sum n_i \cdot \Delta H_{обр., 298(исх.реак.)}^0 \quad (2.8)$$

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.:

$$\Delta H_{298, p-реш.}^0 = \Delta H_{298, разруш.крист.реш.}^0 + \Delta H_{298, сольват.}^0 \quad (2.9)$$

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: $\Delta H_{298, разруш.крист.реш.}^0$ или $\Delta H_{298, сольват.}^0$ 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) $\Delta H_{298, разв.}^0$.

Интегральная теплота разведения $\Delta H_{298, разв.}^0$ – 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 $\Delta H_{298, обр.кр-гидр.}^0$ – это теплота, выделяющаяся при взаимодействии 1 моля безводного химического соединения с кристаллизационной водой.

Теплота образования кристаллогидрата $\Delta H_{298, обр.кр-гидр.}^0$ 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:

$$\Delta H_{298, \text{обр.кр-гидр.}}^0 = \Delta H_{298, \text{р-рения безв.соед.}}^0 + \Delta H_{298, \text{р-рения кр-гидр.}}^0 \quad (2.10)$$

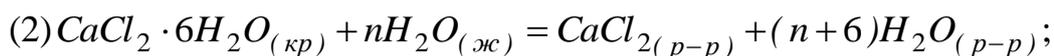
Например: При растворении в воде 10г безводного CaCl_2 выделяется $6,82 \cdot 10^3$ Дж тепла; а при растворении в воде 10г кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поглощается $0,87 \cdot 10^3$ Дж тепла.

Рассчитать стандартную теплоту образования кристаллогидрата $\Delta H_{298, \text{обр.кр-гидр.}(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}^0$ из безводной соли и воды.

Решение: Процесс растворения безводной соли можно представить протекающим в 2 стадии:

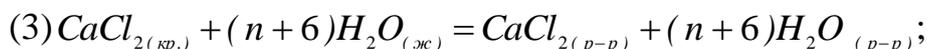


$$\Delta H_{(1)} = \Delta H_{\text{обр.кр-гидр.}}$$



$$\Delta H_{(2)} = \Delta H_{\text{р-рен.кр-гидр.}}$$

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 $\Delta H_{298, \text{р-рен.}\text{CaCl}_2(\text{безв.})}^0$ [$M(\text{CaCl}_2) = 110.99$ г/моль] и стандартной мольной теплоты растворения кристал-

логидрата $\Delta H_{298,p-рен. CaCl_2 \cdot 6H_2O}^0$ $[M(CaCl_2 \cdot 6H_2O) = 219,08]$ 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 $H_2O_{(ж)}$ из гидратированных ионов H^+ и OH^- :



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_3 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 слабого электролита с тепловым эффектом $\Delta H_{дисс.}$. 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 H_3PO_4 едким кали составляет $-63,85 \cdot 10^3$ Дж/моль.

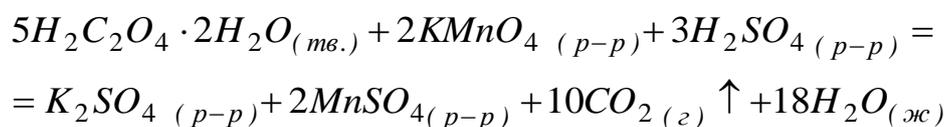
Теплота диссоциации слабого электролита рассчитывается по формуле:

$$\Delta H_{\text{дисс.}} = \Delta H_{\text{слаб.}} - \Delta H_{\text{сильн.}} \quad (2.11)$$

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 H_2O , что приводит к выделению дополнительной теплоты растворения газа. Однако при интенсивном перемешивании реакционной смеси и низком парциальном давлении CO_2 в воздухе можно считать, что весь образующийся CO_2 будет находиться в газообразном состоянии.

Экспериментально установлено, что данная окислительно-восстановительная реакция при $T = 298K$ протекает с достаточной скоростью

при ~3-х кратном избытке щавелевой кислоты. Поэтому, при определении теплового эффекта данной реакции калориметрическим методом необходимо учитывать эндотермический тепловой эффект растворения избыточного количества $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

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 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.

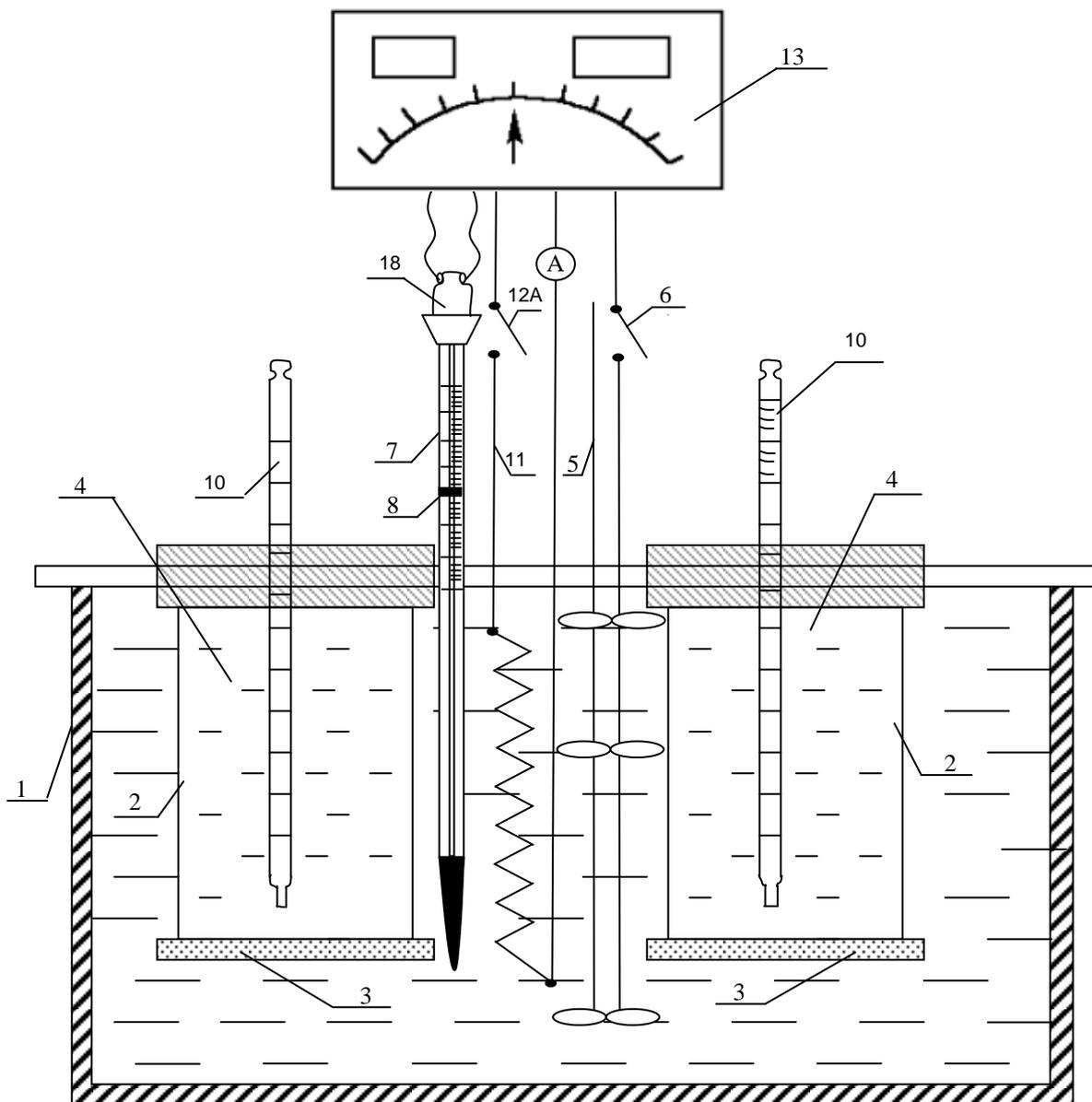
Для равномерного теплообмена между калориметрической жидкостью 4 и изотермической оболочкой 1 калориметр снабжен электрической мешалкой 5, включение которой осуществляется с помощью выключателя 6.

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.

чателем 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 ΔT 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:

$$\Delta H = K \cdot \Delta T \quad (2.12)$$

где ΔH – тепловой эффект исследуемого термохимического процесса;

ΔT – 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 ΔT на среднюю теплоемкость калориметра K , можно получить искомую величину теплового эффекта термохимического процесса ΔH . 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 ΔH исследуемого термохимического процесса.

Определение изменения температуры ΔT 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 ΔT , 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):

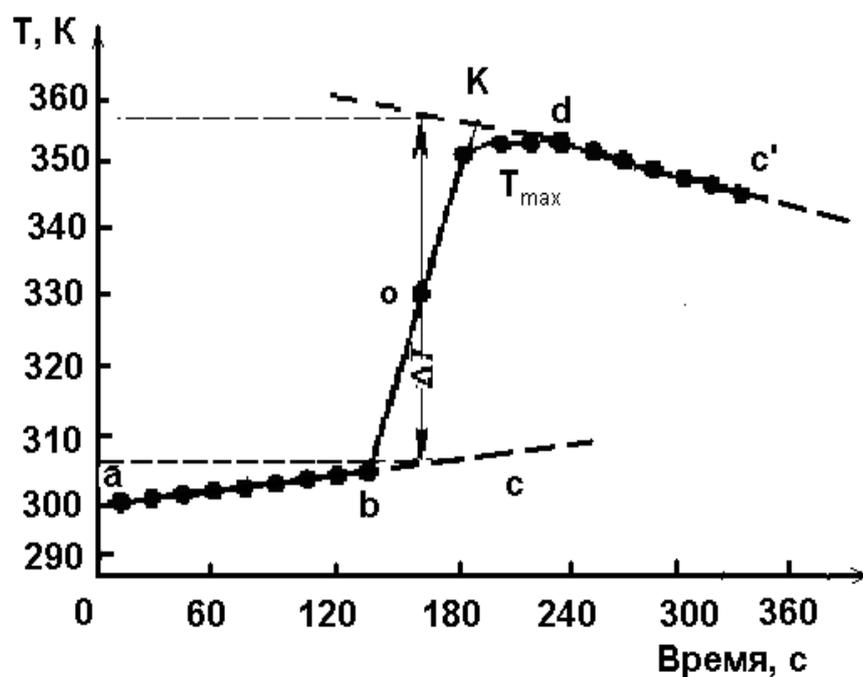


Рисунок 3.2 – Графическое определение ΔT по методу Ланге-Мищенко

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 ΔT 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» vk ; найти середину данного отрезка и отметить на графике точкой «o»;

5 через серединную точку «o» главного периода провести перпендикуляр к оси абсцисс до пересечения с пунктирными линиями cd и bc ;

6 за величину изменения температуры в калориметрическом стакане ΔT принимается длина отрезка перпендикуляра проведенного через серединную точку главного периода «o», заключенного между экстраполяционными прямыми «начального» периода bc' и «заключительного» периода cd .

Определение постоянной калориметра K

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:

$$\Delta H = K \cdot \Delta T . \quad (2.13)$$

Откуда
$$K = \frac{\Delta H}{\Delta T}, \quad (2.14)$$

где ΔT – изменение температуры в калориметрическом стакане при определении K ;

ΔH – 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:

$$\Delta H = J \cdot U \cdot \tau, \quad (2.15)$$

где J – сила тока, А;

U – напряжение на электронагревателе, В;

τ – время пропускания тока через электронагреватель, с.

Подставляя значение ΔH из (2.15) в (2.14), получаем окончательную формулу для расчета постоянной калориметра:

$$K = \frac{J \cdot U \cdot \tau}{\Delta T}. \quad (2.15)$$

Порядок выполнения измерений

1. Установить требуемую температуру в калориметре с помощью контактного термометра 7 (рисунок 3.1);
2. В калориметрический стакан 2 налить 500 см³ 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 0,05⁰С;
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			$\Delta T, \text{K}$
	τ, c	$T, ^{\circ}\text{C}$	T, K	τ, c	$T, ^{\circ}\text{C}$	T, K	τ, c	$T, ^{\circ}\text{C}$	T, 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 Лангмищенко и определить значение ΔT в калориметрической системе при подаче определенного количества теплоты в калориметр от электронагревателя.

13 По установленному графическим методом значению ΔT рассчитать величину постоянной калориметра по формуле (2.15).

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:

$$\Delta H_{298,p-рен.}^0 = \frac{K \cdot \Delta T \cdot M(x)}{m(x)} \quad (2.16)$$

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 800см³.
- 3 Термометры измерительные с ценой деления 0,050С.
- 4 Секундомер.
- 5 Кислота серная H₂SO₄ по ГОСТ 4204-77.
- 6 Калия гидроксид КОН по ГОСТ 24363-80.
- 7 Натрия карбонат Na₂CO₃ по ГОСТ 83-79.
- 8 Аммония карбонат (NH₄)₂CO₃ по ГОСТ 3768-77.

Порядок выполнения измерений

1. Установить требуемую температуру в калориметре с помощью контактного термометра 7.
2. Взвесить навеску массой $m(x) = 10$ г растворяемого вещества в широкой пробирке на технических весах и поместить пробирку с веществом в калориметрический стакан с 500 см³ дистиллированной H₂O 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 убедитесь 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 ΔT 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 (2.16).

Таблица 3.2 – Данные измерения температуры при определении интегральной теплоты растворения

№ из- мер	Предварительный период			Главный период			Заключительный период			$\Delta T, K$	ΔH_{298}^0 р – ния Дж/моль
	τ, c	$T, ^\circ C$	T, K	τ, c	$T, ^\circ C$	T, K	τ, c	$T, ^\circ C$	T, K		

Лабораторная работа 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:

$$\Delta H_{298, \text{обр.кр.гидр.}}^0 = \Delta H_{298, \text{р-рен.бевз.соли}}^0 - \Delta H_{298, \text{р-рен.кр-гидр.}}^0 \quad (2.17)$$

Аппаратура. Материалы

1. Калориметрическая установка.
2. Калориметрические стаканы емк. 800 см^3 .
3. Термометре измерительные с ценой деления $0,05^\circ\text{C}$.
4. Секундомер.
5. Магния сульфат $MgSO_4$ (бевз.).
6. Магния сульфат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ по ГОСТ 6788-77.
7. Натрия карбонат Na_2CO_3 (бевз.).
8. Натрия карбонат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ по ГОСТ 83-79.
9. Меди сульфат $CuSO_4$ (бевз.).
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^3 дистиллированной воды.

3 Взвесить в широкой пробирке на аналитических весах $10,0 \text{ г}$ безводной соли (Na_2CO_3 , $MgSO_4$ либо $CuSO_4$), предварительно прокаленной в сушильном шкафу при $t=120 \div 150^\circ\text{C}$; 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 растворе-

нии данной навески в 500 см^3 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			$\Delta T, \text{K}$
	τ, c	$T, ^\circ\text{C}$	T, K	τ, c	$T, ^\circ\text{C}$	T, K	τ, c	$T, ^\circ\text{C}$	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: $K_{\text{безв.}}$ и $K_{\text{кр. гидр.}}$

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

№ из- мер	Предварительный период			Главный период			Заключительный период			$\Delta T, K$	ΔH_{298}^0 <i>p-ния</i> Дж/моль
	τ, c	$T, ^\circ C$	T, K	τ, c	$T, ^\circ C$	T, K	τ, c	$T, ^\circ C$	T, 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 ΔT в постоянной калориметра.

14. Провести необходимые графические построения по методу Ланге-Мищенко и определить значения изменения температуры в калориметрических стаканах при растворении безводной соли $\Delta T_{p-рен. \text{ соли (безв.)}}$ и растворении кристаллогидрата $\Delta T_{p-рен. \text{ кр-гидр.}}$

15. По установленному графическим методом значению $\Delta T_{p-рен. соли (безв.)}$ рассчитать теплоту растворения безводной соли по формуле:

$$\Delta H_{298, p-рен. соли (безв.)}^0 = \frac{K_{безв.} \cdot \Delta T_{p-рен. соли (безв.)} \cdot M_{соли, безв.}}{M_{(соли, безв.)}}. (2.18)$$

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 (2.17).

$$\Delta H_{298, p-рен. кр-гидр.}^0 = \frac{K_{кр-гидр.} \cdot \Delta T_{p-рен. кр-гидр.} \cdot M_{кр-гидр.}}{m_{(кр-гидр.)}}. (2.19)$$

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 H_2SO_4 , $(NH_4)CO_3$.
- 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 HCl раствором 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 ΔT по методу Ланге-Мищенко.

3. Химическое равновесие

Лабораторная работа 5. 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 дм³ – 2шт.
- 3 Экран из белой бумаги.
- 4 Термометры измерительные с интервалом 0÷100⁰С – 2шт.
- 5 Лед.
- 6 Горячая вода (~70⁰С).
- 7 Аммоний хлористый NH₄Cl 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:

$$\left(\Delta G^{x.p.}\right)_{P,T} = RT \cdot \ln \frac{(P'_C)^c \cdot (P'_D)^d}{(P'_A)^a \cdot (P'_B)^b} - RT \cdot \ln \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b}, \quad (3.2)$$

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
$$\frac{(P'_C)^c \cdot (P'_D)^d}{(P'_A)^a \cdot (P'_B)^b} = \Pi_{P'_i} \quad (3.3)$$

принято называть произведением **неравновесных парциальных давлений** участников реакции $\Pi_{P'_i}$.

$$\text{Величина} \quad \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} = K_p, \quad (3.4)$$

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 (3.4) 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 Π_{P_i} (3.3) и K_p (3.4) в (3.2), получим полное уравнение изотермы в виде:

$$\left(\Delta G^{x.p.}\right)_{P,T} = RT \cdot \ln \Pi_{P_i} - RT \cdot \ln K_p. \quad (3.5)$$

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 $(\Delta G^{x.p.})_{P,T}$ 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.

$$\Pi_{P'_i} < K_p \text{ или } \frac{(P'_C)^c \cdot (P'_D)^d}{(P'_A)^a \cdot (P'_B)^b} < \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \Rightarrow (\Delta G^{x.p.})_{P,T} < 0. \quad (3.6)$$

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.

$$\Pi_{P'_i} > K_p \text{ или } \frac{(P'_C)^c \cdot (P'_D)^d}{(P'_A)^a \cdot (P'_B)^b} > \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \Rightarrow (\Delta G^{x.p.})_{P,T} > 0. \quad (3.7)$$

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.

$$\Pi_{P'_i} = K_p \text{ или } \frac{(P'_C)^c \cdot (P'_D)^d}{(P'_A)^a \cdot (P'_B)^b} = \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \Rightarrow (\Delta G^{x.p.})_{P,T} = 0. \quad (3.8)$$

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 концен-

$$\text{траций, т.е. } P'_A = P'_B = P'_C = P'_D = 1. \quad (3.9)$$

При выполнении этого начального условия уравнение (1.2) принимает вид «**краткого**» уравнения изотермы, которое служит для расчета термодинамической константы химической реакции:

$$\left(\Delta G_{x.p.}^0\right)_{P,T} = -RT \cdot \ln K_p, \quad (3.10)$$

где $\left(\Delta G_{x.p.}^0\right)_{P,T}$ – стандартный изобарно-изотермический потенциал химической реакции, Дж/моль;

K_p – термодинамическая константа химического равновесия.

$$\text{Откуда} \quad K_p = e^{-\frac{\Delta G_{x.p.}^0}{RT}}. \quad (3.11)$$

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):

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT}\right)_P = \frac{\Delta H_{x.p.}}{RT^2}, \quad (3.12)$$

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:

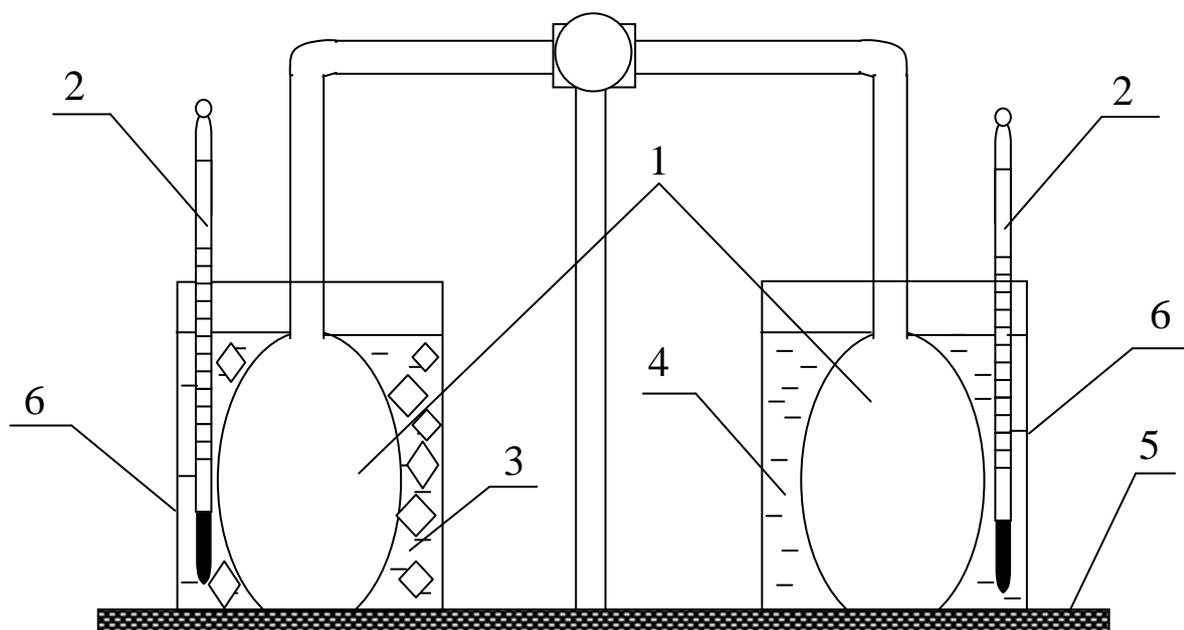
Если к равновесной системе подводится теплота, то равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, протекающей с поглощением тепла.

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 дм³ 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–NH₄Cl;

в правый стакан с водой добавить горячую воду (кипяток) до достижения температуры воды в стакане 50⁰С.

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 NH₄Cl; 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:

$$\Delta H_{298,x.p.}^0 = \sum n_i \cdot \Delta H_{обр.,298(продуктов)}^0 - \sum n_i \cdot \Delta H_{обр.,298(исх.реаг.)}^0 \quad (3.18)$$

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:

$$\Delta G_{298,x.p.}^0 = \sum n_i \cdot \Delta G_{298,обр.(продуктов)}^0 - \sum n_i \cdot \Delta G_{298,обр.(исх.реаг.)}^0 \quad (3.19)$$

3 Рассчитать **стандартную термодинамическую константу химического равновесия** K_p исследуемой реакции, используя краткое уравнение изотермы (3.10) и (3.11).

4 Рассчитать **тепловой эффект** исследуемой химической реакции **при пониженной температуре** T_1 (левый стакан) и **повышенной температуре** T_2 (правый стакан) по закону Кирхгофа:

$$\Delta H_{x.p.}^T = \Delta H_{298,x.p.}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (3.20)$$

5 Рассчитать изменение энтропии $\Delta S_{x.p.}$ при температурах T_1 и T_2 по формуле:

$$\Delta S_{x.p.}^T = \Delta S_{298,x.p.}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (3.21)$$

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:

$$\Delta G_{x.p.}^T = \Delta H_{x.p.}^T - T \cdot \Delta S_{x.p.}^T \quad (3.22)$$

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:

$$\lg \frac{K_p^{T_2}}{K_p^{T_1}} = \frac{\Delta H_{298,x.p.}^0}{2.303 \cdot R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}, \quad (3.23)$$

которое при расчете константы равновесия $K_p^{T_1}$ используется в виде:

$$\lg K_p^{T_1} = \lg K_{298,p}^0 - \frac{\Delta H_{298,x.p.}^0}{2.303 \cdot R} \cdot \frac{298 - T_1}{T_1 \cdot 298}, \quad (3.24)$$

а при расчете константы равновесия $K_p^{T_2}$ – в виде:

$$\lg K_p^{T_2} = \lg K_{298,p}^0 + \frac{\Delta H_{298,x.p.}^0}{2.303 \cdot R} \cdot \frac{T_2 - 298}{T_2 \cdot 298}. \quad (3.25)$$

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 раз- личной тем-ре		
					298 К	T_1	T_2
$\text{NO}_{2(g)}$							
$\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$							

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.

Лабораторная работа 6 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 см³.
- 4 Колбы мерные емкостью 250 см³.
- 5 Колбы конические емкостью 250 см³.
- 6 Хлорид железа FeCl₃ 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:

$$K_C = \frac{(C_C)^c \cdot (C_D)^d}{(C_A)^a \cdot (C_B)^b}. \quad (3.26)$$

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 (3.26) 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 (3.26), 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/дм³

Приготовить рабочий раствор хлорида железа $FeCl_3$ с молярной концентрацией эквивалента $C(1/3Fe^{3+})=0.004$ моль/дм³ разбавлением раствора хлорида железа $FeCl_3$ с молярной концентрацией эквивалента $C(1/3Fe^{3+})=0.1$ моль/дм³.

Для чего:

Отобрать пипеткой аликвоту 10см³ раствора хлорида железа $C(1/3Fe^{3+})=0.1$ моль/дм³ и поместить в мерную колбу емкостью 250 см³.

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/дм³.

2 Приготовление рабочего раствора роданида калия $KSCN$ с молярной концентрацией $C(KSCN)=0.004$ моль/дм³

Приготовить рабочий раствор роданида калия $KSCN$ с молярной концентрацией $C(KSCN)=0.004$ моль/дм³ разбавлением раствора роданида калия с молярной концентрацией эквивалента $C(KSCN)=0.1$ моль/дм³.

Для чего:

Отобрать пипеткой аликвоту 10см³ раствора $KSCN$ с молярной концентрацией $C(KSCN)=0.1$ моль/дм³ и поместить в мерную колбу емкостью 250 см³.

Довести объем раствора в мерной колбе до метки дистиллированной водой. Приготовленный рабочий раствор роданида калия $KSCN$ имеет молярную концентрацию $C(KSCN)=0.004$ моль/дм³.

Изучение смещения химического равновесия в реакционной системе



1 В 4-х конических колбах емкостью 250см³ провести химическую реакцию взаимодействия хлорида железа $FeCl_3$ с роданидом калия $KSCN$.

Для чего:

Поместить в каждую колбу по 50 см³ раствора хлорида железа FeCl₃ с молярной концентрацией эквивалента $C(1/3\text{Fe}^{3+})=0.004$ моль/дм³ и 50 см³ раствора роданида калия KSCN с молярной концентрацией $C(\text{KSCN})=0.004$ моль/дм³.
Добавить в каждую колбу по 50 см³ д/воды. Зафиксировать окраску образовавшихся растворов.

Первую колбу оставить в качестве контрольной;

во 2-ю колбу добавить 15 см³ раствора FeCl₃ с молярной концентрацией эквивалента $C(1/3\text{Fe}^{3+})=0.004$ моль/дм³;

в 3-ю колбу добавить 10 см³ раствора роданида калия KSCN с молярной концентрацией $C(\text{KSCN})=0.004$ моль/дм³;

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 ± 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 ³ р-ра FeCl ₃ C(¹ / ₃ Fe ³⁺)=0.004моль/дм ³				
3	10 см ³ р-ра KSCN C(KSCN)=0.004моль/дм ³				
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 FeCl_3 и KSCN , а также продукта реакции KCl в равновесной реакционной системе и занести в таблицу 4.3.

18 Сделать вывод по проделанной работе.

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.

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.

4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Лабораторная работа 7. Исследование кинетики реакции йодирования ацетона.

- Цель работы:**
- 1 Определение кинетического порядка реакции.
 - 2 Определение константы скорости реакции йодирования ацетона в кислой среде.

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, катализаторов 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.

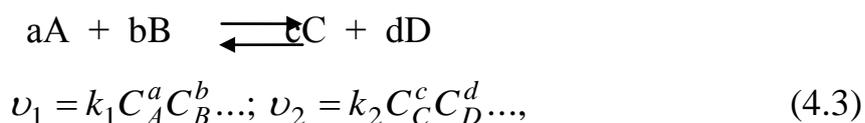
$$\bar{v} = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (4.1)$$

- истинная скорость химической реакции (мгновенная) – изменение концентрации реагирующего вещества бесконечно малый промежуток времени.

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (4.2)$$

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:

$$n_{\text{общ}} = (c + d) - (a + b).$$

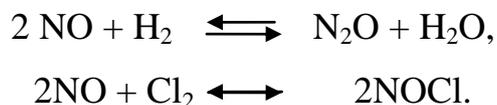
Молекулярность химической реакции – число молекул одновременно участвующих в акте химического взаимодействия. По этому признаку реакции делятся на одно-, двух-, трех молекулярные.

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 $\text{A} + \text{B} + \text{D} \rightarrow \text{C}$ или $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ 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 (γ)

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}, \quad (4.4)$$

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:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (4.5)$$

где k – константа скорости реакции;

T – температура, К;

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:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}. \quad (4.6)$$

Вычтем из первого уравнения второе:

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}, \quad (4.7)$$

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:

$$E_1 - E_2 = -Q_V. \quad (4.8)$$

Таким образом, разность энергий активации прямой и обратной реакций численно равна ее тепловому эффекту.

Уравнение Аррениуса можно представить в интегральной форме записи:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \Rightarrow d \ln k = \frac{E}{RT^2} dT \quad (4.9)$$

после интегрирования:

$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + const, \quad (4.10)$$

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:

$$\ln k = \ln k_\infty - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (4.11)$$

и окончательно в экспоненциальной форме:

$$k = k_\infty e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4.12)$$

где k_∞ - частотный фактор.

Физический смысл энергии активации: энергия необходима для акта хи-

мического 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 φ – угол наклона прямой линии, (рисунок 9.1), соответствующий уравнению.

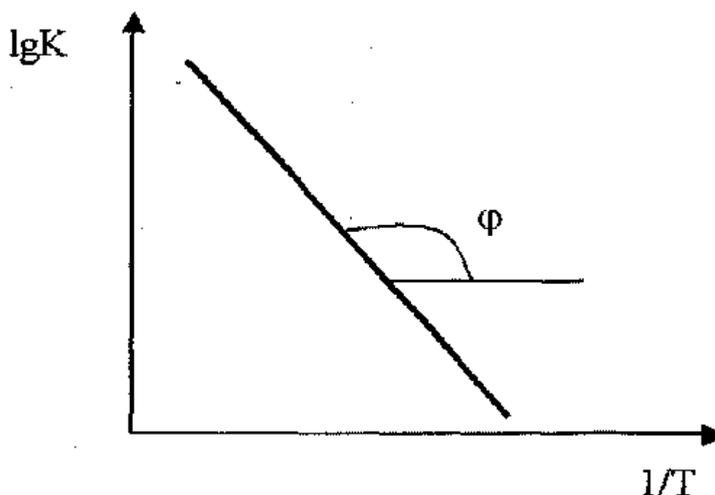


Рисунок 9.1 – Линейная зависимость уравнения Аррениуса.

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 τ :

$$C = C_0 - k\tau. \quad (4.13)$$

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:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}. \quad (4.14)$$

Константа скорости может быть найдена из (13):

$$k = \frac{C_0 - C}{\tau}. \quad (4.15)$$

Выражение для скорости реакции *первого порядка*:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC.$$

После разделения переменных и интегрирования от 0 до τ при изменении концентрации от C_0 до C :

$$C = C_0 e^{-k\tau}, \quad (4.16)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (4.17)$$

Подставляя $C = \frac{C_0}{2}$, уравнение для расчета периода полураспада:

$$\ln \frac{C_0}{2C_0} = -k\tau_{1/2} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (4.18)$$

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:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot \tau \quad \text{и} \quad \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k \cdot \tau. \quad (4.19)$$

Из (5.8) для реакции второго порядка:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \cdot \tau \Rightarrow k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right). \quad (4.20)$$

Полагая, что $C = \frac{C_0}{2}$ для $\tau = \tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}. \quad (4.21)$$

Для реакции третьего порядка:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k \cdot \tau \Rightarrow k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right), \quad (4.22)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot C_0^2}. \quad (4.23)$$

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 лег-

ли 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 каталитические 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:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (24)$$

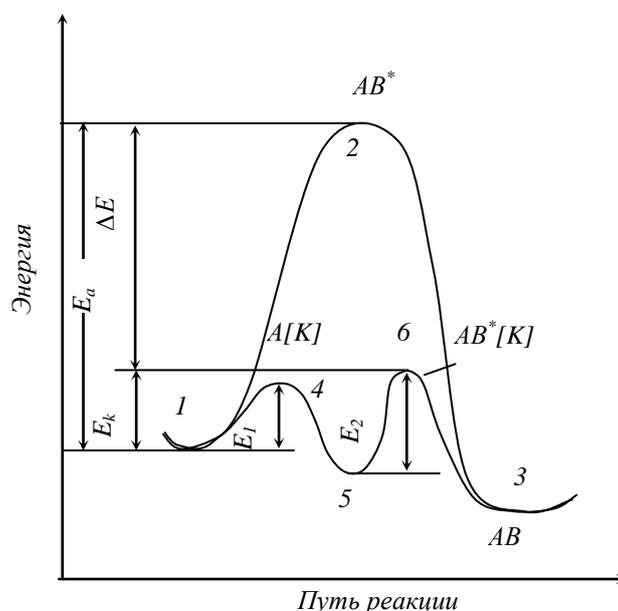


Рисунок 9.2 – Изменение энергии активации бимолекулярной реакции в присутствии катализатора (маршрут 1 – 4 – 5 – 6 – 3) и без катализатора (маршрут 1 – 2 – 3)

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, протекающие 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 гомогенных 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.

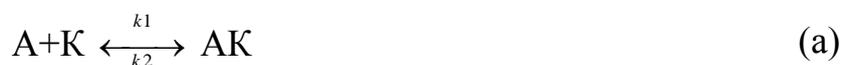
Механизм каталитического действия при гомогенном катализе заключается в образовании между реагирующими веществами и катализатором промежуточных соединений, которые иногда удается выделить или обнаружить аналитически. Ускорение процессов при участии катализаторов в подавляющем

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

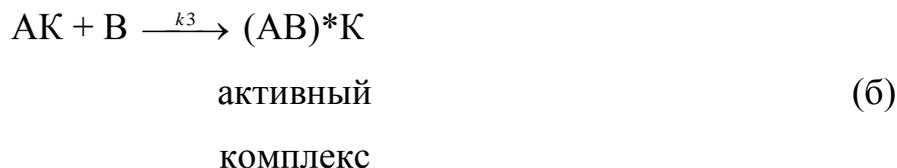


В присутствии катализатора К реакция будет протекать в три стадии:

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 ΔE .

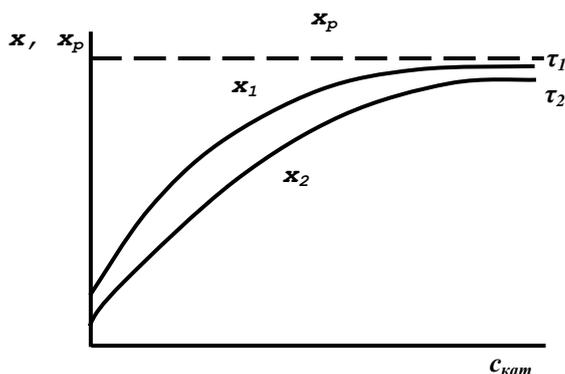


Рисунок 9.3 – Влияние концентрации катализатора $c_{кат}$ на выход продукта

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.

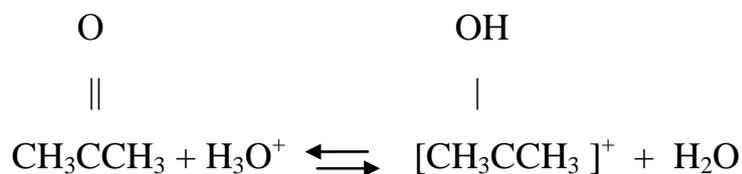
Во внешнедиффузионной области происходят процессы на высокоактивных катализаторах, обеспечивающих большую скорость химических реакций.

Исследование кинетики реакции йодирования ацетона

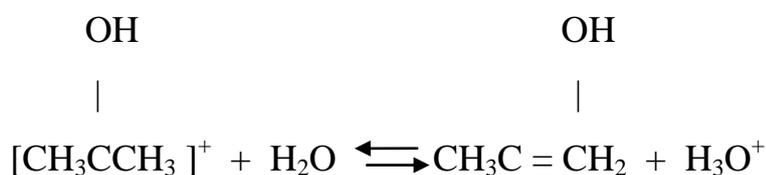
Исследуемая реакция:



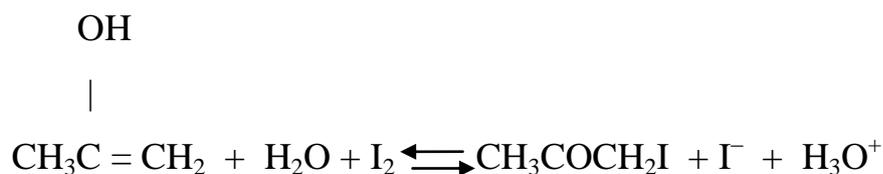
I стадия



II стадия



III стадия



Оборудование. Материалы

1. Термостат.
2. Секундомер.
3. Термометры с ценой деления 0,1 °С.
4. Мерная колба емкостью 500см³ по ГОСТ.
5. Пипетки градуированные, емкостью 5см³ по ГОСТ.
6. Бюретка объемом V=50см³ по ГОСТ.
7. Стаканы химические объемом V=50см³ и V=250см³ по ГОСТ.
8. Воронка стеклянная диаметром D=70 и D=35мм по ГОСТ.
9. Колбы конические объемом 50; 250 см³ по ГОСТ.
10. Йод по ГОСТ – раствор концентрацией C(1/2 J₂) = 0,1 моль/дм³ в 4%-ном КJ.

11. Соляная кислота по ГОСТ – раствор с концентрацией $C(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$.
12. Натрий серноватистоокислый $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по ГОСТ – раствор с концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$.
13. Натрия гидрокарбонат NaHCO_3 по ГОСТ – раствор с концентрацией $C(\text{NaHCO}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.
14. Ацетон по ГОСТ.
15. Крахмал 0,5%-ный водный раствор.

Проведение эксперимента

1. Включить термостат за 30-40 мин до начала работы. На термоконтактном термометре установить заданную преподавателем температуру (32-34⁰С).

2. Взвесить навеску ацетона, для чего:

2.1. Взвешивают на аналитических весах колбу емкостью 50 см³ с пришлифованной пробкой с 20 мл д/Н₂О. Результат взвешивания m_1 записывают в таблицу 2.1.

2.2. Во взвешенную колбу с водой добавляют 2,0 г ацетона ($\rho = 0,792 \text{ г/см}^3$) 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:

$$M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = m_2 - m_1, \text{ г}$$

и заносят в таблицу 9.1.

3. Подготовить йодирующую смесь и провести термостатирование исходных растворов реагентов. Для этого:

3.1. В мерную колбу емкостью 500 см³ пипеткой поместить по 50 см³ стандартного раствора йода с концентрацией $C(1/2 \text{ J}_2) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ в 4 %-ном КJ и раствора HCl с $C(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ и долить д/Н₂О до объема ниже метки примерно 40 см³

3.2 В мерную колбу с раствором J₂ 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.

4. Во время термостатирования растворов готовят бюретку для титрования объемом 25 см³. Для чего: промывают ее дистиллированной водой, а затем дважды раствором Na₂S₂O₃ с C(Na₂S₂O₃) = 0,01 моль/дм³ и заполняют ее этим же раствором до нулевой отметки (по нижнему мениску).

5. Проведение химической реакции иодирования ацетона.

5.1. По окончании времени термостатирования водный раствор ацетона переносят в мерную колбу с реакционной смесью (J₂ + 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 см³ переносят в коническую колбу емкостью 100 см³ содержащую 10 см³ раствора NaHCO₃ с C(NaHCO₃) = 0,1 моль/дм³.

5.3. Подготовленную таким образом пробу реакционной смеси титруют раствором Na₂S₂O₃ с C(Na₂S₂O₃)=0,01 моль/дм³ 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 Na₂S₂O₃ 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 ₃ H ₆ O)	C(1/2 J ₂), моль/дм ³	K(J ₂)	C(Na ₂ S ₂ O ₃), моль/дм ³	K(Na ₂ S ₂ O ₃)	Температура опыта t, °C

Таблица 9.2 – Экспериментальные данные

№ пробы	Время от начала опыта τ_1 , с	Объем титранта		Константа скорости К		
		V_{τ_1} , см ³	V_0 , см ³	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 , прошедшего 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/дм³;

$K(J_2)$, $K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – поправочные коэффициенты;

$V_{\text{аликв}}$ – объем аликвоты реакционной смеси, см³.

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.

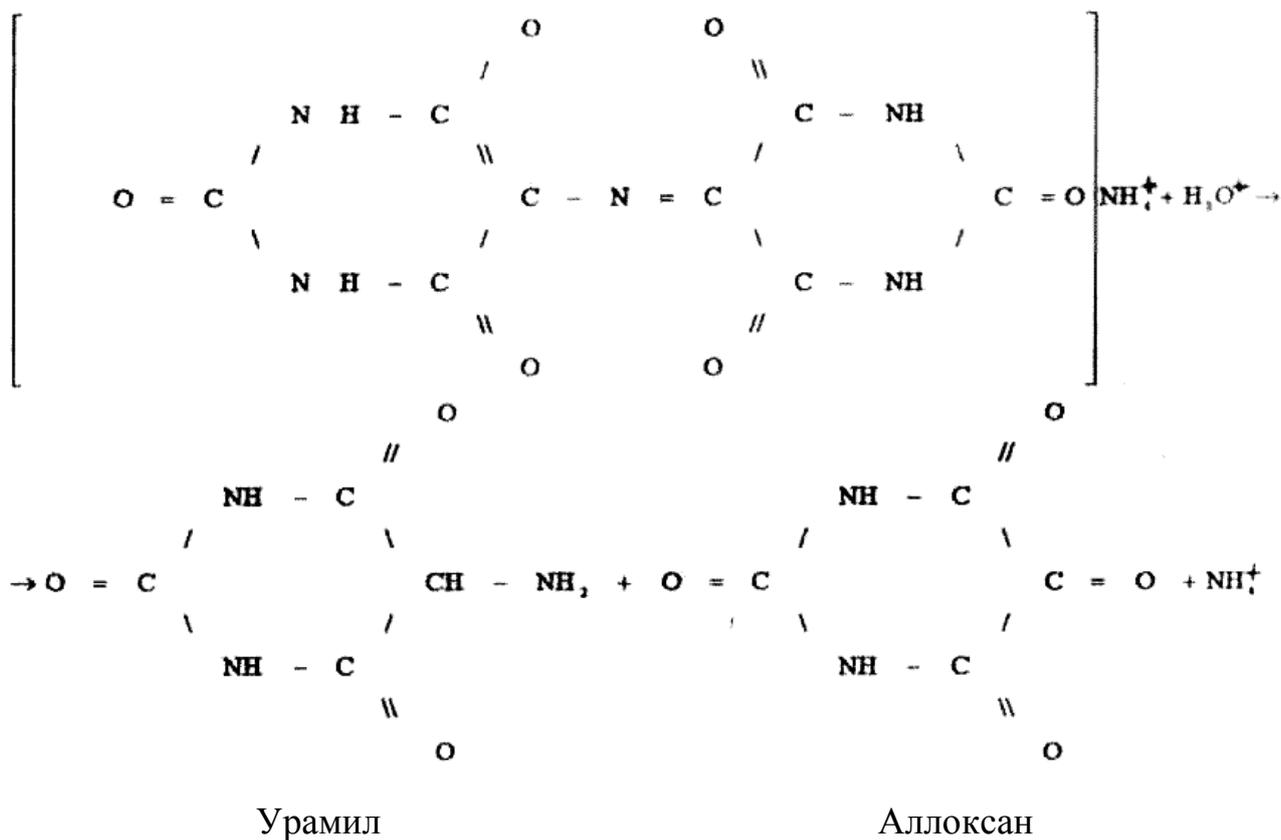
Лабораторная работа 8 Изучение скорости разложения мурексида в кислой среде

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/дм³.
- 4 Пипетки $V = 20; 50$ см³.

- 5 конические колбы $V = 250 \text{ см}^3$, 4 шт.
- 6 Водный раствор 0,016%-ного мурексида
- 7 Кюветы кварцевые $l = 10 \text{ мм}$, 2 шт.

Проведение эксперимента

1. Включить термостат за 30-40 минут до начала работы. Задать контактным термометром температуру $35\text{-}36 \text{ }^\circ\text{C}$.
2. Через 20 минут поместить в термостат: а) раствор 0,016%-ного мурексида в мерной колбе ёмкостью 500 см^3 ; б) раствор HCl с концентрацией $C(\text{HCl}) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$ в мерной колбе ёмкостью 100 см^3 . Оба раствора оставить в термостате на 30 минут.
3. Включить Фотозлектроколориметр 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^3 отобрать пипетками по 90 см^3 водного раствора 0,016%-ного мурексида.
 - 4.2 В колбу №1 с раствором мурексида добавить 10 см^3 раствора HCl $C(\text{HCl}) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$; в колбу №2 с мурексидом – добавить 7 см^3 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

Комнатная температура				Температура термостата				
Время колорим. (мин)	Объём добавленного раствора HCl				Объём добавленного раствора HCl			
	V (HCl)= 10 см ³		V (HCl)= 7 см ³		V (HCl)= 10 см ³		V (HCl)= 7 см ³	
	Опт плотн D _i	Опт плотн \bar{D}	Опт плотн D _i	Опт плотн \bar{D}	Опт плотн D _i	Опт плотн \bar{D}	Опт плотн D _i	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 см³ отобрать пипетками по 90 см³ водного раствора 0,016%-ного мурексида из термостата (отбирать быстро!).

5.2 В колбу 3 с раствором мурексида добавить 10 см³ раствора HCl $C(HCl) = 0,02$ моль/дм³; в колбу №2 с мурексидом – добавить 7 см³ 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 τ_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 τ от начала реакции;

τ – 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

Комнатная температура				Температура термостата				Энергия активации, E	Энтродпия активации, ΔS	
Время колорим. (мин)	Константа скорости реакции				Константа скорости реакции					
	V (HCl)= 10 см ³		V (HCl)= 7 см ³		V (HCl)= 10 см ³		V (HCl)= 7 см ³			
	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.

5 Растворы

Лабораторная работа 9. Определение молекулярной массы вещества криоскопическим методом.

Цель работы: Определение молекулярной массы органического вещества по экспериментально установленной величине понижения температуры замерзания раствора ΔT_3 .

Основные положения криоскопии

В основе криоскопических измерений лежит экспериментальное определение понижения температуры кристаллизации разбавленного раствора ΔT_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, кристалли-

зации 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.

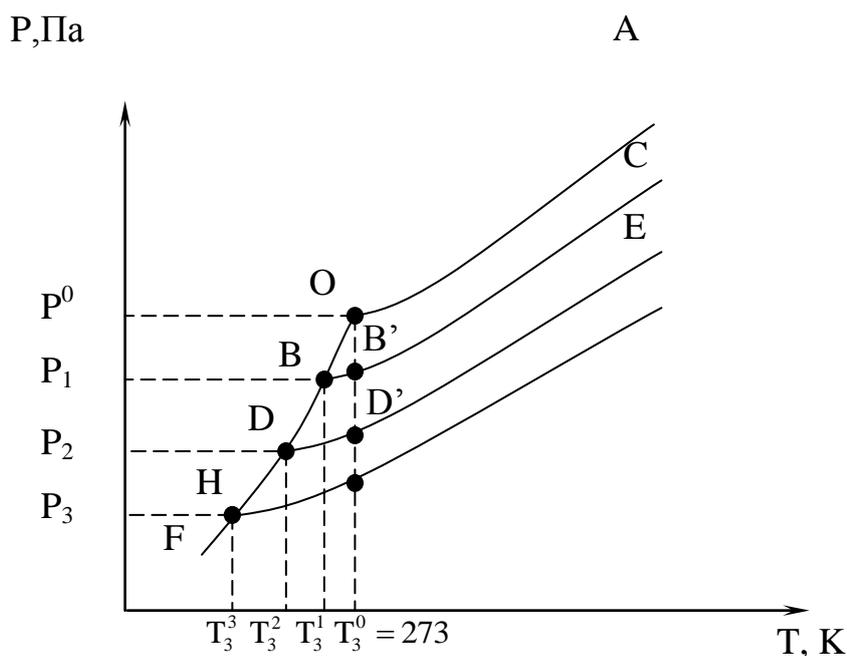
Жидкая фаза (чистый жидкий растворитель или жидкий растворитель на его основе) замерзает (кристаллизуется) при такой температуре, при которой давление насыщенного пара над жидкой фазой становится равным давлению насыщенного пара над твердой фазой.

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 ΔT_3 , которая равна разности между температу-

рами 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 ΔT_3 пропорционально понижению давления пара ΔP_l , которое, согласно 1-му закону Рауля, прямо пропорционально концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_3 = k \cdot m_2, \quad (5.2)$$

где ΔT_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 ΔT_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 ΔT_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:

$$N_2 \cong \frac{m_2}{\frac{1000}{M_1}} = \frac{m_2 \cdot M_1}{1000}. \quad (5.14)$$

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 ΔT_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 α . Если электролит концентрации C при диссоциации образует ν частиц, имеет степень диссоциации α , 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 CaCl₂, Na₂SO₄ и т.п.), либо к $i \rightarrow 4$ (в случае AlCl₃, FeCl₃ 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 ΔT_3 – понижение температуры замерзания раствора неэлектролита с молярной концентрацией m_2 ;

$\Delta T_3'$ – понижение температуры замерзания раствора электролита с молярной концентрацией m_2 .

Выражение (5.22) является расчетной формулой для определения изотонического коэффициента i криоскопическим методом.

Определение кажущейся степени диссоциации сильных электролитов

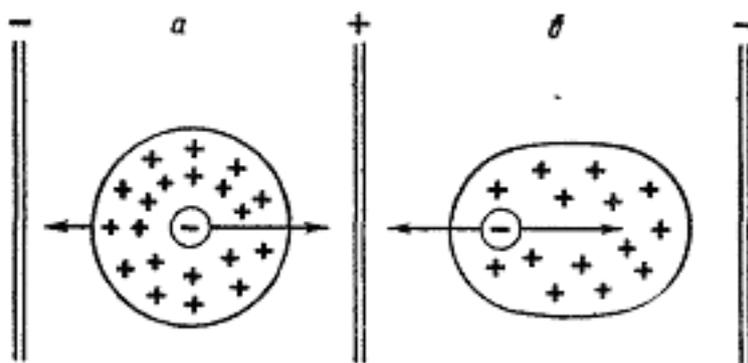
Сильные электролиты в водных растворах диссоциированы практически

нацело, т.е. на 100%.. Казалось бы, понятие степени электролитической диссоциации α , 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 электродам во внешнем электрическом поле.

Релаксационный эффект торможения является следствием асимметрич-

ности 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 ν раз ($i = \nu$).

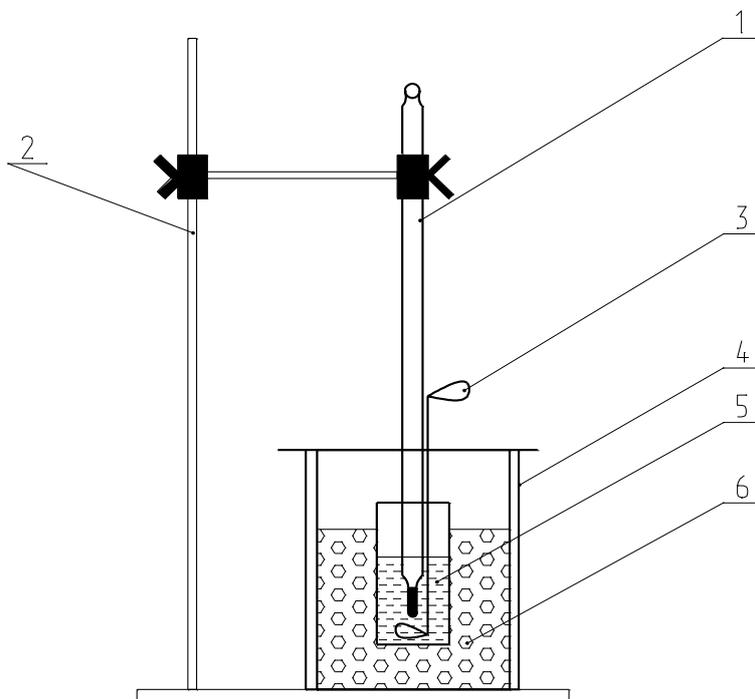
Однако в реальных растворах сильных электролитов изотонический коэффициент $i < \nu$, т.к. ионы в растворе связаны силами электростатического взаимодействия и не могут проявлять себя как вполне свободные частицы. Чем больше силы межионного взаимодействия, тем больше отклоняется данный реальный раствор 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 NH_4Cl . 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).

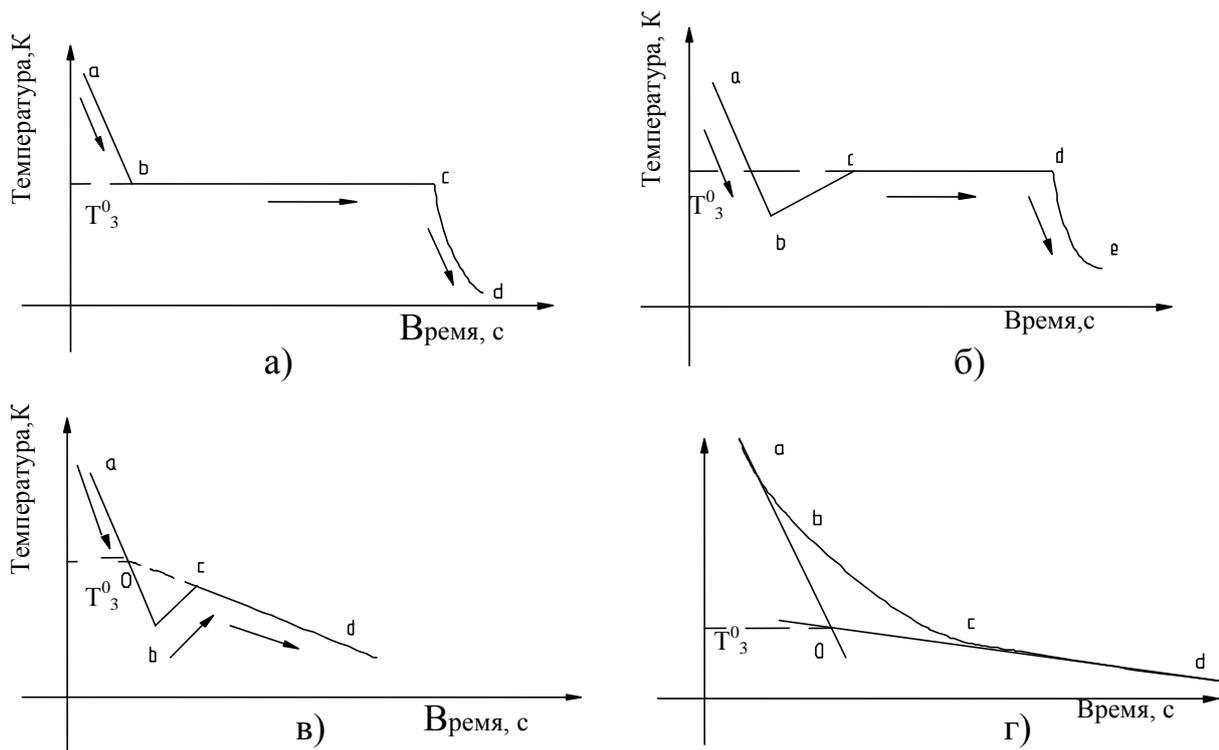


Рисунок 5.4 – Кривые охлаждения

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 - 3⁰С. 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.

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 $T_{пл.}=293\div 373\text{K}$, которую можно достичь в лабораторных условиях на водяной бане;
- жидкие растворители должны иметь температуру плавления $T_{пл.}=260\div 293\text{K}$, 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 ($T_{пл.} = 273\text{K}$) и бензол ($T_{пл.} = 278,533\text{K}$); в качестве твердых растворителей – фенол ($T_{пл.} = 314\text{K}$), дифениламин ($T_{пл.} = 327\text{K}$).

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 C_6H_5OH по ТУ 6-09-40-3245-88.
- 7 Хлороформ $CHCl_3$ по ГОСТ 7558-77.
- 8 Нафталин $C_{10}H_8$ по ТУ 6-09-3457-87.
- 9 Антрацен $C_{14}H_{10}$ по ТУ 6-09-2283-72.
- 10 Антрахинон $C_{14}H_8O_2$ по ТУ 8-09-3754-72.
- 11 Аммоний хлористый NH_4Cl по ГОСТ 3773-60.
- 12 Дифениламин $C_{14}H_{10}O_2$ 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 ~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 $0,05^{\circ}C$.

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 ΔT_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 (дифенил-амине) органического вещества по формуле (5.19). Результаты расчета занести в таблицу 5.1.

9 Сравнить молекулярную массу органического вещества $M_2^{эксп.}$, установленную криоскопическим методом со справочной величиной $M_2^{справ.}$.

Таблица 5.1 – Данные для расчета молекулярной массы растворенного вещества

Масса пробирки $q_{проб.}$, Г	Масса пробирки с фенолом, Г	Масса растворителя (фенола) q_1 , Г	Масса растворенно- го вещества q_2 , Г	Моляльность рас- твора m_2	$K_{кр}^{эксп}$	$M_2^{эксп}$	$M_2^{справ}$

Таблица 5.2 – Данные для кривых охлаждения

Растворитель (фенол)			Раствор		
Время $\tau, с$	Температура		Время $\tau, с$	Температура	
	$^{\circ}C$	К		$^{\circ}C$	К

Лабораторная работа 10 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 C_6H_6 по ГОСТ 5955-75.
- 9 Нафталин C_{10}H_8 .
- 10 Аммоний хлористый NH_4Cl 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 ΔT_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 $M_2^{\text{справ.}}$.

Лабораторная работа 11 Определение изотонического коэффициента криоскопическим методом

Цель работы: Определение изотонического коэффициента сильного электролита по экспериментально установленным величинам понижения температур замерзания растворов электролита $\Delta T_3^{\text{Э}}$ и неэлектролита $\Delta T_3^{\text{НЭ}}$ одинаковой моляльной концентрации.

Теоретические основы

Криоскопическое определение изотонического коэффициента проводится на водных растворах симметричных, 1 – 1 зарядных сильных электролитах: KCl, KI, NaNO₃ (по заданию преподавателя). В качестве неэлектролита используется водный раствор сахарозы.

Оборудование. Материалы

- 1 Криостат.
- 2 Водяная баня.
- 3 Термометр измерительный в интервале температур – 10 ÷ 50⁰С с ценой деления 0,5⁰С.
- 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 NaNO₃ по ГОСТ 4158-66.
- 9 Аммоний хлористый NH₄Cl по ГОСТ 3773-60.
- 10 Сахароза C₁₂H₂₂O₁₁ 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 NH₄Cl.

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 элек-

тролита (KCl, KI или NaNO₃) 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 0,05⁰C.

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 ΔT_3 по формуле (5.1). Занести значение $\Delta T_3^{\text{э}}$ в таблицу 5.3.

7 По навескам сильного электролита (KCl, KI либо NaNO₃) и навеске воды в макропробирке рассчитать моляльную 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 моляльной 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 – моляльная концентрация раствора неэлектролита – сахарозы, численно равная моляльной концентрации приготовленного раствора электролита;

$K_{кр}^{справ} = 1,86^0$ – справочное значение константы для растворителя – H_2O .

Результат расчета занесите в таблицу 5.3.

9 По экспериментально установленному понижению температуры замерзания раствора сильного электролита $\Delta T_3^э$ (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, $q_{проб}$, Г	Масса пробирки с водой, Г	Масса растворителя – воды, q_1 , Г	Масса электролита q_2 , Г	Моляльность рас- твора, m_2	$K_{кр}$, 0C	$\Delta T_3^э$	$\Delta T_3^{н-э}$	Изотонический ко- эффициент i

Таблица 5.4 – Данные для кривых охлаждения

Растворитель (вода)			Раствор электролита		
Время, мин	Температура		Время, мин	Температура	
	0C	К		0C	К

Лабораторная работа 12 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: CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_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 CaCl_2 по ГОСТ 4460-66.
- 7 Кальций азотнокислый $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ по ГОСТ 4142-77.
- 8 Натрий сернокислый NaNO_3 по ГОСТ 4158-66.
- 9 Аммоний хлористый NH_4Cl 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 ΔT_3 по формуле (5.1). Занести значение $\Delta T_3^{\text{э}}$ в таблицу 5.3

7 По навескам сильного электролита (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_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).

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. Фазовые равновесия

Лабораторная работа 13 Диаграмма состояния однокомпонентной системы – H₂O

Цель работы: 1 Изучение зависимости температуры кипения воды от давления насыщенного пара воды в системе, т.е.

$$T_{к.}(H_2O) = f(P_{H_2O}^{н.}).$$

- 2 Построение диаграммы состояния однокомпонентной системы – H₂O.
- 3 Определение мольной теплоты фазового перехода – «испарение» в однокомпонентной системе – H₂O графическим способом.

Оборудование. Материалы

- 1 Установка для изучения фазового перехода – «испарение».
- 2 Мановакууметр по ГОСТ 9933-75.
- 3 Мерный цилиндр емкостью 100 см³.
- 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 Φ в гетерогенной системе определяется взаимной растворимо-

стью 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;

Φ – 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:**

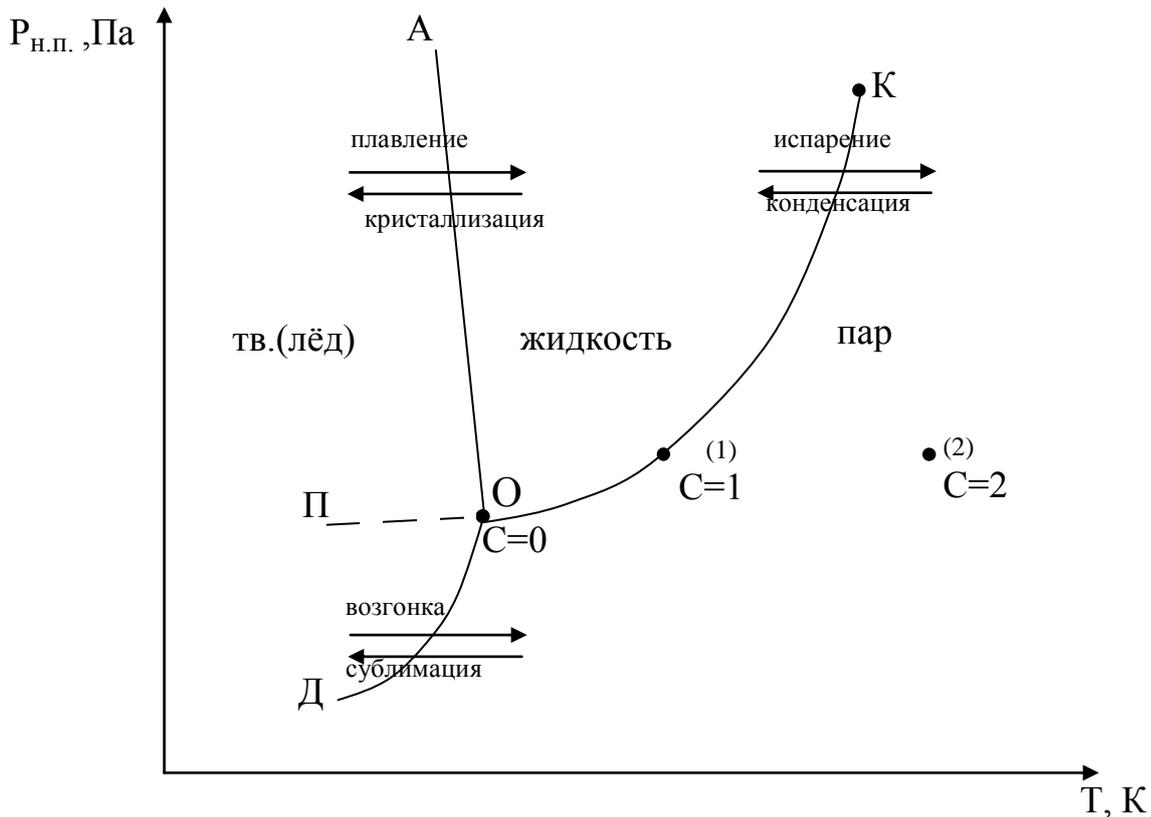


Рисунок 6.1– Диаграмма состояния однокомпонентной системы – H_2O

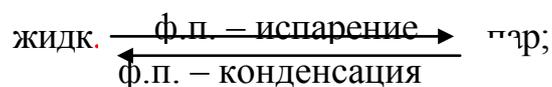
– линия **OD**, характеризующая зависимость давления насыщенного пара от температуры при фазовых переходах:



– 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:

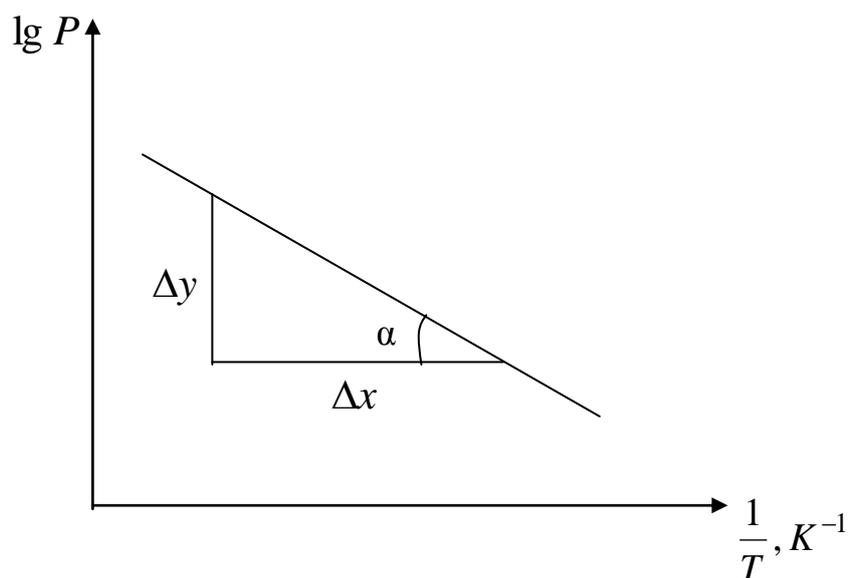


Рисунок 6.2 – Линейная форма уравнения Клаузиуса-Клапейрона

По тангенсу угла наклона α 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:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = -\frac{\Delta H_{ф.п.}^m}{2.303R}, \quad (6.8)$$

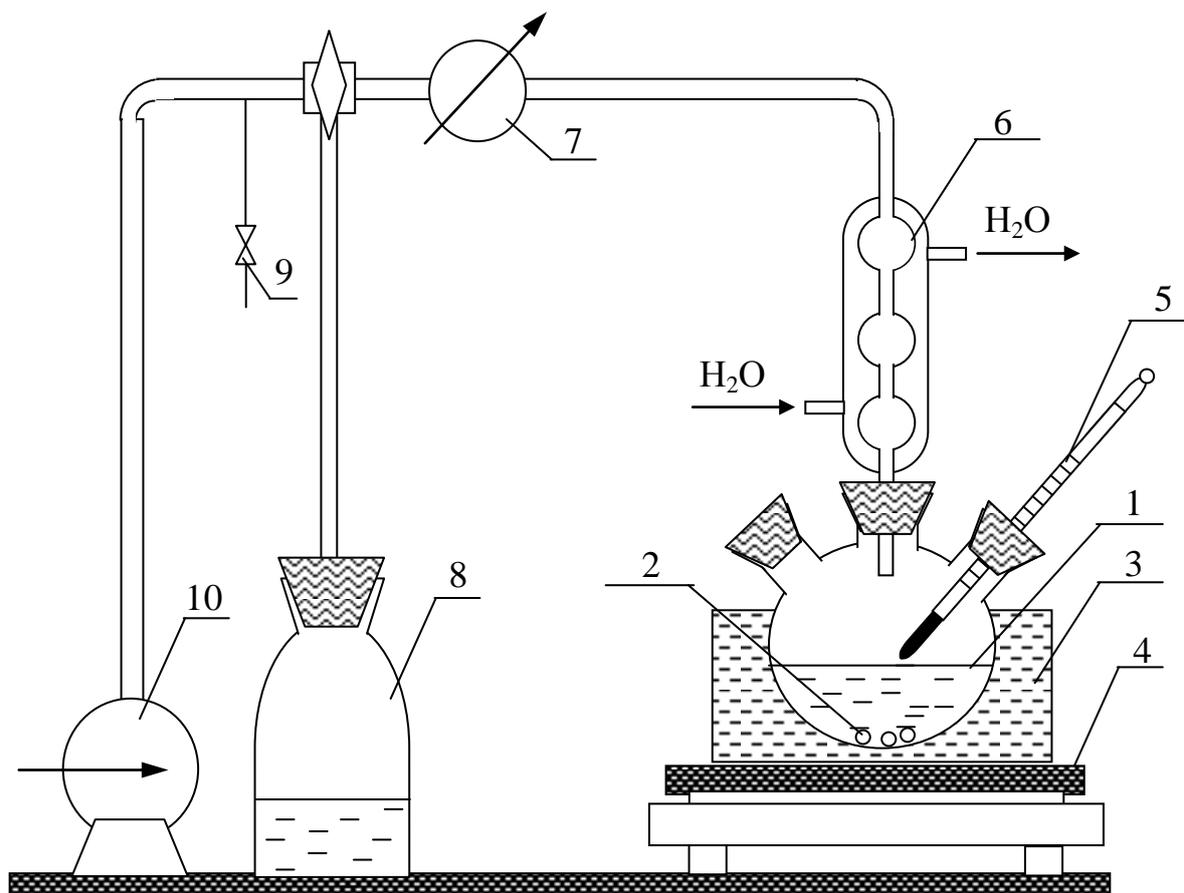
следовательно:
$$\Delta H_{ф.п.}^m = -2.303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha \left[\frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}} \right]. \quad (6.9)$$

Экспериментальная часть

Изучение гетерогенных равновесий в однокомпонентных системах проводится на примере фазового перехода в однокомпонентной системе – H_2O :



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 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^3 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 $0 \div 100 \text{ }^\circ\text{C}$.

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 $P_{min} = 0.85 \text{ кгс/см}^2$ по мановакууметру 7.

10 Дождаться закипания воды в трехгорлой колбе и зафиксировать температуру кипения воды по измерительному термометру 5 при созданном значении давления $P_{min} = 0.85 \text{ кгс/см}^2$. 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 $\Delta P = 0.05 \text{ кгс/см}^2$.

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 ²	Па	$T, ^\circ C$	T, K	$\frac{1}{T}, K^{-1}$	$P_{атм}, Pa$	$P_i^{нап} = P_{атм} - P_i$ 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/см² с интервалом $\Delta P = 0.05$ кгс/см². 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 α 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.

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.

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. $T_{кип} = f(P_{нас.п.})$.
- 14 Экспериментальное построение диаграмм состояния однокомпонентных систем.
- 15 Определение мольной теплоты фазового перехода $\Delta H_{исп.}^M(H_2O)$ на основе экспериментальных данных.

Лабораторная работа 14 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 см³.
- 4 Штативы с микропробирками – 3 шт.
- 5 Пробирки для приготовления синтетических смесей – 1 шт.
- 6 Колба коническая емкостью 50 см³ – 1 шт.
- 7 Бензол C₆H₆ по ГОСТ 5955-75.
- 8 Тoluол C₇H₈ по ГОСТ 5789-78.
- 9 Изопропанол C₃H₈O по ТУ 6-09-402-75.
- 10 Бутанол-1 C₄H₁₀O по ГОСТ 6006-51.
- 11 Гексан C₆H₁₄ по ТУ-2631-003-05807999-98.
- 12 Ацетон C₃H₆O по ГОСТ 2768-84.
- 13 Рефрактометр АББЕ-РЕФРАКТОМЕТР ИРФ-454Б2М.
- 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).

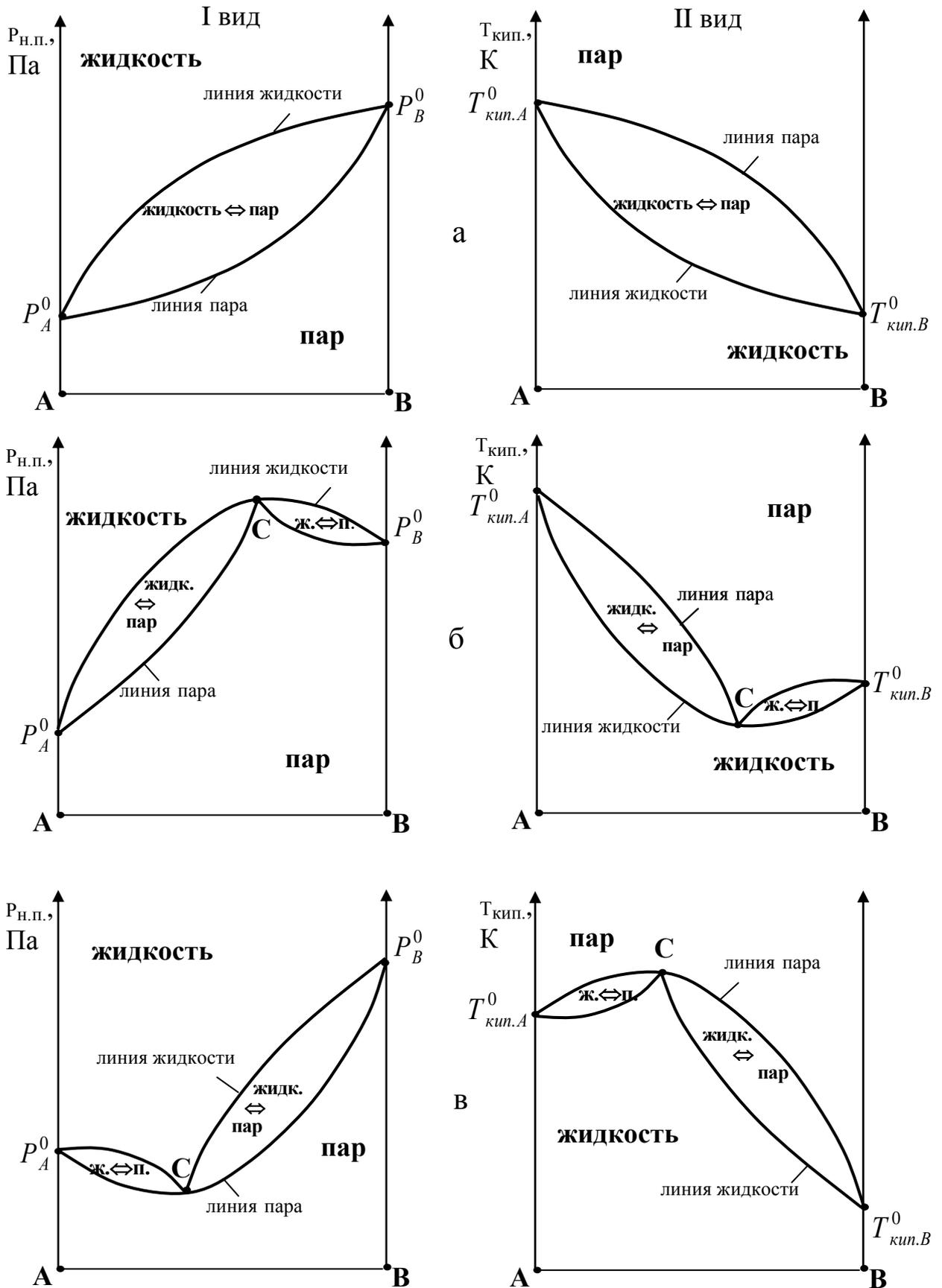


Рисунок 7.1 – Диаграммы состояния бинарных систем I и II типов: а) идеальная жидкая смесь; б) с (+) отклонением; в) с (-) отклонением

– 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).

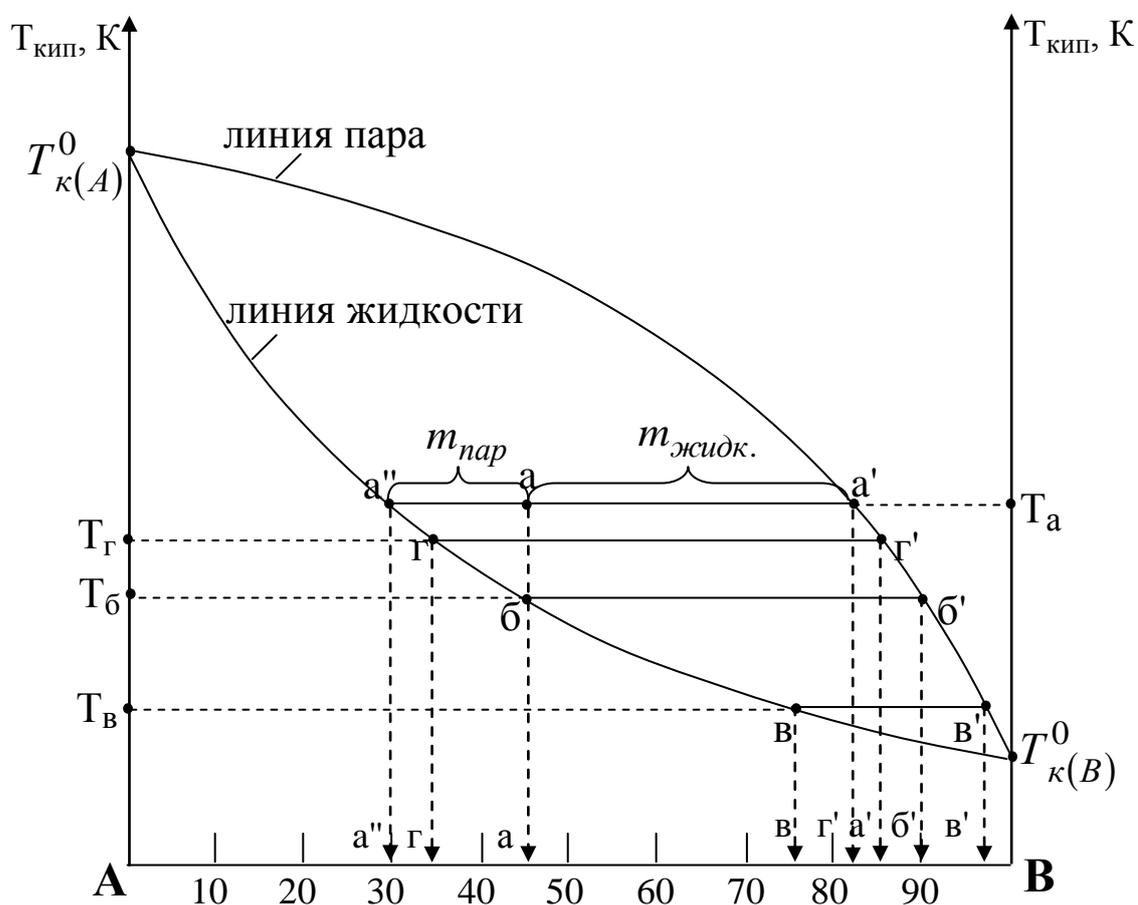


Рисунок 7.2 – Диаграмма состояния бинарной жидкой смеси с неограниченной взаимной растворимостью компонентов

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 ($\omega(B)=90\%$).

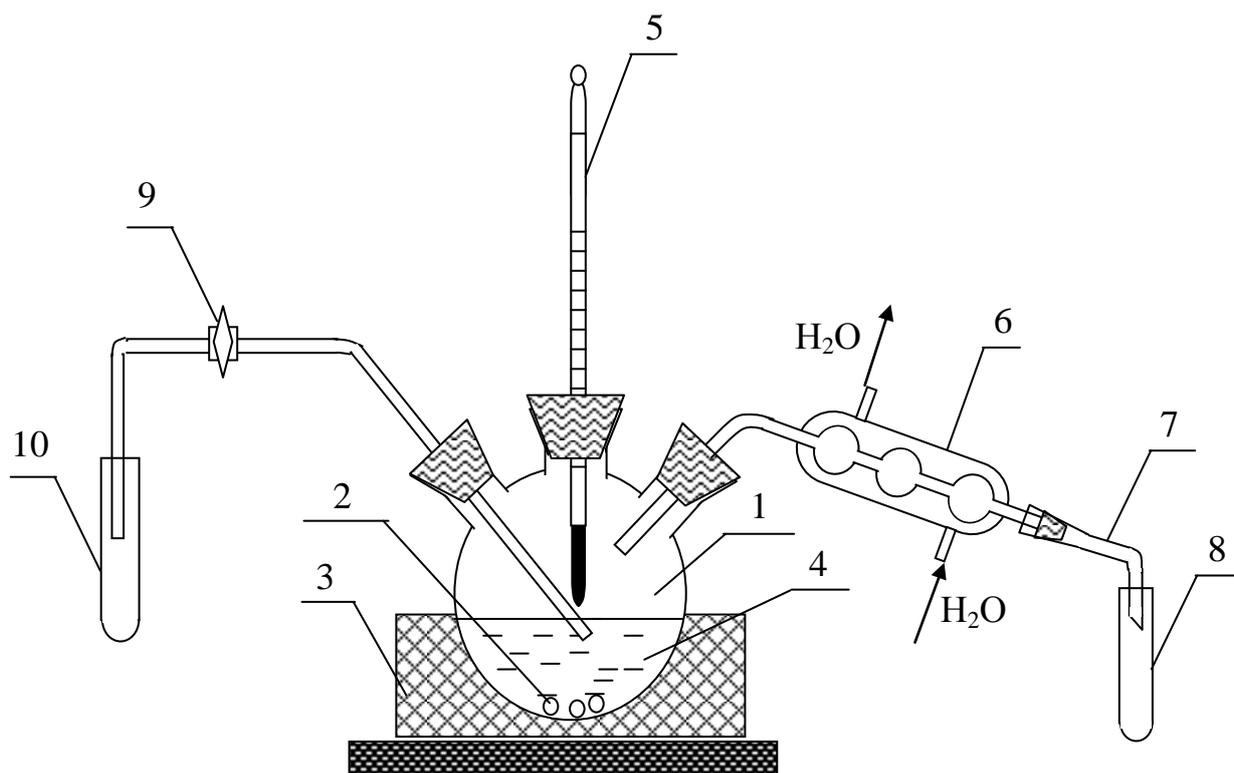
Вторым продуктом перегонки в равновесии смеси состава «а» является «кубовый остаток», обогащенный высококипящим компонентом A : $\omega(A) \sim 65-70\%$.

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 50см³ 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_{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}, K	жидкая смесь	пар	жидкости $\varphi(B), \%$	пара $\varphi(B), \%$

Построение градуировочной характеристики

1 Приготовить 11 синтетических бинарных смесей компонентов *A* и *B* объемом 5см³ (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, 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 АББЕ-РЕФРАКТОМЕТР ИРФ-454Б2М 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.

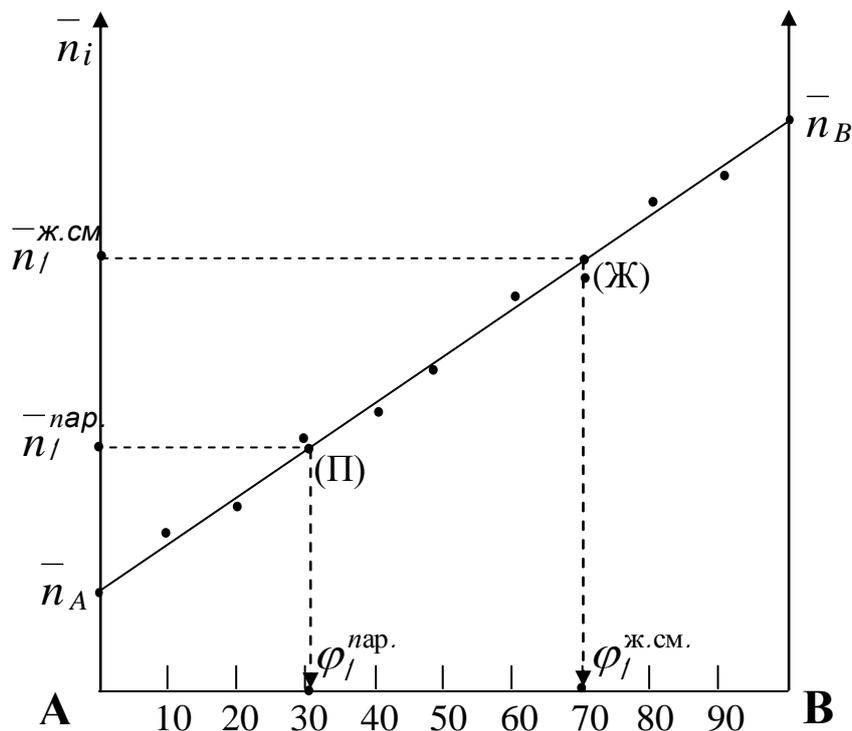


Рисунок 7.4 – Градуировочная характеристика для определения состава равновесных паровой и жидкой фаз

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 ука-

занных точек (П) и (Ж) перпендикуляры на шкалу составов, с которой считать состав жидкой смеси ($t.(Ж)$) и равновесного с данной жидкостью пара ($t.(П)$).

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 \bar{T}_i .

Построение диаграммы состояния «жидкость \Leftrightarrow пар» бинарной жидкой смеси

1 На листе миллиметровой бумаги подготовить диаграмму состояния бинарной жидкой смеси в координатах: $\bar{T}_{кип.}, K = f(\text{состав смеси}, \varphi_B, \%)$, как показано на рисунке 7.5.

2 Нанести на ось ординат T_K, K диаграммы состояния средние значения температур отбора каждой пары проб $\bar{T}_{кип.}$ 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: $T_{K(A)}^0, K$ и $T_{K(B)}^0, K$ на соответствующие оси ординат. Соединить $T_{K(A)}^0$ и $T_{K(B)}^0$ 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.

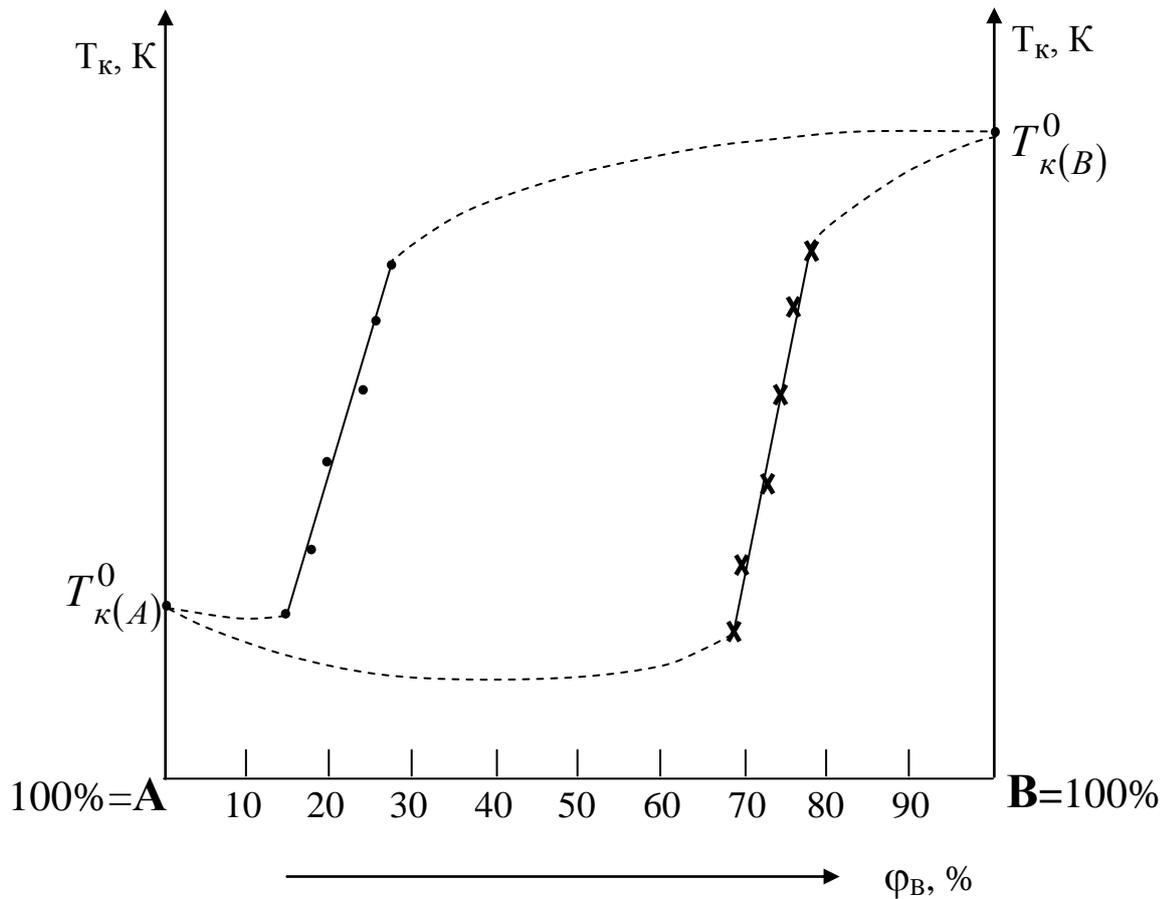


Рисунок 7.5 – Экспериментальная диаграмма состояния бинарной жидкой смеси

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.

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.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1 – Рефракция атомов (атомных групп) R_A

№ п.п.	Атом (атомная группа)	Атомная рефракция R_A , см ³ /моль	№ п.п.	Атом (атомная) Группа	Атомная рефракция R_A , см ³ /моль
1	Водород	1,100	10	Азот	
2	Углерод	2,418		– в алифатических аминах:	
3	CH ₂ – 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 ₃	11,13			
	– в группе SO ₄	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 ₈ – C ₁₅	-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°C**

Моль- ная до- ля саха- розы ω , %	n_D^{20}	Моль- ная до- ля саха- розы ω , %	n_D^{20}	Моль- ная до- ля саха- розы ω , %	n_D^{20}	Моль- ная до- ля саха- розы ω , %	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 10-15⁰С, то температура понизится на Δt⁰С. Соли – безводные.

Соль	А, г	Δt, ⁰ С
CaCl ₂	126.9	23.2
KCl	30	12.6
NaNO ₃	75	18.5
Na ₂ S ₂ O ₃	70	18.7
NH ₄ Cl	30	18.4
NH ₄ NO ₃	60	27.2
(NH ₄) ₂ SO ₄	75	6.4

Приложение 6 – Охлаждающие смеси из воды и двух солей

Если в 100 г воды при 15⁰С растворить указанные количества солей, то наступает охлаждение на Δt⁰С.

Смесь солей	Δt, ⁰ С.
29г NH ₄ Cl + 18г KNO ₃	10,6
22г NH ₄ Cl + 51г NaNO ₃	9,8
72г NH ₄ NO ₃ + 60г NaNO ₃	17,0
82г NH ₄ SCN + 15г KNO ₃	20,4
31.2г NH ₄ Cl + 31,2 KNO ₃	27
100г NH ₄ NO ₃ + 100г Na ₂ CO ₃	35

Приложение 7 – Охлаждающие смеси из льда и 2-х солей

Если смешать указанное количество солей со 100г льда, температура понижается на Δt, ⁰С.

Смесь солей	Δt, ⁰ С.
13,5г KNO ₃ + 26г NH ₄ Cl	17,8
38г KNO ₃ + 13г NH ₄ Cl	31
52г NH ₄ NO ₃ + 55г NaNO ₃	25,8
20г NH ₄ Cl + 40г NaCl	30,0
13г NH ₄ Cl + 37,5 NaNO ₃	30,7
2г KNO ₃ + 112г KSCN	34,1
41,6г NH ₄ NO ₃ + 41,6 NaCl	40,0

Список литературы

1. Основная литература:

1. Мухачева, В. Д. Физическая химия Электронный ресурс : Учебное пособие / В. Д. Мухачева, Н. А. Шаповалов, В. А. Полуэктова. - Белгород : Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ЭБС АСВ, 2016. - 251 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 2227-8397

2. Физическая химия Электронный ресурс : Учебное пособие / Н. М. Селиванова [и др.]. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. - 188 с. - Книга находится в премиум- версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7882-2009-3

2. Дополнительная литература:

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. : ил. - (Высшее профессиональное образование). - Библиогр.: с. 446. - ISBN 5-7695-1456-6

2. Семиохин, И. А. Физическая химия : учеб. пособие для вузов / И. А. Семиохин. - М. : Изд-во МГУ, 2001. - 272 с. : ил. - Библиогр.: с. 256. - Предм. указ.: с. 257-265. - ISBN 5-211-03516-X,

3. Зимон, А. Д. Физическая химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон ; М-во образования РФ, МГТИ. - М. : АГАР, 2003. - 320с. : ил. - Библиогр.: с. 317. - ISBN 5-89218-149-9

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 – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».

3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ

4. 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 практических занятий по дисциплине
«Физическая химия»
для студентов очной/заочной формы обучения
18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии, нефтехимии и биотехнологии

Невинномысск 2022

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Физическая химия». Указания предназначены для студентов очной формы обучения направления подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии. Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

Составители

Е.В. Вернигорова, ст. преподаватель

Отв. редактор

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

Содержание

		Стр.
	ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	
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	
	ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	
7	Расчет констант равновесия	
8	Определение направления процесса по уравнению изотермы химической реакции	
9	Расчет теплового эффекта по уравнению изобары химической реакции	
	ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	
10	Односторонние реакции первого порядка	
11	Зависимость скорости реакции от температуры. Расчет энергии активации	
	ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ	
12	Применение уравнения Клаузиуса -Клапейрона к процессам испарения и возгонки	
13	Диаграммы состояния двухкомпонентных систем	
	РАСТВОРЫ	
14	Способы выражения концентраций растворов	
15	Законы предельно разбавленных растворов	
	ОСНОВНЫЕ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.	
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:

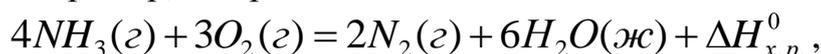


Численные значения $H_{f,298}^0$ для различных веществ приводятся в справочниках. Для простых веществ (N_2 , O_2 , H_2 , C , Cl_2) стандартные теплоты образования равны нулю ($\Delta H_{f,298}^0 = 0$).

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:

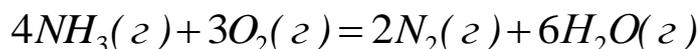
$$\Delta H_r^0 = 6\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) + 2\Delta H_f^0(\text{N}_2) - 4\Delta H_f^0(\text{NH}_3) - 3\Delta H_f^0(\text{O}_2)$$

$$= 6 \cdot (-285,8) + 2 \cdot 0 - 4 \cdot (-45,9) - 3 \cdot 0 = -1531,2\text{кДж}.$$

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).

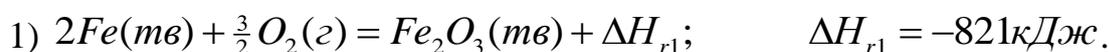
Вариант	Уравнение реакции
1.	$4NH_3(\text{г}) + 5O_2(\text{г}) = 4NO(\text{г}) + 6H_2O(\text{г})$
2.	$4HCl(\text{г}) + O_2(\text{г}) = 2H_2O(\text{г}) + 2Cl_2(\text{г})$
3.	$CaCO_3(\text{тв}) = CaO(\text{тв}) + CO_2(\text{г})$
4.	$Fe_3O_4(\text{тв}) + H_2(\text{г}) = 3FeO(\text{тв}) + H_2O(\text{г})$
5.	$Ca(OH)_2(\text{тв}) + CO_2(\text{г}) = CaCO_3(\text{тв}) + H_2O(\text{г})$
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.	$2AgNO_3(\text{тв}) = 2Ag(\text{тв}) + 2NO_2(\text{г}) + O_2(\text{г})$
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.	$FeO(\text{тв}) + CO(\text{г}) = Fe(\text{тв}) + CO_2(\text{г})$
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.	$4FeS_2(\text{тв}) + 11O_2(\text{г}) = 2Fe_2O_3(\text{тв}) + 8SO_2(\text{г})$
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.	$NH_4Cl(\text{тв}) = NH_3(\text{г}) + HCl(\text{г})$
25.	$2N_2(\text{г}) + 6H_2O(\text{ж}) = 3O_2(\text{г}) + 4NH_3(\text{г})$
26.	$Mg(OH)_2(\text{тв}) = MgO(\text{тв}) + H_2O(\text{г})$
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.	$Ca(OH)_2(\text{тв}) = CaO(\text{тв}) + H_2O(\text{г})$

Практическое занятие 2 Расчет тепловых эффектов химических реакций методом термохимических уравнений

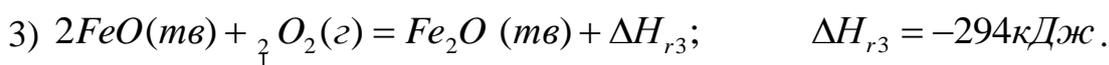
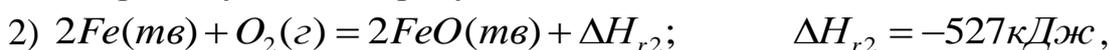
Термохимическое уравнение – уравнение, в котором указывается агрегатное состояние веществ и тепловой эффект химической реакции.

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.

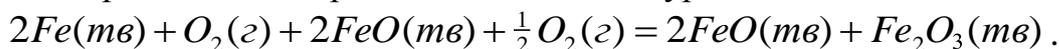
Покажем применение метода термохимических уравнений на примере ряда реакций окисления железа. При окислении железа возможно образование оксида железа (III) по реакции:



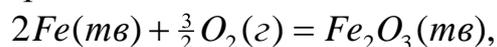
Эта же реакция может осуществляться другим путем с образованием промежуточного продукта оксида железа (II):



Проведем алгебраическое сложение уравнений 2 и 3:



После сокращения одинаковых слагаемых получим:

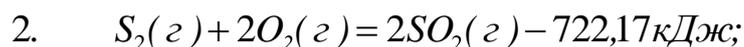
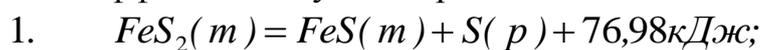


$$\Delta H_{r1} = \Delta H_{r2} + \Delta H_{r3} = -527 - 294 = -821 \text{ кДж}.$$

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:

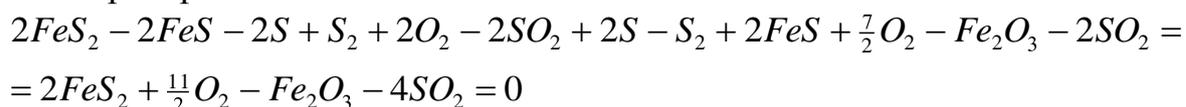


Решение:

Для вычисления ΔH_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

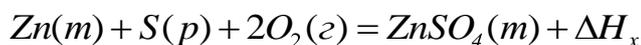
1654,94 кДж	выделяется при окислении	2 моль FeS_2
x , кДж		1 моль FeS_2

$$x = -827,47 \text{ кДж}$$

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.

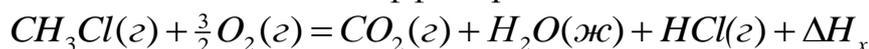
По приведенным термохимическим уравнениям рассчитайте теплоту образования диборана $B_2H_6(z)$:

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:

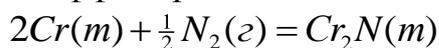
1. $C(\text{графит}) + 2H_2(\text{г}) = CH_4(\text{г}) - 74,85 \text{ кДж}$;
2. $C(\text{графит}) + O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г}) - 393,51 \text{ кДж}$;
3. $H_2(\text{г}) + \frac{1}{2} O_2(\text{г}) = H_2O(\text{ж}) - 285,83 \text{ кДж}$.

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

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

Задача 10.

Рассчитайте тепловой эффект реакции



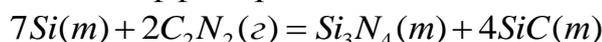
по следующим данным:

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 термодимические 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 термодимические 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 кДж/моль ; -1130 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

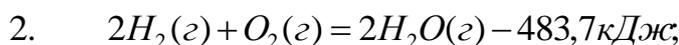


если теплоты образования этилена, водяного пара и газообразного этанола соответственно равны 52,28; -241,8; -235,3 кДж/моль.

Ответ: -45,78 кДж/моль.

Задача 18.

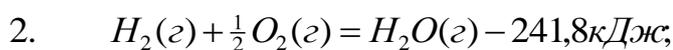
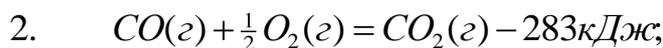
Рассчитайте теплоту образования 1 моль газообразного аммиака на основании следующих данных:



Ответ: -46,05 кДж/моль.

Задача 19.

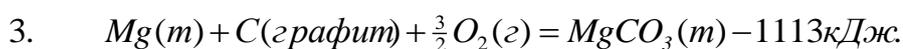
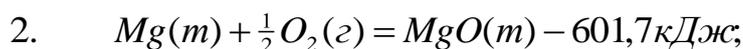
Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, пользуясь следующими данными:



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.	$2N_2(z) + 6H_2O(ж) = 3O_2(z) + 4NH_3(z)$	750
2.	$Mg(OH)_2(m) = MgO(m) + H_2O(z)$	630
3.	$S(ромб) + H_2O(ж) = SO_2(z) + 2H_2(z)$	960
4.	$4H_2(z) + CO_2(z) = 2H_2O(ж) + CH_4(z)$	870
5.	$CH_4(z) + CO_2(z) = 2CO(z) + 2H_2(z)$	590
6.	$4NH_3(z) + 5O_2(z) = 4NO(z) + 6H_2O(z)$	700
7.	$4HCl(z) + O_2(z) = 2H_2O(z) + 2Cl_2(z)$	600
8.	$CaCO_3(m) = CaO(m) + CO_2(z)$	550
9.	$Fe_3O_4(m) + H_2(z) = 3FeO(m) + H_2O(z)$	480
10.	$Ca(OH)_2(m) + CO_2(z) = CaCO_3(m) + H_2O(z)$	830
11.	$2CO(z) + SO_2(z) = S(ромб) + 2CO_2(z)$	740
12.	$2NO_2(z) + O_3(z) = O_2(z) + N_2O_5(z)$	530
13.	$CH_4(z) + 2O_2(z) = CO_2(z) + 2H_2O(ж)$	640
14.	$2AgNO_3(m) = 2Ag(m) + 2NO_2(z) + O_2(z)$	750
15.	$H_2(z) + CO_2(z) = H_2O(z) + CO(z)$	810
16.	$3H_2(z) + CO(z) = H_2O(z) + CH_4(z)$	920
17.	$4CO(z) + 2SO_2(z) = S_2(z) + 4CO_2(z)$	450
18.	$H_2S(z) + CO_2(z) = H_2O(z) + COS(z)$	580
19.	$H_2S(z) + CO(z) = H_2O(z) + CS_2(z)$	630
20.	$2H_2S(z) + CO_2(z) = 2H_2O(z) + CS_2(z)$	780
21.	$4H_2S(z) + 2SO_2(z) = 4H_2O(z) + 3S_2(z)$	850
22.	$CH_4(z) + 2H_2S(z) = CS_2(z) + 4H_2(z)$	540
23.	$FeO(m) + CO(z) = Fe(m) + CO_2(z)$	940
24.	$S(ромб) + 2CO_2(z) = SO_2(z) + 2CO(z)$	400
25.	$CO_2(z) + 4H_2(z) = CH_4(z) + 2H_2O(ж)$	800
26.	$4FeS_2(m) + 11O_2(z) = 2Fe_2O_3(m) + 8SO_2(z)$	900
27.	$2SO_2(z) + O_2(z) = 2SO_3(z)$	500
28.	$4NO(z) + 6H_2O(ж) = 5O_2(z) + 4NH_3(z)$	440
29.	$NH_4Cl(m) = NH_3(z) + HCl(z)$	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 ΔH – 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°C в пар при 100°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°C , если удельная теплота плавления $67,78$ Дж/г, скрытая удельная теплота испарения $188,5$ Дж/г, температура кипения 59°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°C до 100°C , если температура кипения бензола 56°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°C , в пар при 120°C . Удельная теплота испарения воды при 100°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°C до 100°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- α от 10°C до 450 К, учитывая, что при 411 К совершается фазовый переход FeS- α в FeS- β , сопровождаемый тепловым эффектом 4,39 кДж/моль. Молярные изобарные теплоемкости FeS- α и FeS- β 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 C₂H₅OH 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 C₇H₈ 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°C ртути в пар при температуре 400°C , если известны следующие данные: температура плавления ртути -39°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°C до -50°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/см³ от 10°C до 120°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°C 76 г газообразного CS_2 , взятого при 60°C , если молярная теплоемкость газообразного CS_2 $C_p^{CS_2(g)} = 52,09 + 6,69 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К), теплоемкость жидкого 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°C до 1500 К. Теплоемкость твердого Na_2SO_4 равна $C_p^{Na_2SO_4(s)} = 82,32 + 154,36 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К), теплоемкость жидкого Na_2SO_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

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

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- α от 20°C до 1000 К, учитывая, что при 875 К совершается фазовый переход SnS- α в SnS- β , сопровождаемый тепловым эффектом 0,67 кДж/моль. Молярные изобарные теплоемкости SnS- α и SnS- β 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- β , а при дальнейшем охлаждении до 1155 К совершает фазовый переход Ti- β в Ti- α 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- β 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 CO₂ от 30°C до -78,4°C и его

последующего сжижения, теплоемкость газообразного 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 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 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 (C_2H_4) при 25°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 (C_7H_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°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°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°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/см³ 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/см³ 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 $0,01$ м³ 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/см³ 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 $0,003$ м³ 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°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°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°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°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°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 К при увеличении давления от $2,03 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до $12,16 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Плотность метанола при 20°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°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°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°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 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 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:

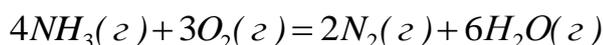
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (6.2)$$

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

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

Примеры решения задач *Пример:*

Вычислите стандартное значение изменения энергии Гиббса при 25°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 молярные 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 молярные 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 Δv – 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: $\Sigma n = 0,78 + 0,49 + 0,22 = 1,49$</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°C и давлении $1,38 \cdot 10^5$ Па степень диссоциации фосгена равна 0,9. Рассчитайте K_x , K_p , K_c .

Решение:

1. Рассчитаем равновесные парциальные давления компонентов:

	COCl_2	CO	Cl_2
в исходной смеси	n	0	0
в равновесной смеси	$n(1 - \alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$
Сумма моль всех компонентов в смеси: $\Sigma n = n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$			

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

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°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°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°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°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°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°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°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°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°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 ΔG – изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции; K_p – константа равновесия химической реакции; Π'_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 Π'_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°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°C составляет $0,797 \cdot 10^5$ Па. Определите, направление процесса при следующих исходных значениях парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{N_2O_4}, \text{Па}$	$p_{NO_2}, \text{Па}$
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 $K_p = 0,21 \cdot 10^3 \text{ Па}^{1/2}$. Определите направление реакции при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Варианты	$p_{NO_2}, \text{Па}$	$p_{NO}, \text{Па}$	$p_{O_2}, \text{Па}$
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	$p_{SO_2}, \text{Па}$	$p_{NO_2}, \text{Па}$	$p_{SO_3}, \text{Па}$	$p_{NO}, \text{Па}$
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 $K_p = 60 \text{ Па}^{1/2}$. Определите направление процесса при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Задачи	$p_{NO_2}, \text{Па}$	$p_{NO}, \text{Па}$	$p_{O_2}, \text{Па}$
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 $2CO(g) + 2H_2(g) = CH_4(g) + CO_2(g)$ 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 $SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$ 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 $CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$ 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 $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ 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^{1/2}. 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	$1,048 \cdot 10^5$	$4,20 \cdot 10^5$	$4,20 \cdot 10^5$

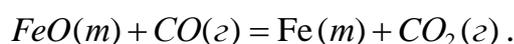
Задача 21.

При 111°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⁻¹.

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⁻², а при 973 К константа равновесия составляет $K_p = 2,1 \cdot 10^{-16}$ Па⁻². 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⁻², а при 973 К константа равновесия составляет $K_p = 3,103 \cdot 10^{-16}$ Па⁻². 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.

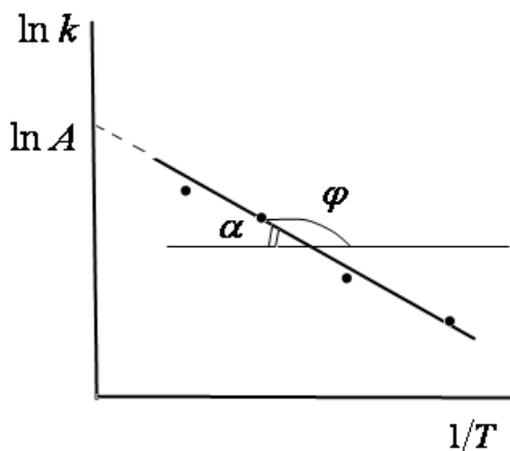


Рис.11.1. Уравнение прямой для расчета энергии активации по уравнению Аррениуса.

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 ⁻¹	1,06·10 ⁻⁵	3,19·10 ⁻⁴	9,86·10 ⁻⁴	2,92·10 ⁻³

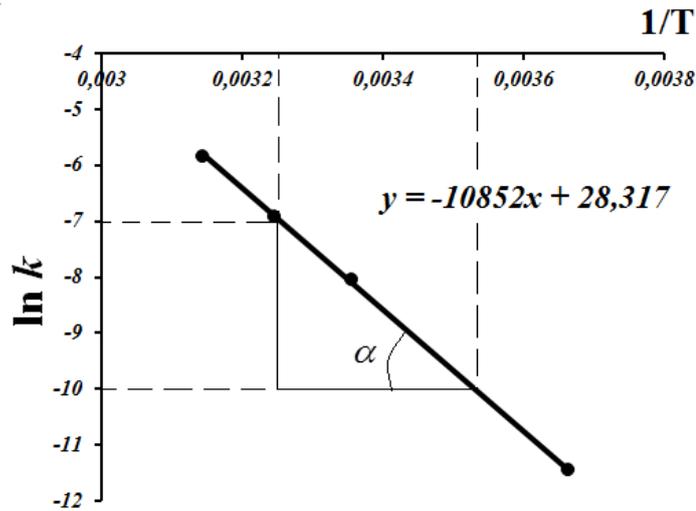
Решение:

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 ⁻¹	3,66·10 ⁻³	3,36·10 ⁻³	3,25·10 ⁻³	3,14·10 ⁻³
k, c ⁻¹	1,06·10 ⁻⁵	3,19·10 ⁻⁴	9,86·10 ⁻⁴	2,92·10 ⁻³
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 ⁻¹	1,1·10 ⁻⁵	3,2·10 ⁻⁴	9,9·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻³
2	t, °C	10	20	35	45
	k, c ⁻¹	5·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³
3	t, °C	0	20	40	60
	k, c ⁻¹	1·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	3,5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³
4	t, °C	0	15	30	60
	k, c ⁻¹	1,3·10 ⁻⁴	9,1·10 ⁻⁴	5,9·10 ⁻³	3,8·10 ⁻²
5	t, °C	0	5	10	15
	k, c ⁻¹	1·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁴	2,3·10 ⁻⁴	3,47·10 ⁻⁴
6	t, °C	10	20	30	40
	k, c ⁻¹	1·10 ⁻⁴	2,97·10 ⁻⁴	8,81·10 ⁻⁴	2,61·10 ⁻³
7	t, °C	0	20	40	60
	k, c ⁻¹	1,03·10 ⁻⁴	9,27·10 ⁻⁴	8,34·10 ⁻³	7,5·10 ⁻²
8	t, °C	15	45	60	70
	k, c ⁻¹	9·10 ⁻⁵	1,9·10 ⁻³	9,3·10 ⁻³	1,9·10 ⁻²
9	t, °C	15	25	35	50
	k, c ⁻¹	9·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	9·10 ⁻³
10	t, °C	10	20	30	40
	k, c ⁻¹	1,1·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴
11	t, °C	10	20	35	45
	k, c ⁻¹	1,09·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	7·10 ⁻³
12	t, °C	40	50	60	70
	k, c ⁻¹	9·10 ⁻⁴	3,15·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	3,9·10 ⁻²
13	t, °C	0	10	20	30
	k, c ⁻¹	1,3·10 ⁻⁴	4,6·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻³	5,6·10 ⁻³
14	t, °C	25	30	35	40
	k, c ⁻¹	2,5·10 ⁻⁴	5,8·10 ⁻⁴	1,33·10 ⁻³	3,1·10 ⁻³
15	t, °C	0	20	25	35
	k, c ⁻¹	1·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³	1·10 ⁻²
16	t, °C	15	30	45	55
	k, c ⁻¹	5·10 ⁻⁵	3,8·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻³	1,02·10 ⁻²

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

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°C .

Решение:

Кипение воды представляет собой фазовый переход:

жидкость \rightarrow газ.

Из справочных данных известно, что при 100°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°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°C и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па равна 592 Дж/г. Рассчитайте давление пара спирта при 140°C .

Задача 2.

Теплота парообразования диэтиламина при температуре кипения 58°C и давлении 760 мм рт.ст. равна 27844 Дж/моль, определите под каким давлением будет кипеть диэтиламин при 20°C .

Задача 3.

Давление пара хлороформа при 30°C и 40°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°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°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°C и 578°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°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°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°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°C и давлении 634,8 мм рт.ст. равна 28,67 Дж/моль. Вычислите, при каком давлении будет кипеть эфир при 20°C .

Задача 24.

Молярная теплота испарения воды равна 40644 Дж/моль. Вычислите, при каком давлении вода закипит при 95°C .

Задача 25.

Давление пара диэтилового эфира $C_4H_{10}O$ при 20°C составляет $577 \cdot 10^2$ Па, а при 30°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°C и 80 масс.% Sb.
6. При 800°C и 80 масс.% Sb рассчитать массы равновесных фаз, полученных из 500 г первоначального состава.

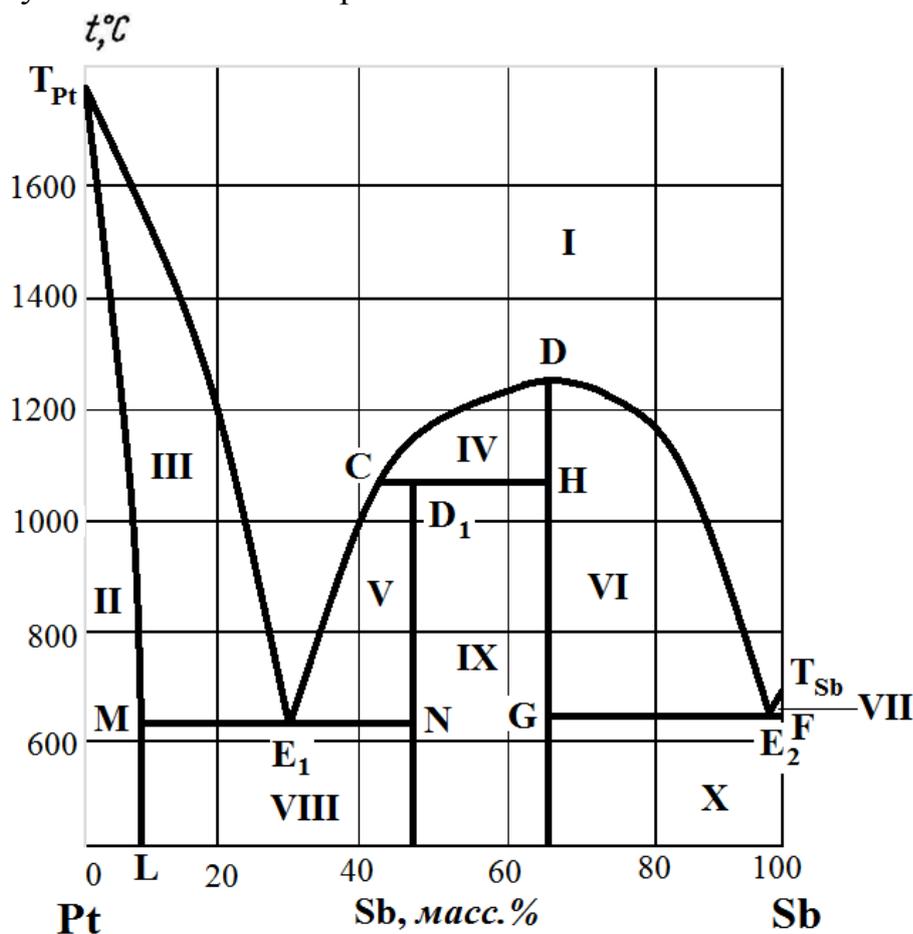


Рис.1. Диаграмма состояния системы Pt – Sb.

Решение:

Компоненты диаграммы **Pt – Sb** образуют между собой два химических (интерметаллических) соединения: устойчивое (конгруентно плавящееся) химическое соединение **D**; неустойчивое (инконгруентно плавящееся) химическое соединение **D₁** и твердый раствор **α** сурьмы в платине.

Значение полей	
I	расплав
II	кристаллы твердого раствора α
III	расплав и кристаллы твердого раствора α
IV	расплав и кристаллы устойчивого химического соединения D
V	расплав и кристаллы неустойчивого химического соединения D₁
VI	расплав и кристаллы устойчивого химического соединения D
VII	расплав и кристаллы сурьмы
VIII	механическая смесь кристаллов твердого раствора α и неустойчивого химического соединения D₁
IX	механическая смесь кристаллов неустойчивого химического соединения D₁ и кристаллов устойчивого химического соединения D
X	механическая смесь кристаллов устойчивого химического соединения D и сурьмы
Значение линий	
T_{Pt}E₁C DE₂T_{Sb}	линия ликвидуса (состав расплава)
T_{Pt}E₁	линия ликвидуса (состав расплава, равновесного с кристаллами твердого раствора α)
E₁C	линия ликвидуса (состав расплава, равновесного с кристаллами неустойчивого химического соединения D₁)
CD	линия ликвидуса (состав расплава, равновесного с кристаллами устойчивого химического соединения D)
DE₂	линия ликвидуса (состав расплава, равновесного с кристаллами устойчивого химического соединения D)

E₂T_{Sb}	линия ликвидуса (состав расплава, равновесного с кристаллами сурьмы)
T_{Pt}ME₁N D₁HGE₂F	линия солидуса (состав твердой фазы)
T_{Pt}M	линия солидуса (состав твердого раствора α , равновесного с расплавом)
ME₁N	линия эвтектики (в равновесии три фазы: расплав, кристаллы твердого раствора α , кристаллы неустойчивого химического соединения D_1)
CD₁H	линия перитектики (в равновесии три фазы: расплав, кристаллы неустойчивого химического соединения D_1 , кристаллы устойчивого химического соединения D)
GE₂F	линия эвтектики (в равновесии три фазы: расплав, кристаллы устойчивого химического соединения D , кристаллы сурьмы)
ML	линия расслоения (состав твердого раствора α , определяет предельную растворимость сурьмы в платине)
Значение точек	
T_{Pt}	температура плавления платины
T_{Sb}	температура плавления сурьмы
E₁	точка эвтектики (в равновесии три фазы: расплав, кристаллы твердого раствора α , кристаллы неустойчивого химического соединения D_1)
E₂	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)
D₁	температура плавления неустойчивого химического соединения D_1
D	температура плавления устойчивого химического соединения D
M	состав твердого раствора α в точке эвтектики E₁

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 Pt_2Sb_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 PtSb_3 .

3. Рассмотрим процесс охлаждения расплава заданного состава.

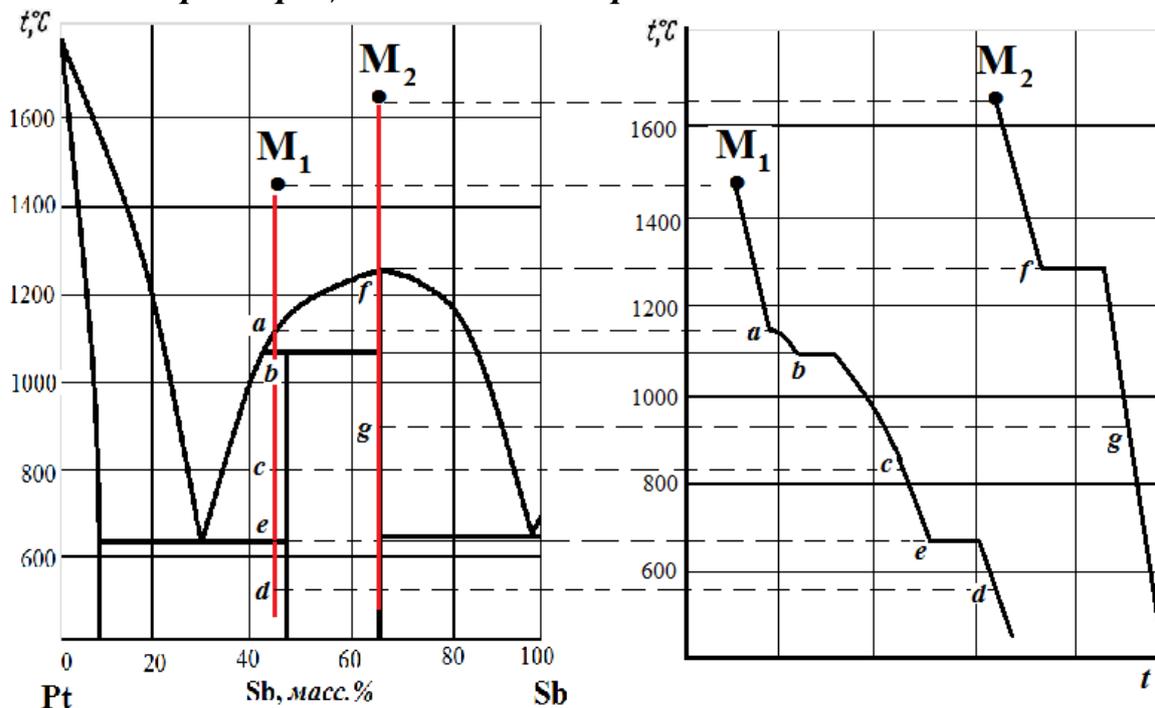


Таблица 1

Результат рассмотрения процесса охлаждения расплава из точки M_1

Точка	Что происходит	Φ	C	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 α и неустойчивое химическое соединение D_1 , на кривой охлаждения горизонтальный участок	3	0	Система инвариантна
d	Охлаждение механической смеси твердого раствора α и неустойчивого химического соединения D_1	2	1	Каждой температуре соответствует определенный состав твердого раствора

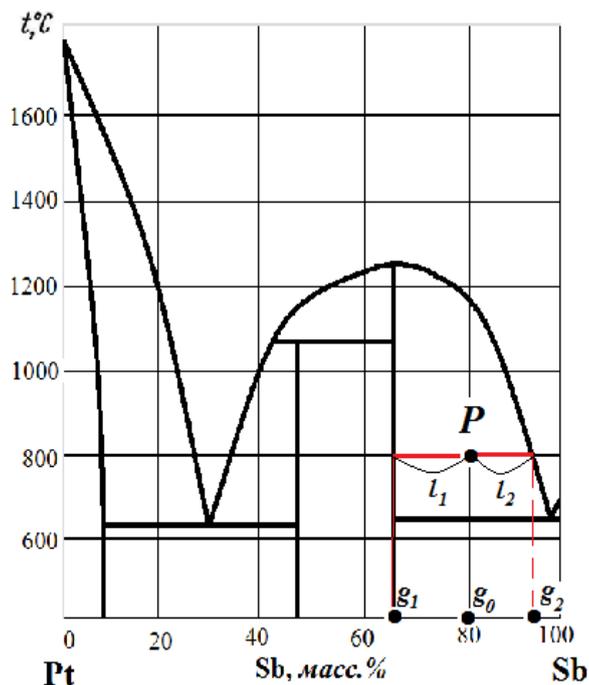
Точка M_2 отвечает составу устойчивого (конгруэнтно плавящегося) химического соединения D .

Таблица 2

Результат рассмотрения процесса охлаждения расплава из точки M_2

Точка	Что происходит	Φ	C	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°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 ₂ – CaCl ₂	1000	30 мол.% CaF ₂
6	CuCl – CaCl ₂	700	80 мол.% CaCl ₂
7	Na – K	0	90 мол.% K
8	Au – Pb	600	20 мол.% Pb
9	KBr – CuBr	400	30 мол.% CuBr ₂
10	Cu – As	800	10 масс.% As
11	Cu – Mg	600	90 масс.% Mg
12	K – Sb	600	20 мол.% Sb
13	SiO ₂ – Bi ₂ O ₃	1000	20 мол.% SiO ₂
14	NaF – AlF ₃	900	30 мол.% AlF ₃
15	MgSO ₄ – Na ₂ SO ₄	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 ₂ O ₃	1800	80 масс.% Al ₂ O ₃
23	Mg – Zn	500	20 масс.% Zn
24	PbO – SiO ₂	750	20 масс.% SiO ₂
25	SiO ₂ – MgO	2000	80 масс.% MgO
26	SiO ₂ – CaO	1800	20 масс.% CaO
27	SrO – SiO ₂	1300	80 масс.% SiO ₂
28	Mg – Pr	600	80 масс.% Pr
29	MnO – SiO ₂ .	1600	80 масс.% SiO ₂
30	Na – Tl	100	70 масс.% Tl

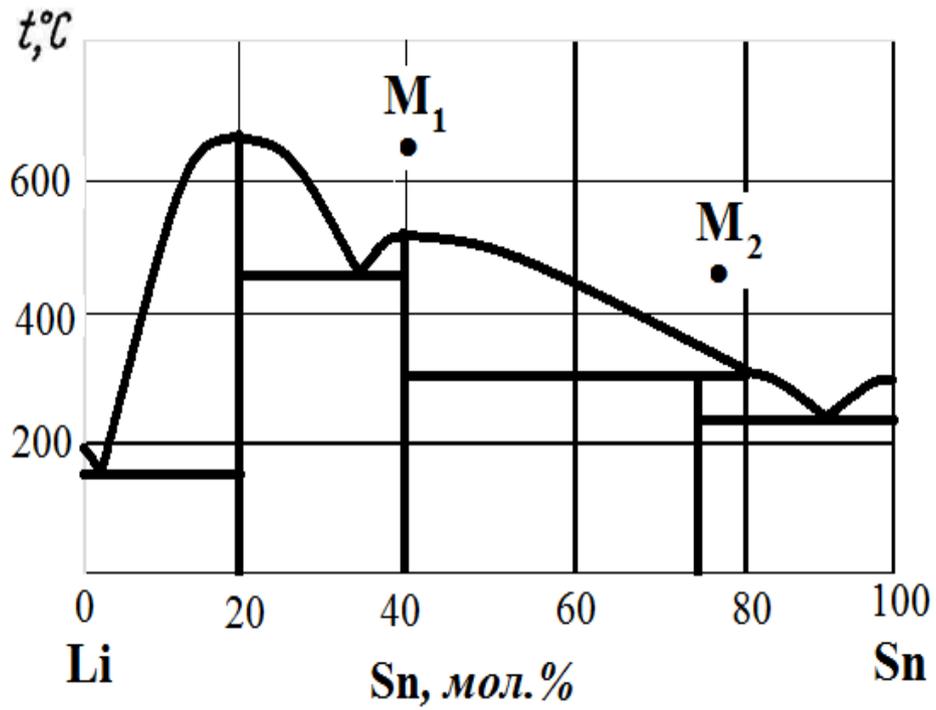


Рис.1. Диаграмма состояния Li – Sn.

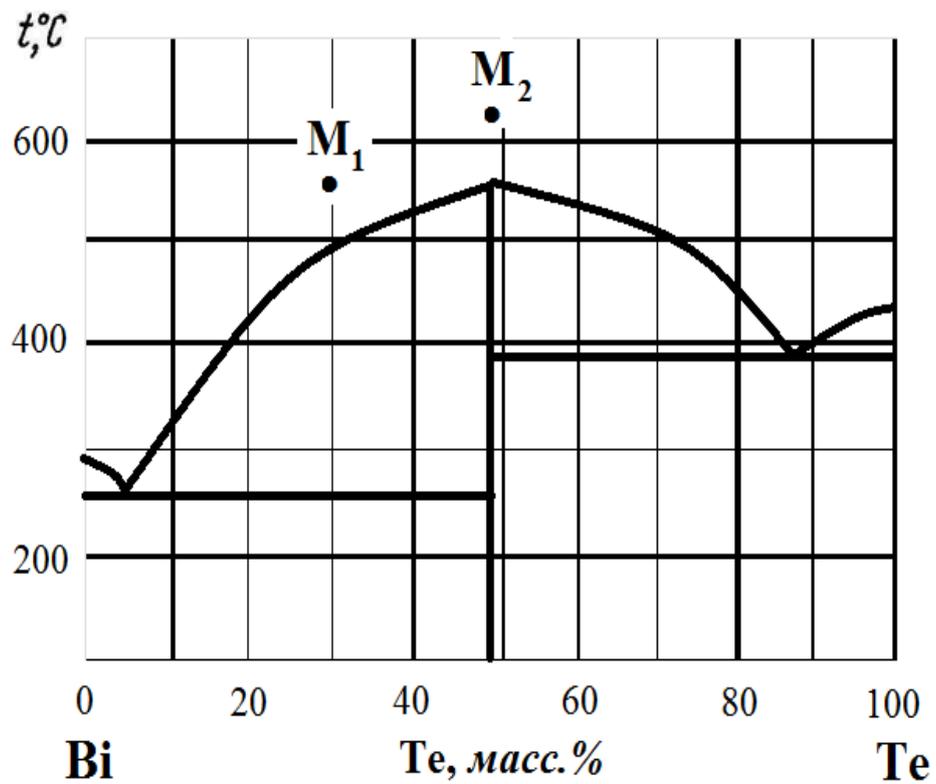


Рис.2. Диаграмма состояния Bi – Te.

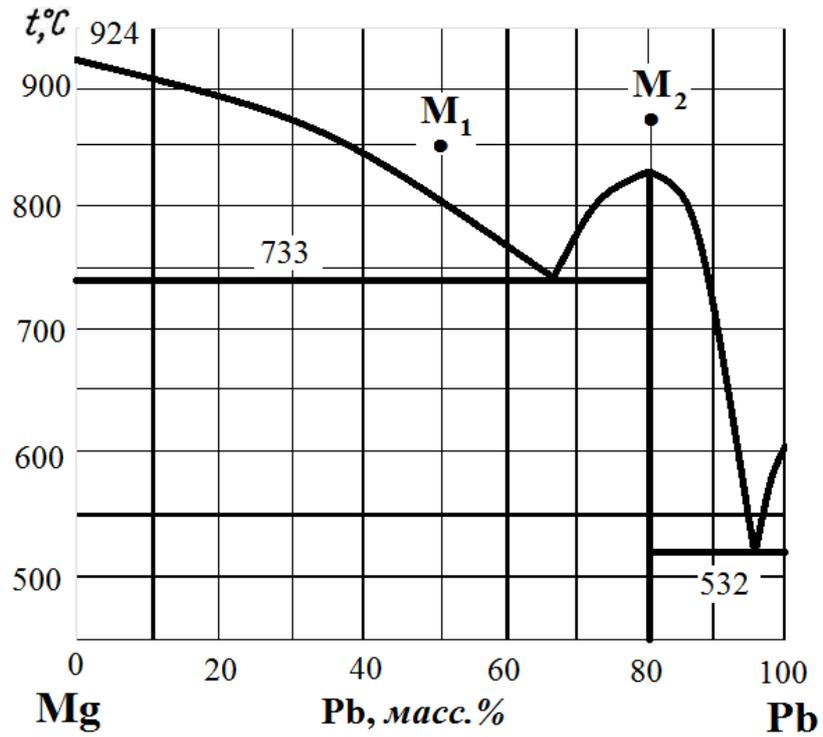


Рис. 3. Диаграмма состояния Mg – Pb

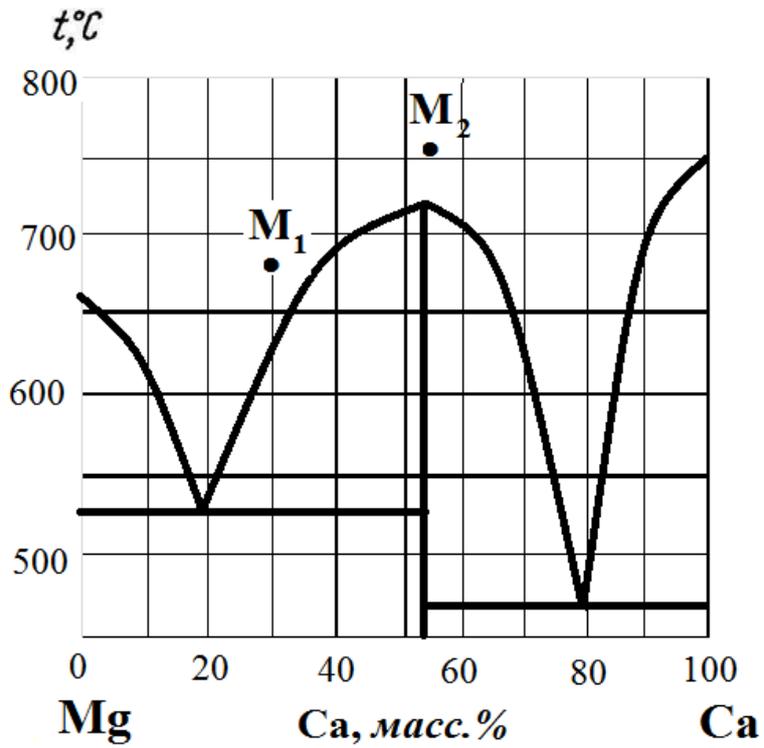


Рис.4. Диаграмма состояния Mg – Ca

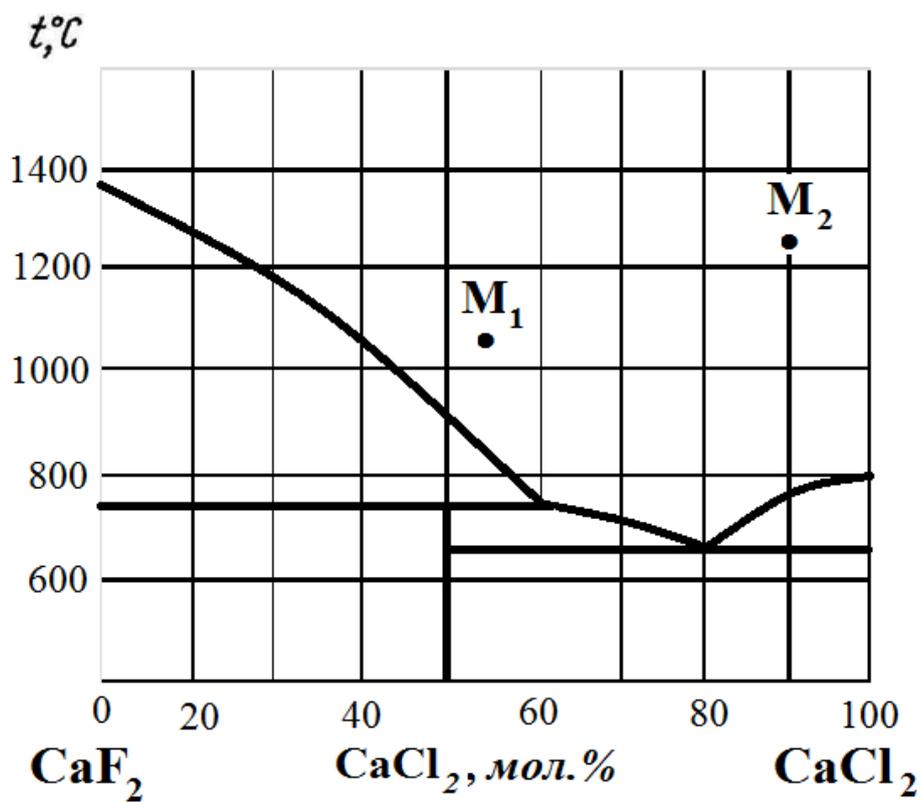


Рис.5. Диаграмма состояния CaF₂ – CaCl₂.

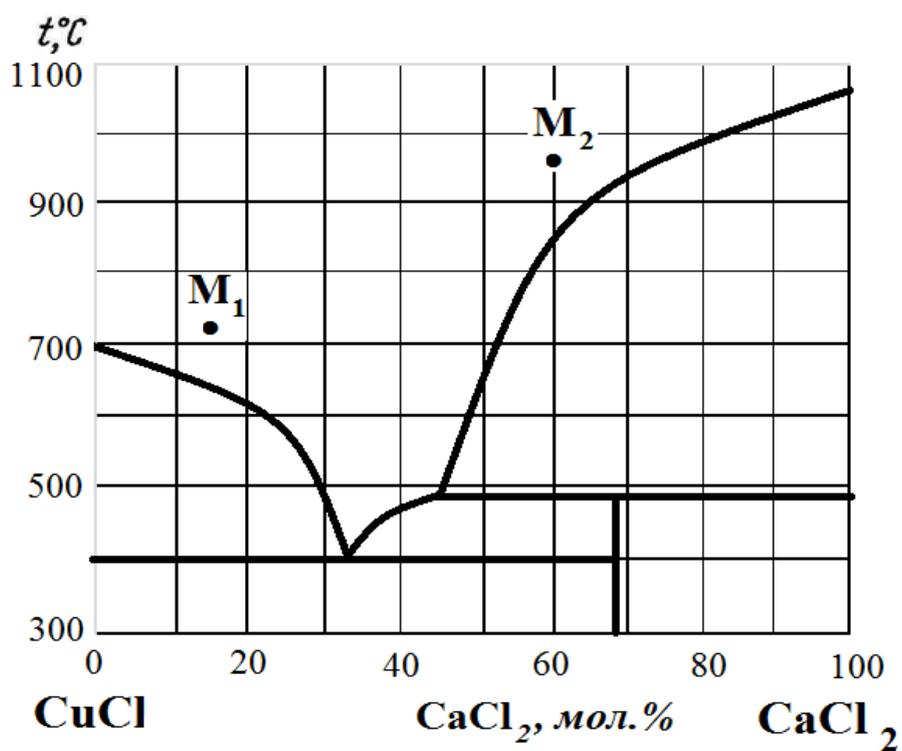


Рис.6. Диаграмма состояния CuCl – CaCl₂

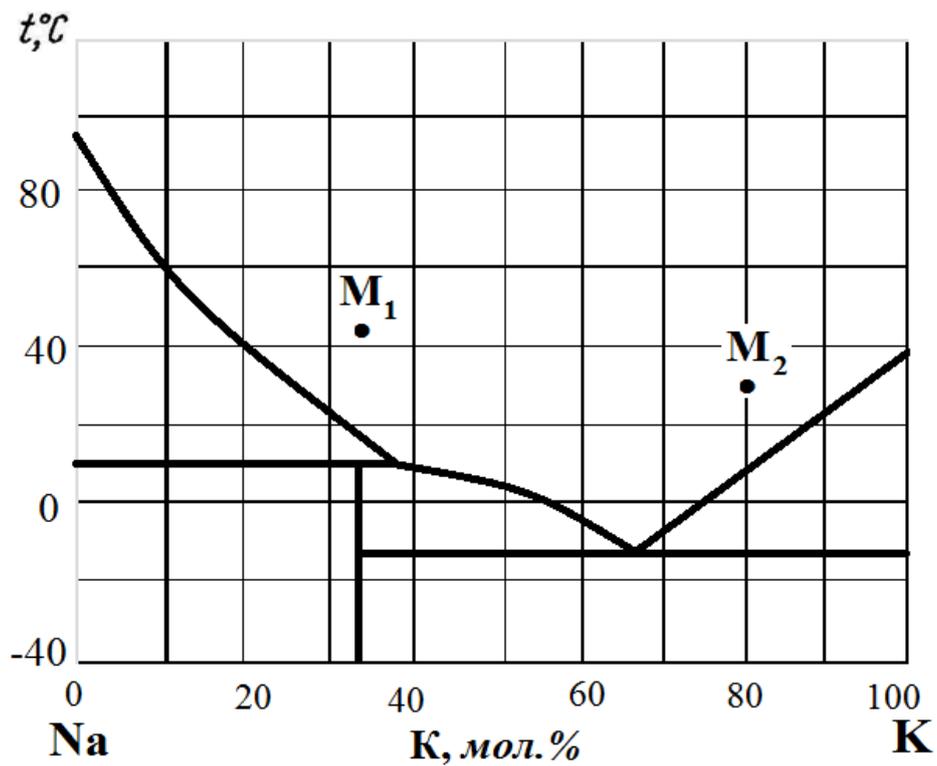


Рис.7. Диаграмма состояния Na – K.

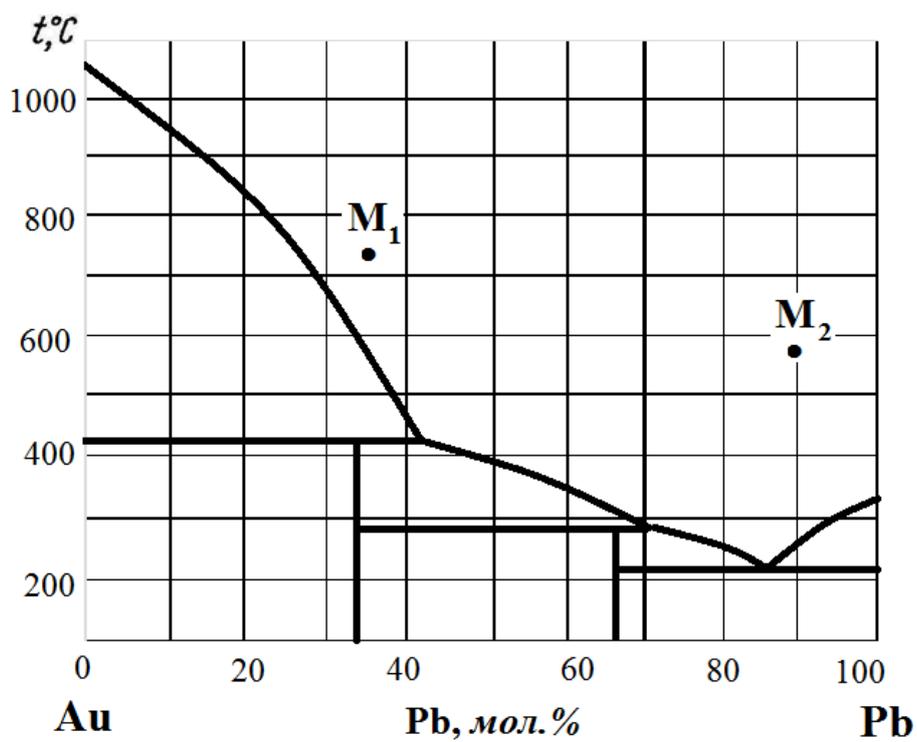


Рис.8. Диаграмма состояния Au – Pb.

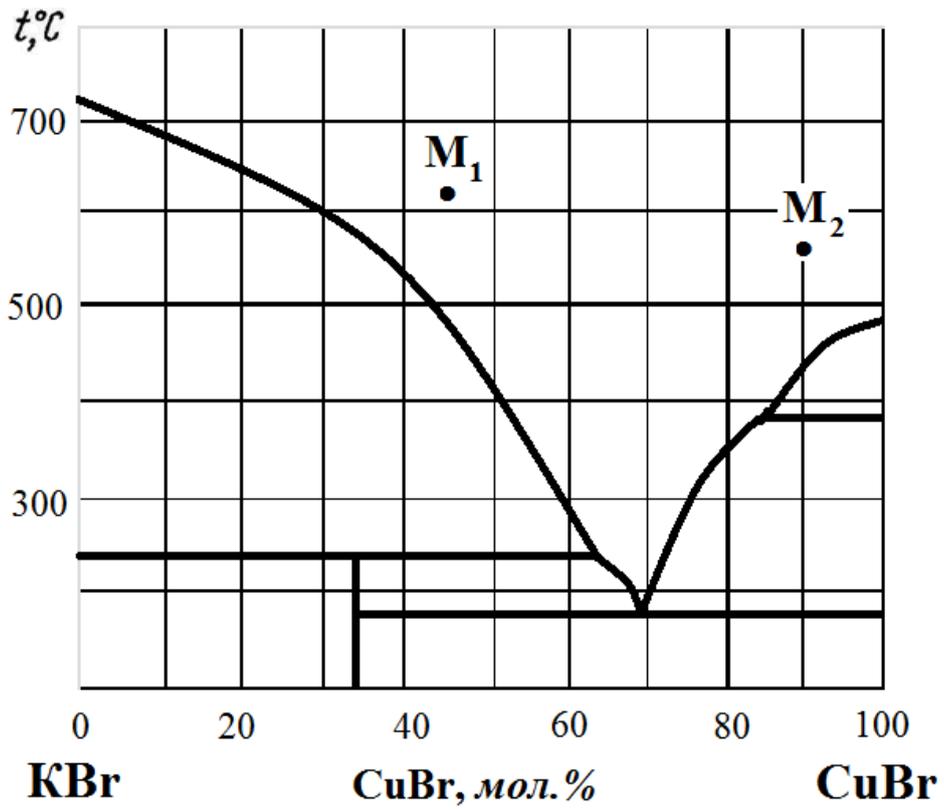


Рис.9. Диаграмма состояния KBr – CuBr.

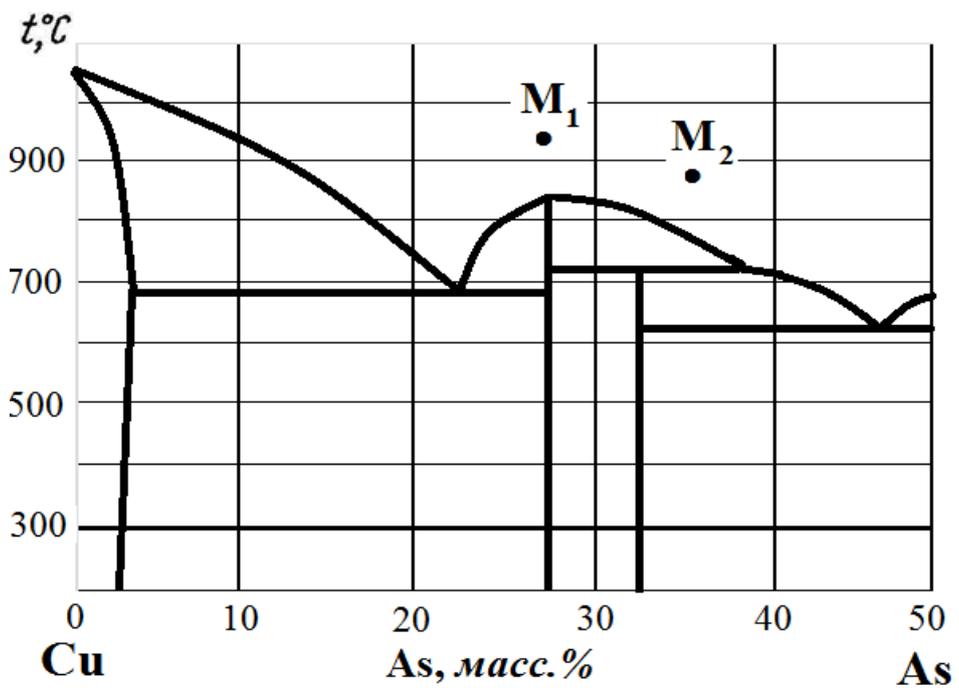


Рис.10. Диаграмма состояния Cu – As.

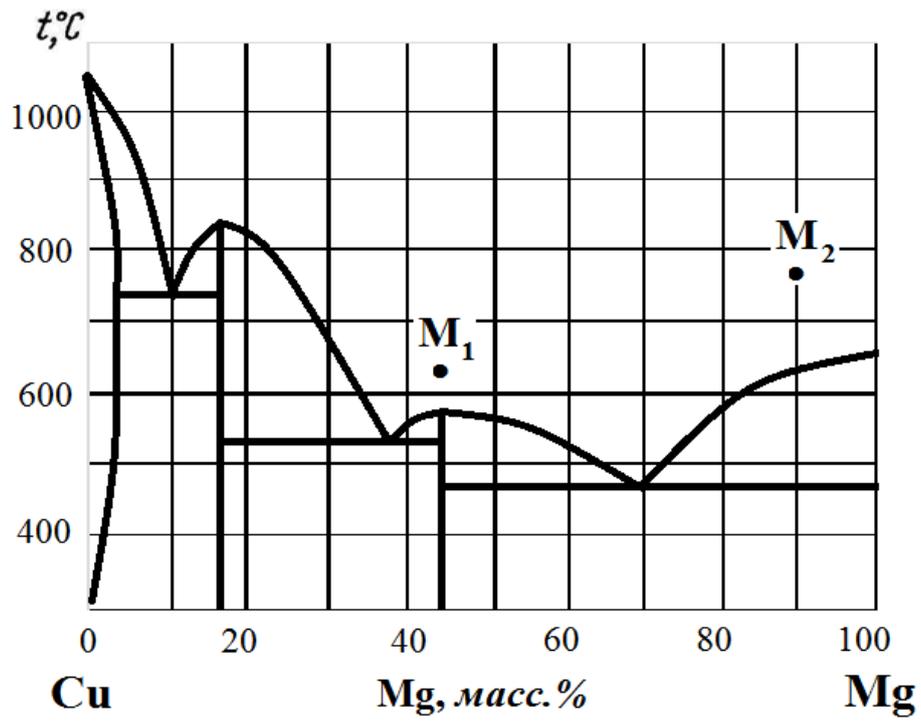


Рис.11. Диаграмма состояния Cu – Mg.

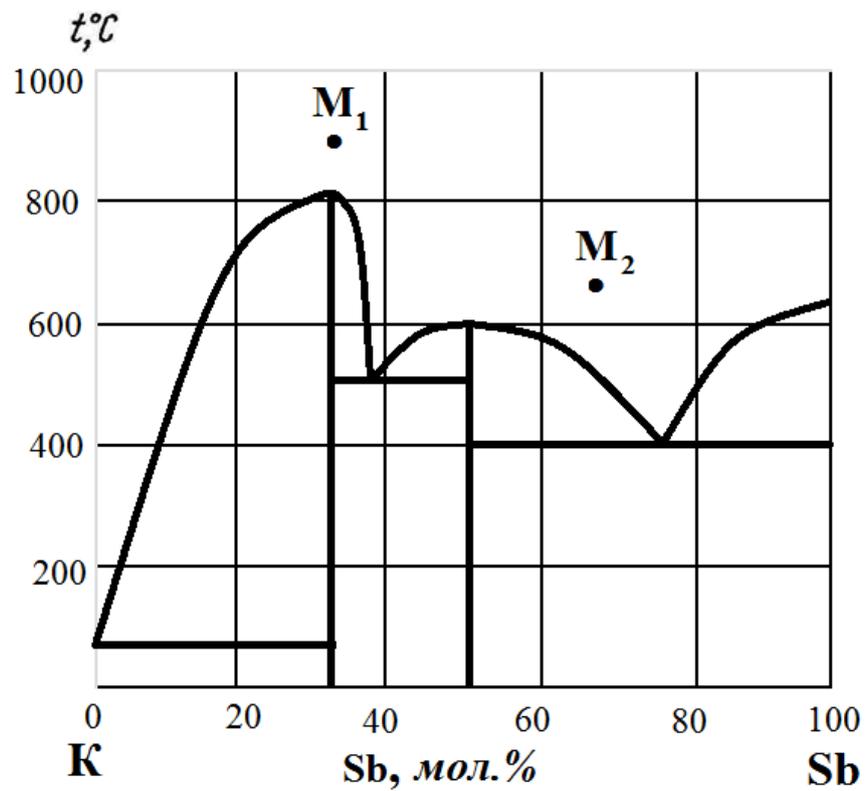


Рис.12. Диаграмма состояния K – Sb.

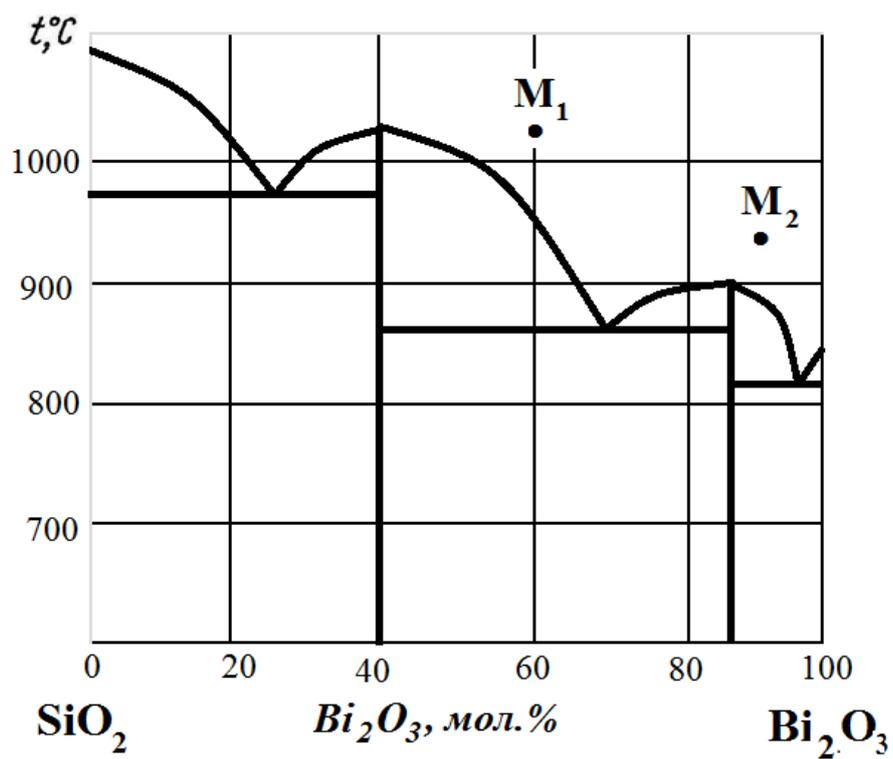


Рис.13. Диаграмма состояния $\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.

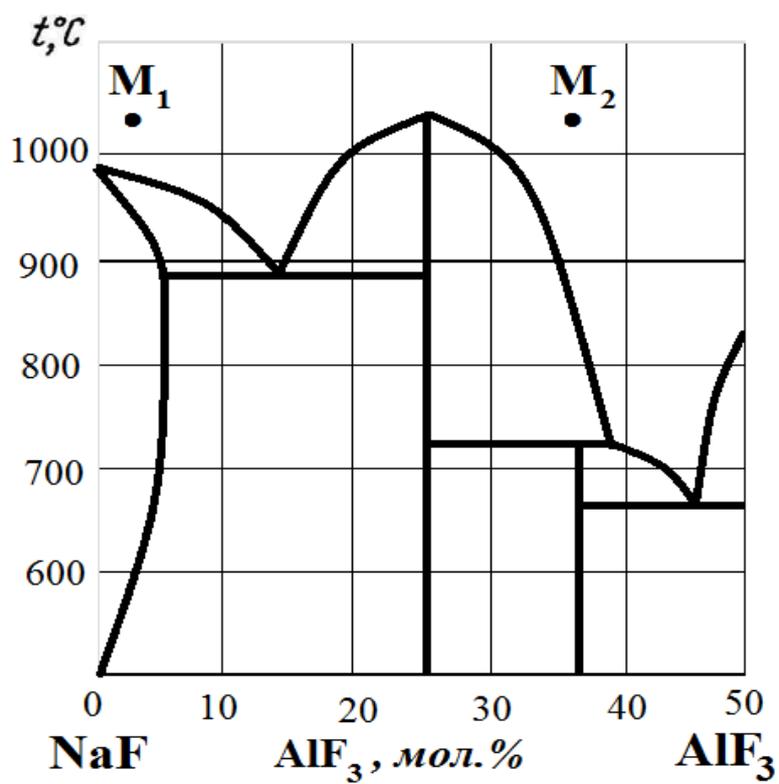


Рис.14. Диаграмма состояния $\text{NaF} - \text{AlF}_3$.

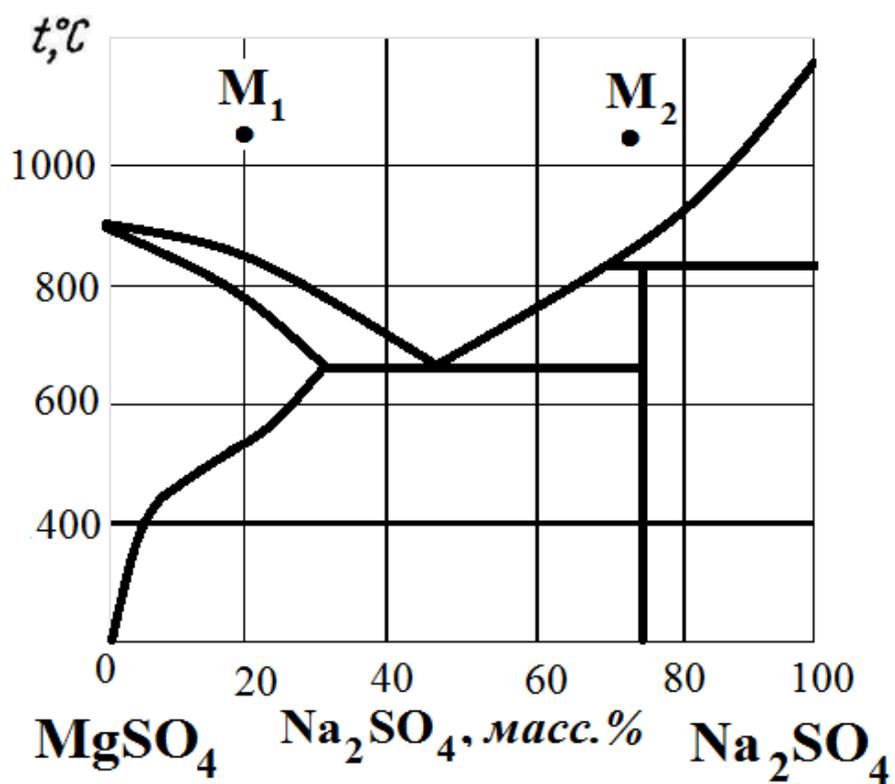


Рис.15. Диаграмма состояния $\text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$.

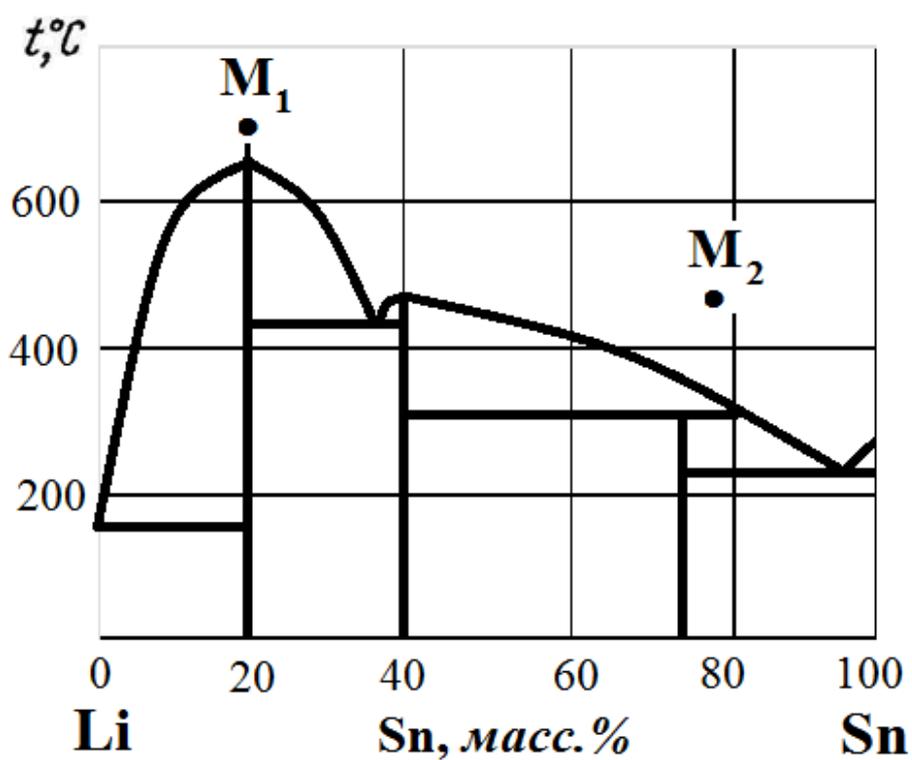


Рис.16. Диаграмма состояния $\text{Li} - \text{Sn}$.

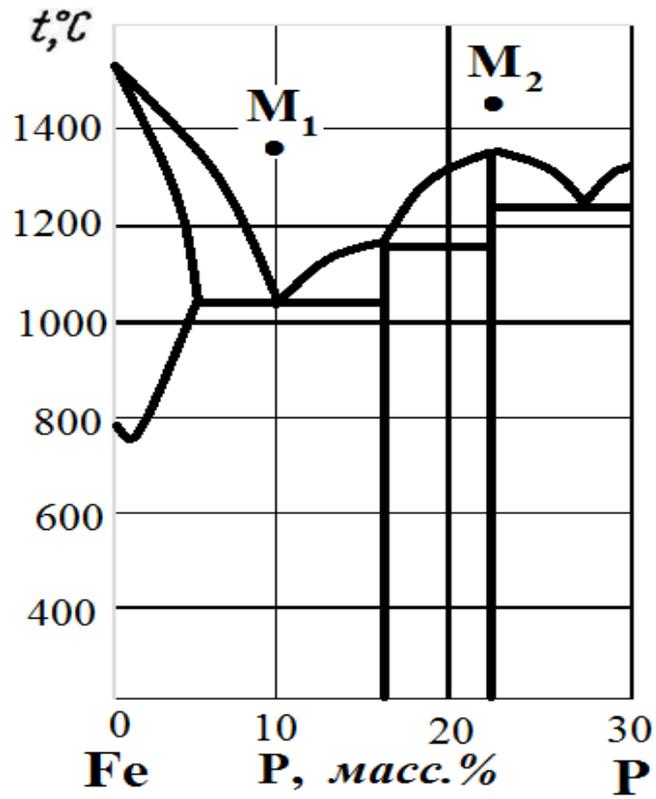


Рис.17. Диаграмма состояния Fe – P.

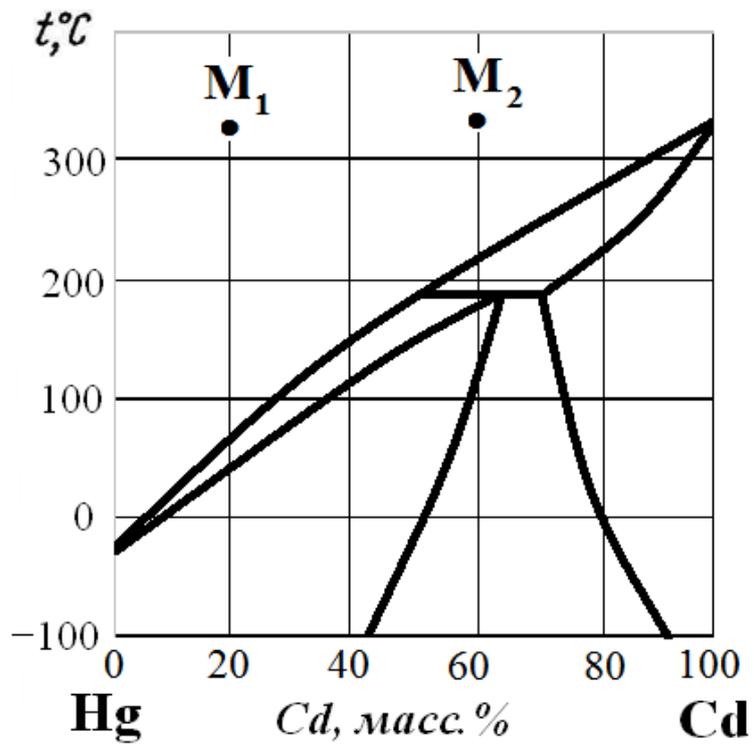


Рис.18. Диаграмма состояния Hg – Cd.

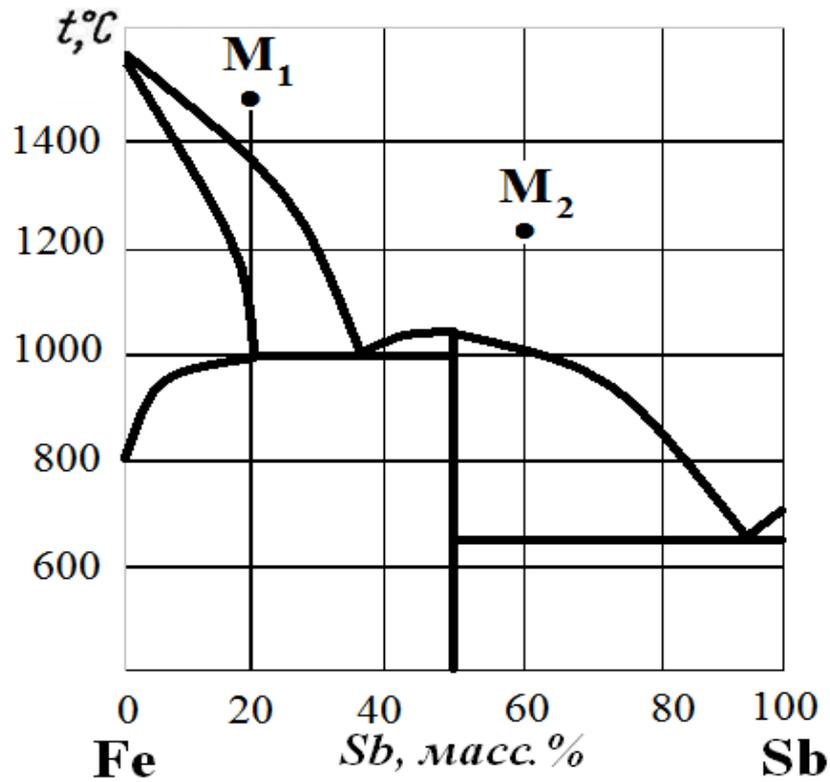


Рис.19. Диаграмма состояния Fe – Sb.

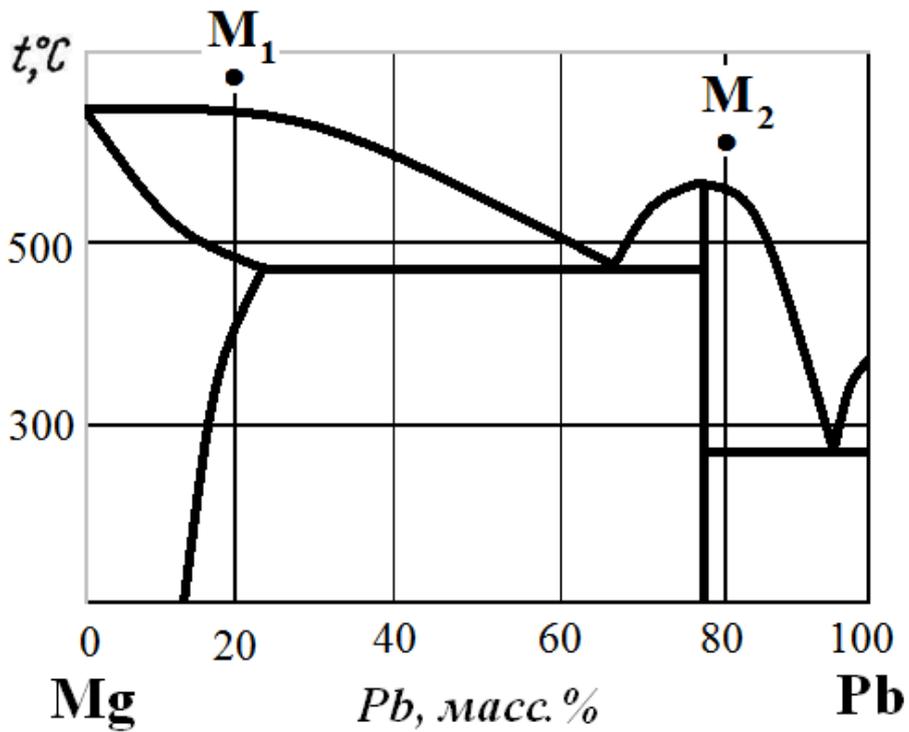


Рис.20. Диаграмма состояния Mg – Pb.

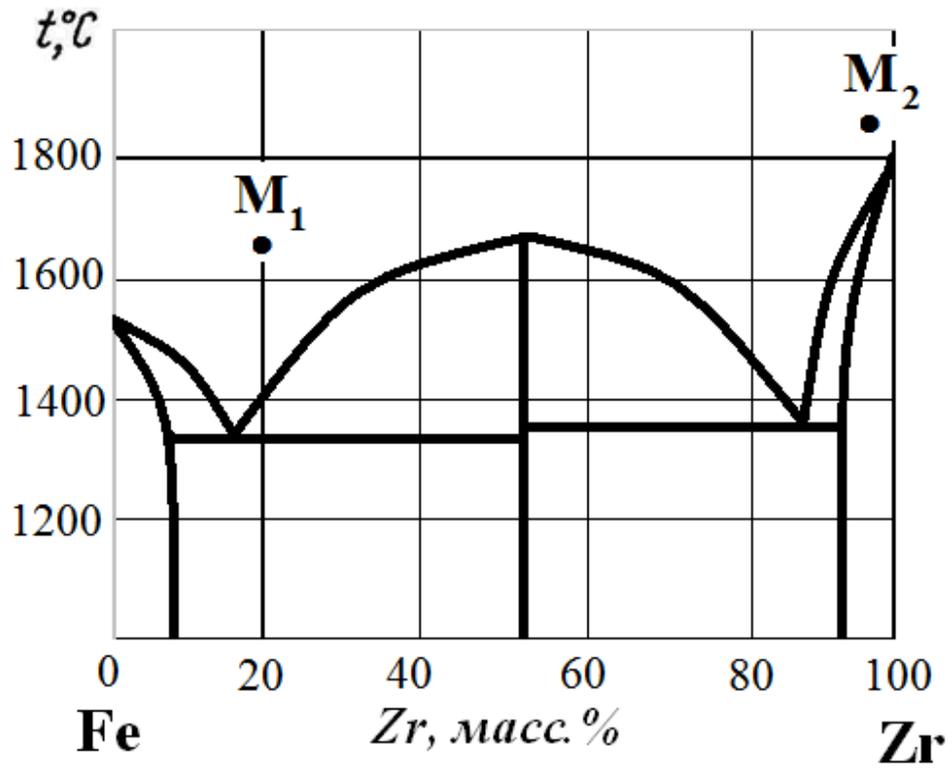


Рис.21. Диаграмма состояния Fe – Zr.

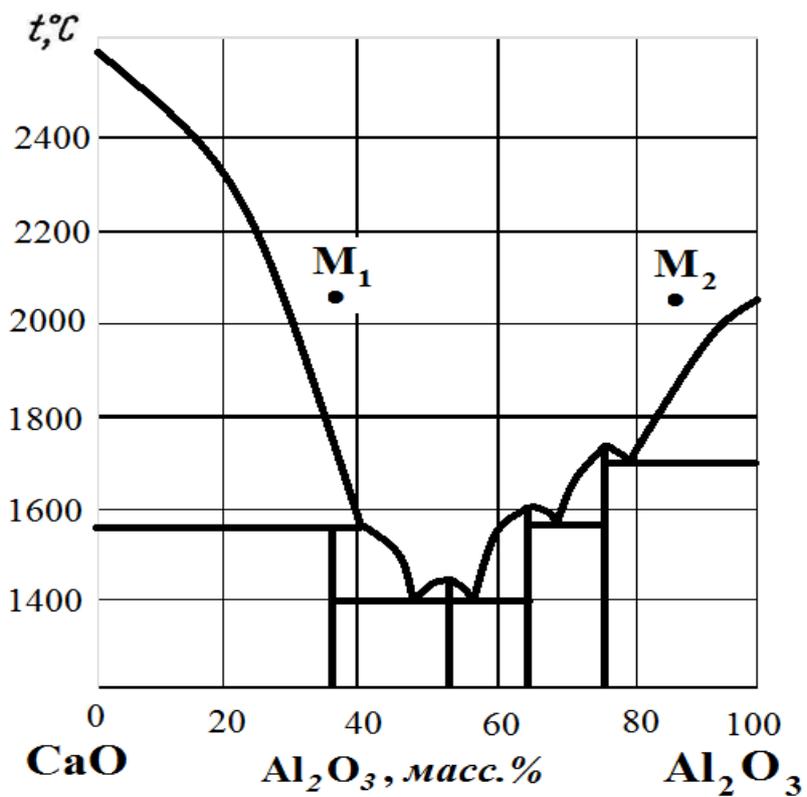


Рис.22. Диаграмма состояния CaO – Al₂O₃.

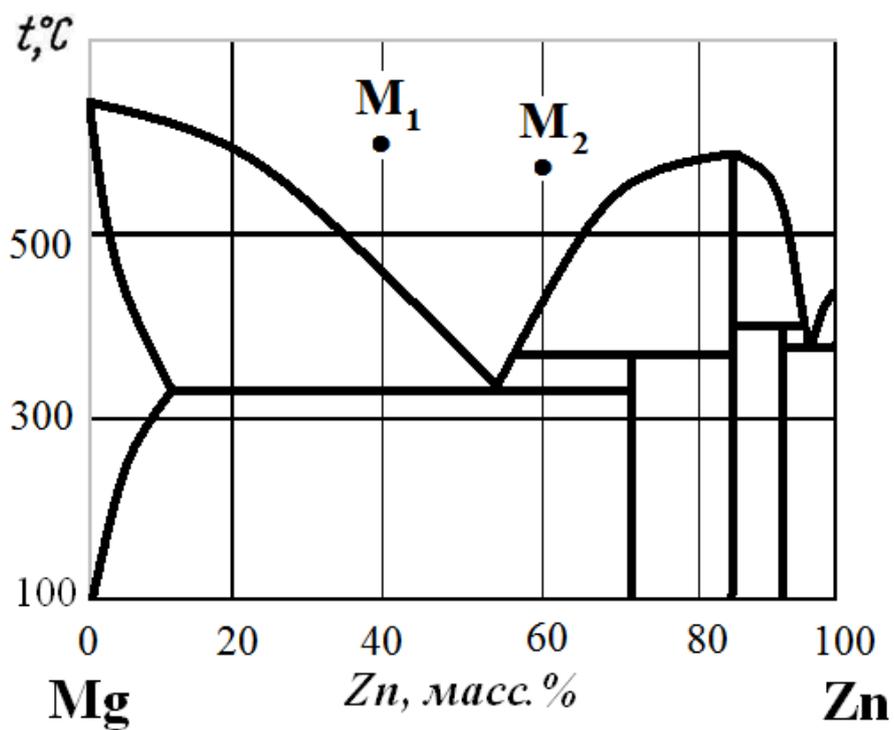


Рис.23. Диаграмма состояния Mg – Zn.

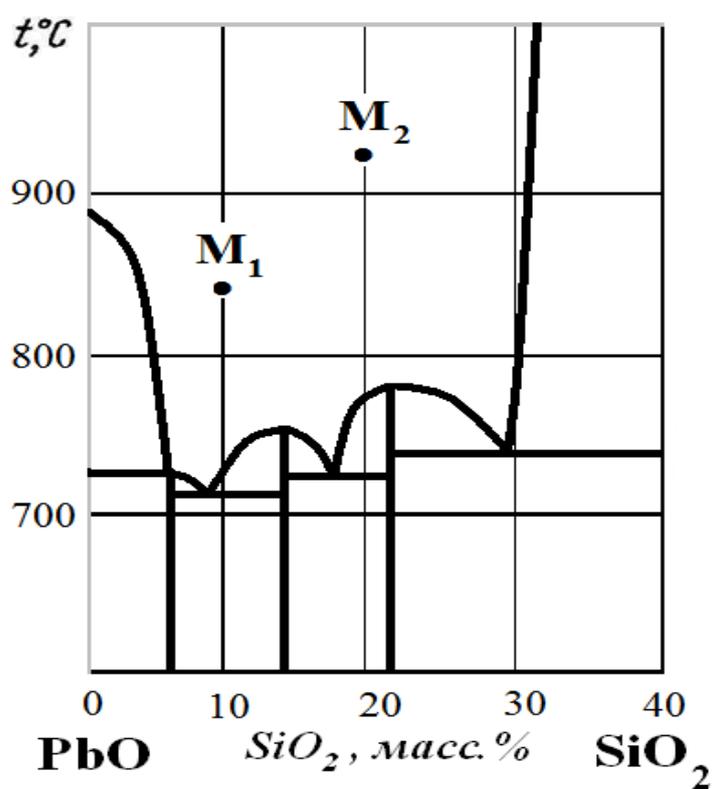


Рис.24. Диаграмма состояния PbO – SiO₂.

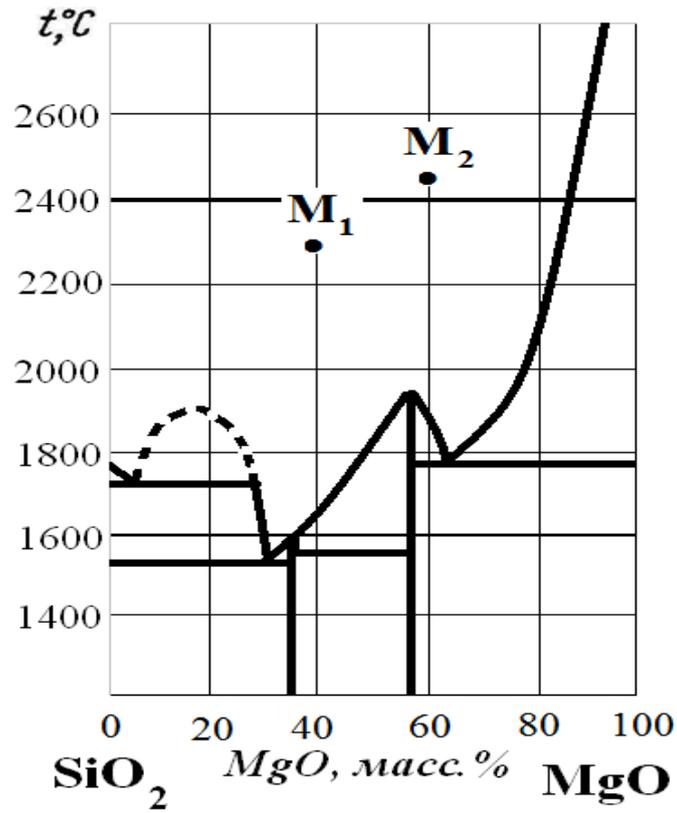


Рис.25. Диаграмма состояния SiO₂ – MgO.

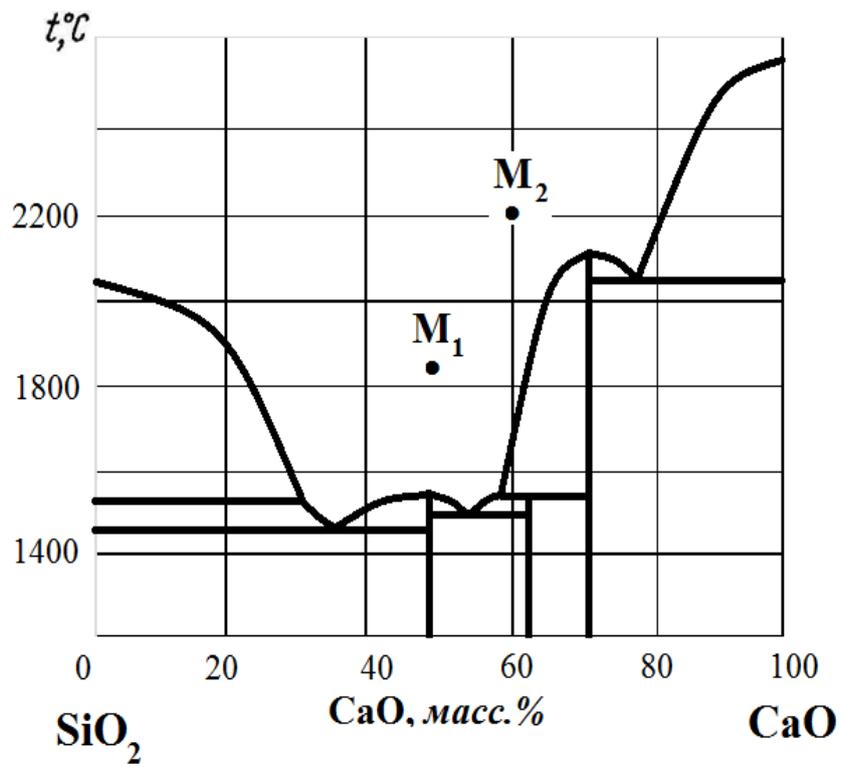


Рис.26. Диаграмма состояния SiO₂– CaO.

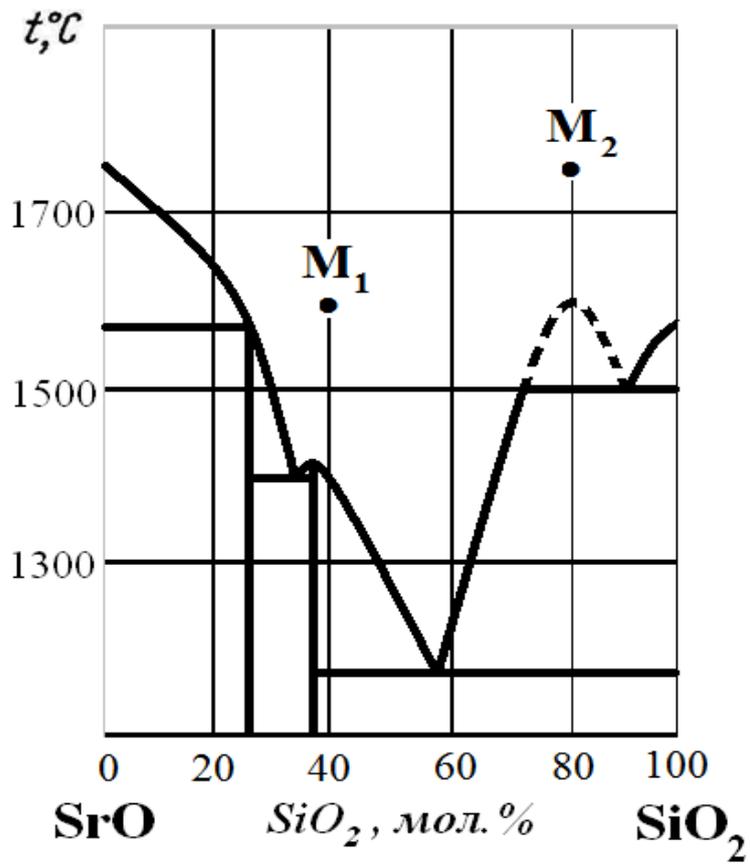


Рис.27. Диаграмма состояния SrO – SiO₂.

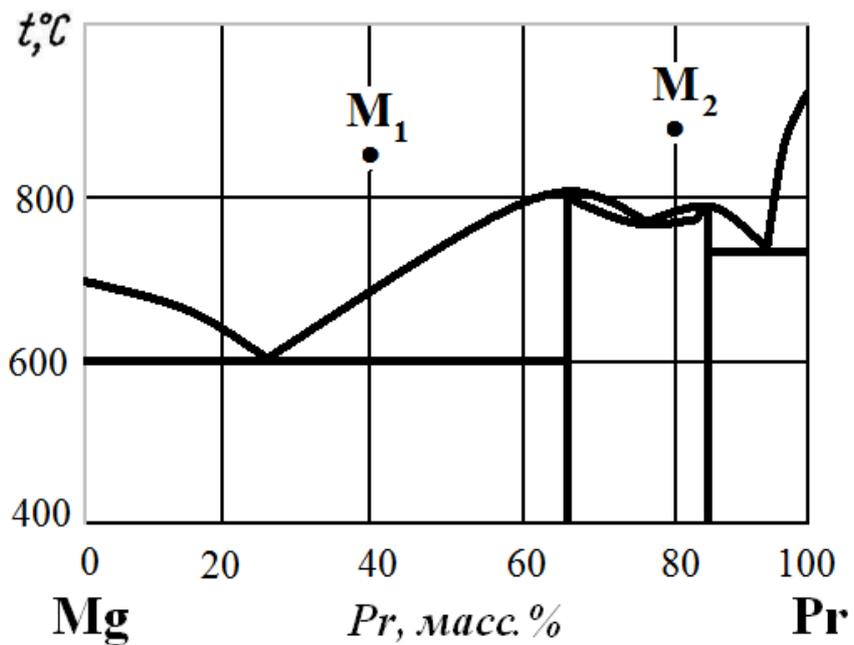


Рис.28. Диаграмма состояния Mg – Pr.

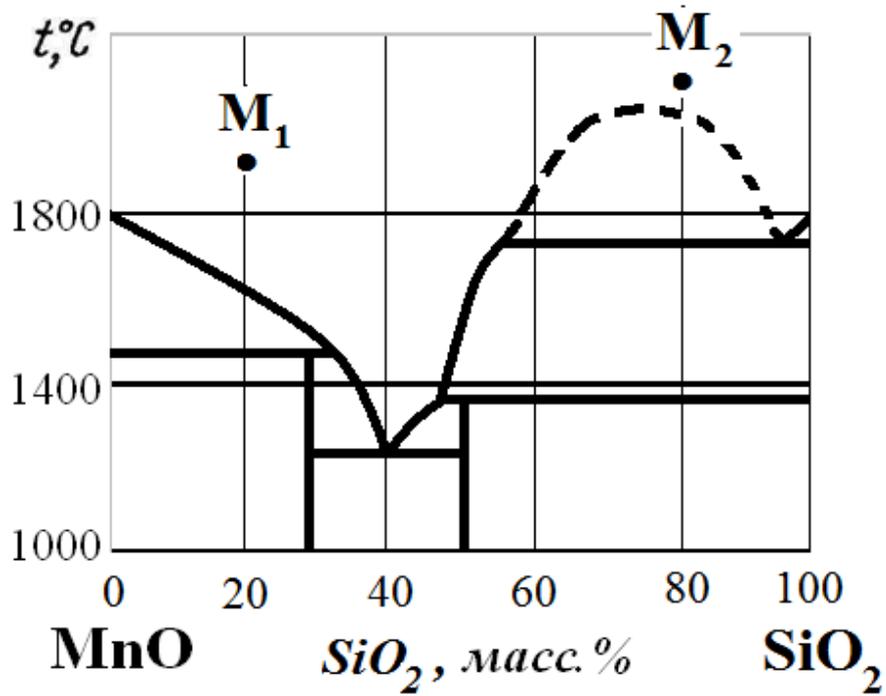


Рис.29. Диаграмма состояния MnO – SiO₂.

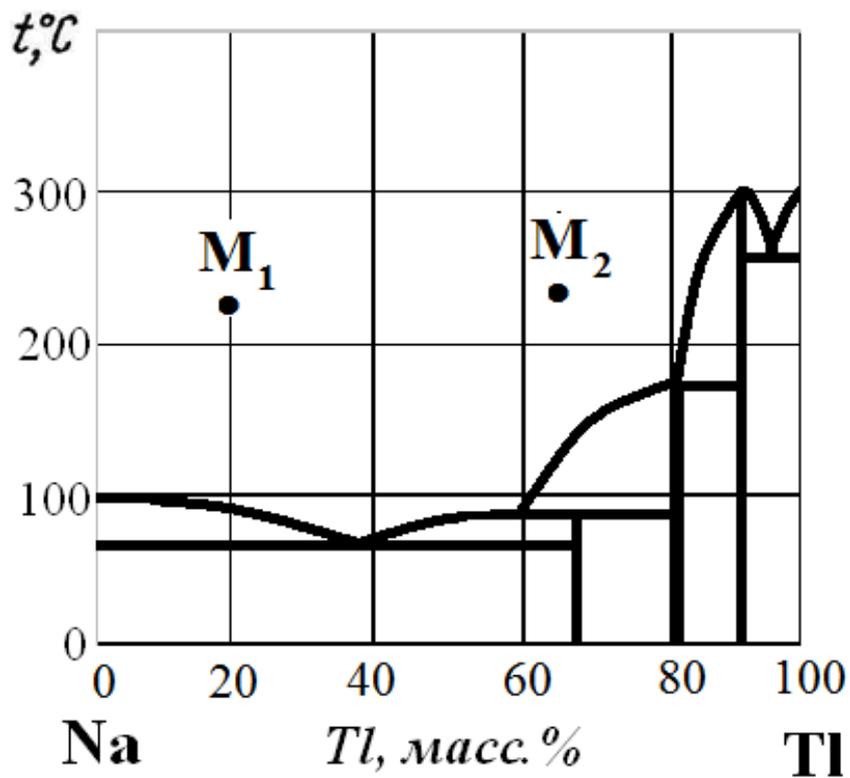


Рис.30. Диаграмма состояния Na – Tl.

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 1,145г/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 ₃ PO ₄	15	1,085
5.	H ₂ SO ₄	40	1,305
6.	HNO ₃	50	1,310
7.	AgNO ₃	50	1,668
8.	AlCl ₃	30	1,242
9.	Al ₂ (SO ₄) ₃	20	1,226
10.	BaCl ₂	10	1,092
11.	CaBr ₂	25	1,250
12.	CaCl ₂	30	1,282
13.	Ca(NO ₃) ₂	30	1,259
14.	H ₃ PO ₄	60	1,426
15.	NH ₄ Cl	10	1,029
16.	HNO ₃	10	1,055
17.	H ₂ SO ₄	20	1,140
18.	AgNO ₃	20	1,494
19.	AlCl ₃	14	1,129
20.	BaCl ₂	24	1,253
21.	CaCl ₂	12	1,101
22.	Ca(NO ₃) ₂	16	1,128
23.	CdSO ₄	18	1,198
24.	FeCl ₃	17	1,234
25.	Cu(NO ₃) ₂	18	1,189
26.	CuCl ₂	20	1,205
27.	FeCl ₂	20	1,200
28.	CuSO ₄	18	1,206
29.	FeSO ₄	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; ΔT_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%-ом 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 H₂O
x моль вещества содержится в 1000 г H₂O

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

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 273,0 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 $(C_2H_5)_2O$ 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°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 (κ) – электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами площадью 1 м^2 , расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Удельная электрическая проводимость является величиной обратной удельному сопротивлению:

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

где ρ – удельное сопротивление проводника Ом/м; R – общее сопротивление проводника, Ом; l – длина проводника (расстояние между электродами, м; S – поперечное сечение проводника, м^2).

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

Молярная электрическая проводимость (λ) – электрическая проводимость объема раствора электролита, содержащего 1 моль-экв. растворенного вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 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; κ – 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 λ_{∞} – электрическая проводимость гипотетически бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием электростатического взаимодействия между ионами; λ_{+}^{∞} и λ_{-}^{∞} – 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 (α) – 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
ρ , 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
κ , 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
λ , См·см ² /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
α	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	λ_+^∞	λ_-^∞
		ρ , Ом·см				См·см ² / моль	
1	CH ₃ 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 ₂	432	570	1340	2680	350	62
5	C ₆ H ₅ COOH	975	1410	3140	5790	350	33
6	NH ₄ OH	755	1030	8580	14300	73,5	198,3
7	C ₃ H ₇ COOH	7,046	1090	6850	13200	350	33
8	HCN	43200	57000	110000	183000	350	78
9	C ₂ H ₅ COOH	780	1550	2170	3010	350	35,8
10	CHCl ₂ COOH	30990	33840	37540	38380	350	39,8
11	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ COOH	800	1140	2220	4260	350	32,6
12	CCl ₃ COOH	34430	36350	37140	37950	350	36,6
13	H ₃ PO ₄	15600	24000	27900	34100	350	69
14	N ₂ H ₅ OH	140	170	270	380	32	198,3
15	(CH ₃) ₂ NH·H ₂ O	1720	2400	4530	8070	26	198,3

Вариант	Электролит	C, моль/л				Значения предельных подвижностей	
		0,05	0,03	0,005	0,001	λ_+^∞	λ_-^∞
		ρ , Ом·см				См·см ² / моль	
16	CH ₃ 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 ₂	570	750	2040	5270	350	62
20	C ₆ H ₅ COOH	1410	1850	4880	10040	350	33
21	NH ₄ OH	1030	7450	10000	25100	73,5	198,3
22	C ₂ H ₅ COOH	1550	1790	4130	6800	350	33
23	C ₃ H ₇ COOH	1090	4230	15900	31000	350	78
24	C ₂ H ₅ COOH	1550	1720	3500	4010	350	35,8
25	CHCl ₂ COOH	33840	35820	39000	40100	350	39,8
26	<i>изо</i> - C ₃ H ₇ COOH	1140	1500	4600	5300	350	32,6
27	CCl ₃ COOH	36350	36810	39100	40810	350	36,6
28	H ₃ PO ₄	24000	26300	34900	35500	350	69
29	N ₂ H ₅ OH	170	190	420	500	32	198,3
30	(CH ₃) ₂ NH·H ₂ 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 (λ) практически не будет отличаться от значений молярной электрической проводимости при бесконечном разбавлении (λ_∞). 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 λ_+^∞ и λ_-^∞ – подвижности ионов малорастворимого соединения; κ_{p-pa} – удельная электрическая проводимость раствора малорастворимого соединения; κ_{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 ρ_A . Удельное сопротивление воды при той же температуре равно ρ_{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 °С
1	BaCr ₂ O ₄	1,47·10 ⁶	0,83·10 ⁶	50,6	74	25
2	BaCO ₃	0,039·10 ⁶	2,2·10 ⁶	50,6	66	25
3	SrC ₂ O ₄	0,0141·10 ⁶	0,45·10 ⁶	199,6	74	25
4	AgCl	0,333·10 ⁶	1,0·10 ⁶	83,7	95,2	25
5	AgJO ₃	0,055·10 ⁶	1,0·10 ⁶	83,7	41	25
6	BaSO ₄	0,330·10 ⁶	1,5·10 ⁶	50,6	88,6	25
7	PbSO ₄	0,025·10 ⁶	1,5·10 ⁶	70	80,6	25
8	BaC ₂ O ₄	0,014·10 ⁶	0,40·10 ⁶	50,6	74	18
9	TlBr	0,0038·10 ⁶	1,0·10 ⁶	41	96,8	25
10	TlCl	0,0661·10 ⁸	0,86·10 ⁶	40	95,2	18
11	BaSO ₄	0,417·10 ⁶	0,8·10 ⁶	50,6	88,6	18
12	TlBr	0,0045·10 ⁶	1,33·10 ⁶	41	96,6	20
13	TlBr	0,0033·10 ⁶	0,57·10 ⁶	42	97,6	26
14	TlI	0,0035·10 ⁶	0,81·10 ⁶	40	76,8	18
15	TlCNS	0,0007·10 ⁶	1,00·10 ⁶	41	66,5	20
16	PbSO ₄	0,031·10 ⁶	0,42·10 ⁶	70	88,6	18
17	Pb(JO ₃) ₂	0,168·10 ⁶	0,8·10 ⁶	70	41	25
18	MgC ₂ O ₄	0,005·10 ⁶	0,54·10 ⁶	53	74	18
19	CaC ₂ O ₄	0,104·10 ⁶	0,54·10 ⁶	59,5	74	18
20	CaF ₂	0,027·10 ⁶	0,47·10 ⁶	59,5	55,4	18
21	SrC ₂ O ₄	0,019·10 ⁶	0,45·10 ⁶	199,6	74	25
22	AgCl	0,79·10 ⁶	1,79·10 ⁶	83,7	95,2	18
23	AgCl	0,526·10 ⁶	0,83·10 ⁶	83,7	95,2	26
24	AgBr	0,135·10 ⁶	0,49·10 ⁶	83,7	98,6	100
25	AgBrO ₃	0,002·10 ⁶	1,08·10 ⁶	83,7	55,8	20
26	AgJO ₃	0,089·10 ⁶	0,86·10 ⁶	83,7	41	18
27	AgJO ₃	0,05·10 ⁶	0,62·10 ⁶	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**:



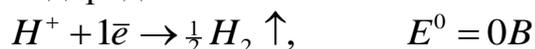
Правила записи реакций на электродах при электролизе

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:



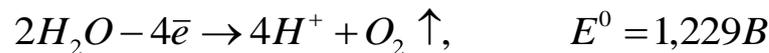
При электролизе водных растворов щелочных и щелочноземельных металлов на катоде идет выделение газообразного **водорода** из воды:



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

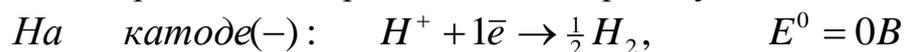
Запишите уравнения электрохимических реакций при электролизе водного раствора соляной кислоты HCl и суммарную электродную реакцию на:

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

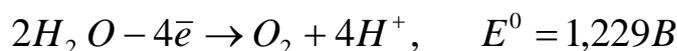
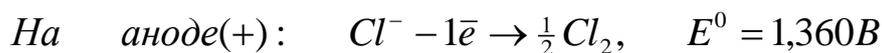
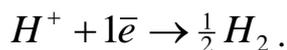
Решение:

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:



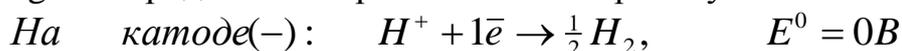
Так как стандартные потенциалы выделения хлора и кислорода близки, следовательно, возможны обе реакции в зависимости от материала анода. На платиновом аноде преимущественно идет реакция выделения хлора: $Cl^- - 1\bar{e} \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2$.

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

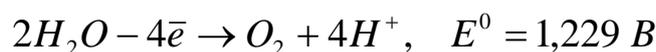
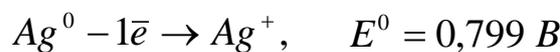
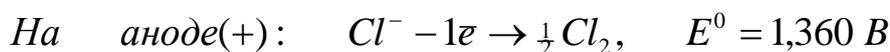
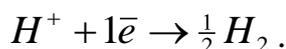


б) Ag-электроды:

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

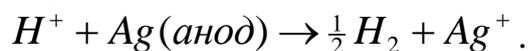


Так как потенциал выделения водорода из протонов (ионов гидроксония) меньше, чем из молекул воды, то на катоде протекает реакция:



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:

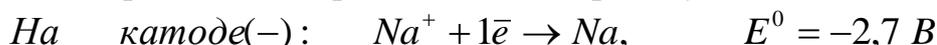
а) Pt-электродах;

б) Cd-электродах.

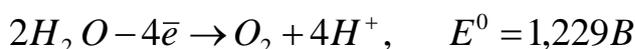
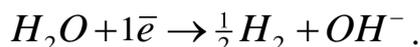
Решение:

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:



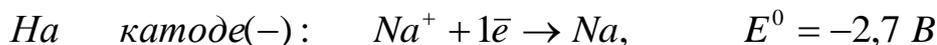
Так как кислородсодержащие анионы на аноде не разряжаются, идет выделение кислорода из воды по реакции: $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow 4H^+ + O_2 \uparrow$.

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

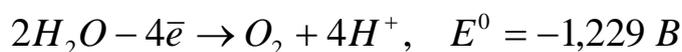
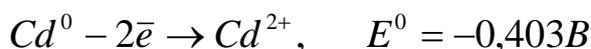
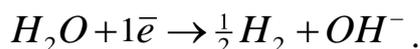


б) Cd-электроды:

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

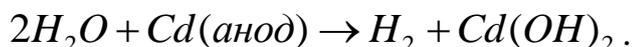


Так как щелочные металлы на катоде не выделяются из-за высокого потенциала разложения, идет выделение водорода из воды по реакции:



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.

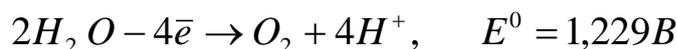
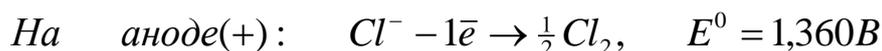
Решение:

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: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$.



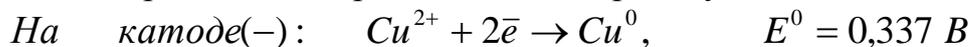
Так как стандартные потенциалы выделения хлора и кислорода близки, следовательно, возможны обе реакции в зависимости от материала анода. На платиновом аноде преимущественно идет реакция выделения хлора: $Cl^- - 1\bar{e} \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2$.

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

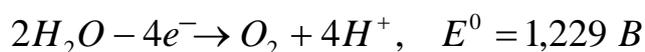
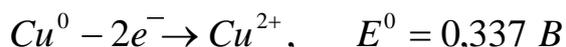
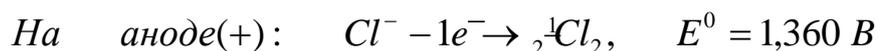


б) Cu-электроды:

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

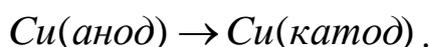


Так как потенциал выделения меди меньше потенциала выделения водорода из воды, то на медном катоде будет выделяться медь по реакции: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$.



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:

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

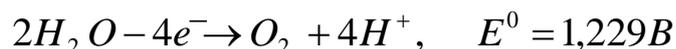
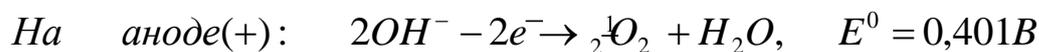
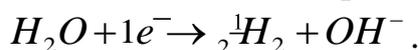
Решение:

а) Pt-электроды:

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

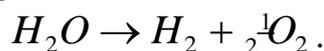


Так как щелочные металлы на катоде не выделяются из-за высокого потенциала разложения, идет выделение водорода из воды по реакции:



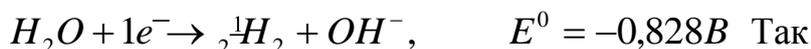
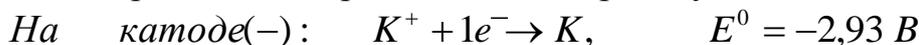
Так как потенциал выделения кислорода из гидроксид-ионов меньше потенциала выделения кислорода из воды, то на Pt-аноде будет протекать реакция: $2OH^- - 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 \uparrow + H_2O$.

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

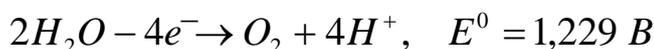
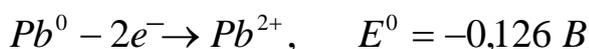
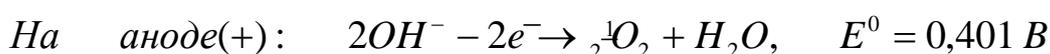
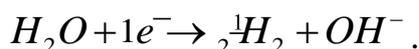


б) Рb-электроды:

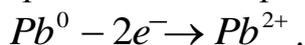
Запишем все теоретически возможные электрохимические реакции на Рb-электродах и выберем наиболее вероятную:



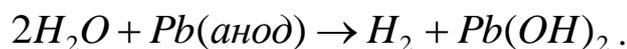
как щелочные металлы на катоде не выделяются из-за высокого потенциала разложения, идет выделение водорода из воды по реакции:



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.

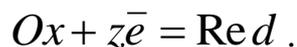
Задача	Электролит		
1.	$CuSO_4$	Pt-электроды	Cu-электроды
2.	K_3PO_4	Pt-электроды	Cu-электроды
3.	$CdCl_2$	Pt-электроды	Cd-электроды
4.	$NaOH$	Pt-электроды	Ag -электроды
5.	KNO_3	Pt-электроды	Ag-электроды
6.	Na_2SO_4	Pt-электроды	Ag-электроды
7.	$ZnCl_2$	Pt-электроды	Zn-электроды
8.	$AgNO_3$	Pt-электроды	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>Металлические электроды – электроды, состоящие из металла, погруженного в раствор, содержащий катионы этого металла. Схематическая запись: Zn^{2+}/Zn^0</p>	<p>Электродная реакция: $Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$ Уравнение Нернста: $E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}} =$ $= E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{b}{2} \lg a_{Zn^{2+}}, \text{ т.к. } a_{Zn} = 1$</p>
	<p>Неметаллические электроды – электроды, состоящие из неметалла, погруженного в раствор, содержащий анионы этого неметалла. Схематическая запись: Se^{2-}/Se^0</p>	<p>Электродная реакция: $Se + 2\bar{e} = Se^{2-}$ Уравнение Нернста: $E_{Se^{2-}/Se} = E_{Se^{2-}/Se}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{Se}}{a_{Se^{2-}}}$</p>
	<p>Газовые электроды – электроды, состоящие из инертного металла (обычно Pt), находящегося в одновременном контакте с газом и с раствором, содержащем ионы этого газа. Схематическая запись: $H^+/H_2(Pt)$</p>	<p>Электродная реакция: $H^+ + 1\bar{e} = \frac{1}{2} H_2$ Уравнение Нернста: $E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{b}{1} \lg \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}$</p>
Второго рода	<p>Электрод, состоящий из металла, покрытый малорастворимым соединением этого металла и погруженный в раствор соли, содержащий анионы малорастворимого соединения. Схематическая запись: $Cl^-/AgCl, Ag$</p>	<p>Электродные реакции $AgCl + 1\bar{e} = Ag + Cl^-$ Уравнение Нернста: $E_{Cl^-/AgCl, Ag} = E_{Cl^-/AgCl, Ag}^0 + \frac{b}{1} \lg \frac{a_{AgCl}}{a_{Cl^-} \cdot a_{Ag}}$ $= E_{Cl^-/AgCl, Ag}^0 - b \ln a_{Cl^-}$</p>
Окислительно-восстановительные	<p>Электроды, состоящие из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий ионы какого-либо вещества в окисленной и восстановленной формах. Схематическая запись: $Fe^{3+}, Fe^{2+}/Pt$</p>	<p>Электродная реакция: $Fe^{3+} + 1\bar{e} = Fe^{2+}$ Уравнение Нернста: $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{b}{1} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$</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.

$$E = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = -0,403 - (-0,763) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2,0}{0,005} = 0,437 \text{ В}$$

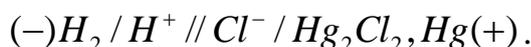
Задача 2.

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).

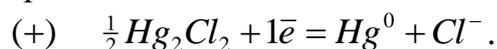
2. Составим гальванический элемент.

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 $a_{Hg} = 1$, $a_{Hg_2Cl_2}^{\frac{1}{2}} = 1$.

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)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, Дж/(К·моль)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$		
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
Простые вещества							
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 ₂ (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 ₂ (г)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50
I ₂ (г)	62,43	260,60	19,39	36,90	37,40	0,59	-0,71
N ₂ (г)	0	191,50	0	29,12	27,88	4,27	-
O ₂ (г)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	-3,77
O ₃ (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 ₂ (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	-
Неорганические вещества							
AgNO ₃ (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 ₂ (г)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54
COCl ₂ (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 ₂ (ж)	88,70	151,04	64,41	75,65	-	-	-
CS ₂ (г)	116,70	237,77	66,55	45,48	52,09	6,69	-7,53
CaCO ₃ (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) ₂ (т)	-985,12	83,39	-897,52	87,49	105,19	12,01	-19,00
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (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 ₂ (т)	-177,40	52,93	-166,05	62,17	74,81	5,52	-12,76
Fe ₂ O ₃ (т)	-822,16	87,45	-740,34	103,76	97,74	72,13	-12,89
Fe ₃ O ₄ (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 ₂ O (ж)	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96
H ₂ O (г)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33
H ₂ S (г)	-20,60	205,70	-33,50	33,44	29,37	15,40	-
MgCO ₃ (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) ₂ (т)	-924,66	63,18	-833,75	76,99	46,99	102,85	-
NH ₃ (ж)	-69,87	-	-	80,75	-	-	-
NH ₃ (г)	-45,94	192,66	-16,48	35,16	29,80	25,48	-1,67
NH ₄ 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 ₂ (г)	34,19	240,06	52,29	36,66	41,16	11,33	-7,02
N ₂ O (г)	82,01	219,83	104,12	38,62	45,69	8,62	-8,53
N ₂ O ₅ (г)	13,30	355,65	117,14	95,28	127,45	16,54	-32,85
NaHCO ₃ (г)	-947,30	102,10	-849,65	87,70	44,89	143,89	-
Na ₂ CO ₃ (г)	-1130,80	138,80	-1048,20	111,30	70,63	135,6	-
PCl ₃ (г)	-287,02	311,71	-267,98	71,84	80,11	3,10	7,99
PCl ₅ (г)	-445,89	170,80	-318,36	-	-	-	-
P ₂ O ₅ (г)	-1507,2	140,3	-1371,7	41,8	35,06	22,61	-
SO ₂ (г)	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70
SO ₃ (г)	-395,85	256,69	371,17	50,09	64,98	11,75	-16,37
SO ₂ Cl ₂ (ж)	-394,13	216,31	-321,49	133,89	133,89	-	-
SO ₂ Cl ₂ (г)	-363,17	311,29	-318,85	77,40	87,91	16,15	-14,23
SiO ₂ (т)	-910,94	41,84	-856,67	44,43	46,99	34,31	-11,30
ZnO (т)	-348,11	43,51	-318,10	40,25	48,99	5,10	-9,12
ZnS (т)	-205,18	57,66	-200,44	45,36	49,25	5,27	4,85
Органические соединения							
Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(К·моль)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, Дж/(К·моль)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$		
					<i>a</i>	<i>b</i> ·10 ³	<i>c</i> ·10 ⁶
CH ₄ (г) метан	-74,85	186,27	-50,85	35,71	14,32	74,66	-17,43
C ₂ H ₂ (г) ацетилен	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	-26,48
C ₂ H ₆ (г) этан	-84,67	229,49	-32,93	52,64	5,75	175,11	-57,85
C ₆ H ₆ (ж) бензол	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50	255,01	-
C ₆ H ₆ (г) бензол	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,09	400,12	-169,8
C ₆ H ₁₂ (г) циклогексан	-123,14	298,24	31,70	106,27	-51,71	598,77	-230,0
CH ₂ O (г) формальдегид	-115,90	218,78	-109,94	35,39	18,82	58,38	-15,61
CH ₄ O (ж) метанол	-238,57	126,78	-166,27	81,60	-	-	-
C ₂ H ₄ O (г) ацетальдегид	-166,00	264,20	-132,95	54,64	13,00	153,50	-53,70
C ₂ H ₄ O ₂ (ж) уксусная кислота	-484,09	159,83	-389,36	123,43	-	-	-
C ₂ H ₆ 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 ₃ COOH	1,75·10 ⁻⁵	HCOOH	1,77·10 ⁻⁴
C ₂ H ₅ COOH	1,34·10 ⁻⁵	HOCl	2,95·10 ⁻⁸
C ₃ H ₇ COOH	1,51·10 ⁻⁵	HNO ₂	6,9·10 ⁻⁴
<i>изо</i> - C ₃ H ₇ COOH	1,40·10 ⁻⁵	HCN	5,00·10 ⁻¹⁰
C ₆ H ₅ COOH	6,14·10 ⁻⁵	H ₃ PO ₄	7,1·10 ⁻³
CHCl ₂ COOH	5,0·10 ⁻²	NH ₄ OH	1,75·10 ⁻⁵
CCl ₃ COOH	2,0·10 ⁻¹	N ₂ H ₅ OH	9,3·10 ⁻⁷
(CH ₃) ₂ NH·H ₂ O	5,4·10 ⁻⁴		

Приложение

3 Произведения растворимости малорастворимых соединений

<i>Соединение</i>	<i>L_p</i>	<i>Соединение</i>	<i>L_p</i>
AgBr	5,3·10 ⁻¹³	CaF ₂	4,0·10 ⁻¹¹
AgBrO ₃	5,5·10 ⁻⁵	MgC ₂ O ₄	8,5·10 ⁻⁵
AgCl	1,78·10 ⁻¹⁰	Pb(JO ₃) ₂	2,6·10 ⁻¹³
AgJO ₃	3,0·10 ⁻⁸	PbSO ₄	1,6·10 ⁻⁸
BaCO ₃	4,0·10 ⁻¹⁰	SrC ₂ O ₄	1,6·10 ⁻⁷
BaC ₂ O ₄	1,1·10 ⁻⁷	TlBr	3,9·10 ⁻⁶
BaCrO ₄	1,2·10 ⁻¹⁰	TlSCN	1,7·10 ⁻⁴
BaSO ₄	1,1·10 ⁻¹⁰	TlCl	1,7·10 ⁻⁴
CaC ₂ O ₄	2,3·10 ⁻⁹	TlI	5,75·10 ⁻⁸

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		

Список литературы

1. Основная литература:

1. Мухачева, В. Д. Физическая химия Электронный ресурс : Учебное пособие / В. Д. Мухачева, Н. А. Шаповалов, В. А. Полуэктова. - Белгород : Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ЭБС АСВ, 2016. - 251 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 2227-8397

2. Физическая химия Электронный ресурс : Учебное пособие / Н. М. Селиванова [и др.]. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. - 188 с. - Книга находится в премиум- версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7882-2009-3

2. Дополнительная литература:

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. : ил. - (Высшее профессиональное образование). - Библиогр.: с. 446. - ISBN 5-7695-1456-6

2. Семиохин, И. А. Физическая химия : учеб. пособие для вузов / И. А. Семиохин. - М. : Изд-во МГУ, 2001. - 272 с. : ил. - Библиогр.: с. 256. - Предм. указ.: с. 257-265. - ISBN 5-211-03516-X,

3. Зимон, А. Д. Физическая химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон ; М-во образования РФ, МГТИ. - М. : АГАР, 2003. - 320с. : ил. - Библиогр.: с. 317. - ISBN 5-89218-149-9

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 – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. 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 очной/заочной формы обучения
направления подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии, нефтехимии и биотехнологии

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Физическая химия» для студентов очной формы обучения направления подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Составители

Л.В. Москаленко, канд.техн.наук

Е.В. Вернигорова, ст. преподаватель

Отв. редактор

Т.С. Чередниченко, канд.хим.наук

СОДЕРЖАНИЕ

I. Теоретическое введение.....	4
II. Экспериментальная часть.....	18
Лабораторная установка РМС7 «Кинетика-2»	18
Задача 1. Исследование кинетики гомогенной реакции окисления йодид-иона персульфатом	21
Задача 2. Определение энергии активации реакции и окисления йодид-иона персульфатом	26
Задача 3. Определение энергии активации реакции разложения комплексного иона триоксалатоманганата (III)	30
Расчёт погрешностей результатов эксперимента	35
Литература	35

I. Теоретическое введение

Химическая кинетика – это раздел физической химии в котором изучаются скорости и механизмы химических реакций и влияние различных факторов (температура, давление, концентрация реагирующих веществ, присутствие катализаторов и т.д.) на скорость их протекания.

Реакция, протекающая в одну стадию (без промежуточных веществ), называется *элементарной*. *Механизмом реакции* обычно называют совокупность элементарных процессов, через которые проходит реакция.

Важнейшей количественной кинетической характеристикой химической реакции является её скорость. Под **скоростью реакции** по веществу обычно понимают изменение количества вещества n_i , вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени t в единице объёма V :

$$v_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}.$$

Если объём системы постоянен (закрытая система), то его величину можно внести под знак дифференциала; тогда выражение для скорости приобретает вид:

$$v_i = \pm \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i}{V} \right) = \pm \frac{dC_i}{dt},$$

где C_i – молярная концентрация вещества.

Если известно стехиометрическое уравнение химической реакции например, $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_i A_i + \dots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots + \nu'_j A'_j + \dots$, скорость реакции следует записать в виде:

$$v = - \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu'_j V} \frac{dn'_j}{dt},$$

где ν_i и ν'_j – стехиометрические коэффициенты исходных веществ A_i и продуктов реакции A'_j соответственно.

Для элементарных химических реакций наиболее корректным является следующее определение скорости это число элементарных актов происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства. При этом число элементарных актов обычно выражают не в абсолютных единицах а в молях. Реакцион-

ным пространством может быть не только объём, но и поверхность, как, например, в гетерогенном катализе. Скорость гетерогенной каталитической реакции по определению, есть изменение количества реагента или продукта в единицу времени на единицу площади поверхности катализатора:

$$v_S = \pm \frac{1}{S} \frac{dn}{dt},$$

где S – общая площадь поверхности катализатора на которой происходит химическая реакция.

Скорость реакции часто выражают либо в $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$ ($\text{M} \cdot \text{с}^{-1}$), либо в $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ, температуры, давления; для реакции, протекающей в растворе – от свойств растворителя, рН среды и других факторов.

Прямых экспериментальных методов позволяющих непосредственно измерять число элементарных актов, не существует, и поэтому чаще всего концентрации веществ и их изменение во времени оказываются единственным источником информации о реакционной системе и её временной эволюции. Кривая, изображающая зависимость концентрации какого-либо вещества от времени в ходе процесса химического превращения носит название *кинетической кривой*. Зная кинетическую кривую для любого компонента можно легко определить скорость его накопления или расходования графическим дифференцированием кинетической кривой.

Наряду с изменением концентраций исходных веществ и продуктов реакции в ходе химического превращения меняются многие физические свойства системы её окраска, электропроводность, вязкость, давление, плотность и т.п. Часто, особенно когда отсутствуют хорошие методы количественного определения веществ принимающих участие в химическом процессе, за ходом химического превращения следят по изменению какого-либо из этих свойств системы (например, по изменению оптической плотности показателя преломления). Кривые, изображающие изменение одного из этих свойств в ходе химического превращения также принято называть кинетическими кривыми. Однако рассчитать скорость накопления или расходования какого-либо из компонентов реакции исходя из такой кинетической кривой можно

лишь в случае, если существует и известна однозначная зависимость связывающая концентрацию этого компонента с измеряемым свойством системы.

Уравнение, описывающее зависимость скорости процесса от концентраций компонентов реакционной смеси $v = f(C_1, C_2, \dots, C_k)$, называется *кинетическим уравнением* процесса.

В химической кинетике постулативно вводится следующее утверждение скорость *элементарной* реакции при данной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях равных их стехиометрическим коэффициентам,

$$v = kC_A^a C_B^b, \quad (1)$$

где C_A и C_B – концентрации **исходных** веществ, a и b – стехиометрические коэффициенты при А и В в элементарной реакции Сумма $a + b$ называется *молекулярностью* реакции которая по физическому смыслу представляет собой число частиц, взаимодействующих в элементарном акте Величины a и b могут быть только целыми положительными числами, сумма которых не превышает 3. Коэффициент пропорциональности k представляет собой важнейший кинетический параметр – *константу скорости* (или *удельную скорость*) химической реакции Она численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ равных единице Размерность константы скорости зависит от способа выражения скорости реакции и её общей молекулярности Если скорость реакции выражена в $M \cdot c^{-1}$, а концентрация в M то для мономолекулярной реакции размерность k соответствует c^{-1} , для бимолекулярной – $M^{-1} \cdot c^{-1}$, для тримолекулярной – $M^{-2} \cdot c^{-1}$. Для любой элементарной реакции константа скорости является её фундаментальной характеристикой, зависящей только от температуры.

Уравнение (1) является математическим выражением **фундаментального кинетического закона действующих масс**, или **основного постулата химической кинетики**. Впервые этот закон был сформулирован в 1864 г. норвежскими химиком П. Вааге (1833-1900) и математиком К.М.Гульдбергом (1836-1902) на основании анализа математического выражения для соотношения равновесных концентраций продуктов и реагентов обратимой химической реакции *ш.е.* термодинамического закона действующих масс Когда были введены представления об элементарных и

сложных химических реакциях область применимости основного постулата химической кинетики была ограничена только элементарными реакциями.

В то же время степенное уравнение типа (1) стали широко использовать для аппроксимации опытных данных т.е. для приближённого описания экспериментальной зависимости скорости сложных реакций от концентраций. Например, для сложной реакции $\nu_1 A + \nu_2 B = \nu_3 C + \nu_4 D$ наблюдаемую скорость, определённую по убыли концентрации реагентов А или В или по росту концентрации продуктов С и D, обычно представляют в виде

$$v_{\text{эксп}} = k_{\text{эксп}} C_A^\alpha C_B^\beta, \quad (2)$$

где α и β – показатели степени при текущих концентрациях, которые были названы немецким физико-химиком В.Ф. Оствальдом (1853-1932) *порядками реакции* по веществам А и В. Общий кинетический порядок реакции определяют как сумму порядков реакции по этим веществам. Порядок реакции является чисто эмпирическим параметром и не имеет чёткого физического смысла. Он никак не связан со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции, хотя в некоторых случаях они могут и совпадать. Численные значения порядков реакции могут быть любыми, в том числе и нулевыми и дробными, и отрицательными. Величины порядков реакции, которые определяют из экспериментальных данных дают очень ценную, хотя и качественную информацию о том, каков характер изучаемого процесса: относится ли он к сложным реакциям или его можно считать элементарной реакцией. Для элементарных реакций порядок по концентрации реагента тождественен молекулярности по этому реагенту, которая может быть только целым положительным числом, не превышающим 2. Если экспериментально установленный порядок реакции не является целочисленным, то исследуемая реакция должна быть безусловно, отнесена к сложным. В то же время обратное утверждение часто оказывается ошибочным.

Коэффициент пропорциональности в уравнении (2) – *экспериментальная* (наблюдаемая, эффективная, кажущаяся) константа скорости $k_{\text{эксп}}$. В отличие от констант скорости элементарных реакций, которые принято называть *истинными*, наблюдаемая константа скорости может зависеть не только от температуры, но и от

концентраций, как реагентов так и продуктов реакции также посторонних веществ.

Нахождение эмпирического кинетического уравнения и определение экспериментальных порядков реакции и констант скорости является начальным этапом в решении центральной проблемы химической кинетики – установления наиболее вероятного механизма сложной химической реакции.

Рассмотрим основные методы определения порядка реакции и констант скорости. Предварительно отметим, что можно определять как порядок реакции по одному из реагирующих веществ так и общий порядок реакции. Для определения порядка реакции *по одному из веществ* часто применяют классический метод «изолирования» Оствальда. Например, для определения порядка по веществу А в реакции взаимодействия А и В концентрация вещества В берётся в большом избытке, чтобы пренебречь её изменением в ходе реакции. В таком случае скорость реакции будет пропорциональна концентрации А, а константа скорости будет эффективной величиной, в которую входит концентрация В:

$$v = kC_A^\alpha C_B^\beta = k'C_A^\alpha.$$

Для определения *общего порядка* реакции используется следующий подход: реагенты берутся в количествах, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в реакции. Например, если в реакции взаимодействия А и В стехиометрические коэффициенты равны единице, то, взяв равные концентрации этих веществ $C_A = C_B = C$, можно найти суммарный порядок $\alpha + \beta$:

$$v = kC_A^\alpha C_B^\beta = kC^{\alpha+\beta}.$$

Методы определения порядка реакции и константы скорости можно подразделить на *интегральные* и *дифференциальные*.

К группе *интегральных методов* относятся все методы, основанные на использовании интегральных форм кинетических уравнений соответствующих порядков.

1) *Метод подбора (подстановки)* заключается в подстановке экспериментальных данных в кинетические уравнения различных порядков и выяснение, какое из этих уравнений приводит к постоянному значению константы скорости. В табл. 1

приведены в дифференциальной и интегральной форме уравнения для необратимых реакций целочисленных порядков а также величины времени полупревращения $\tau_{1/2}$, которые являются важными кинетическими характеристиками химической реакции (характеристическими временами) и часто используются при сопоставлении скоростей различных процессов.

Таблица 1. Кинетические уравнения необратимых реакций целочисленных порядков.

Порядок реакции	Уравнения для скорости	Результаты интегрирования	$\tau_{1/2}$
0	$-\frac{dC_A}{dt} = k_0$	$C_{A0} - C_A = k_0 t$	$\frac{C_{A0}}{2k_0}$
1	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$	$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$
2	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_2 t$	$\frac{1}{C_{A0} k_2}$
3	$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^3$	$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 2k_3 t$	$\frac{3}{2C_{A0}^2 k_3}$
α	$-\frac{dC_A}{dt} = k_\alpha C_A^\alpha$	$\frac{1}{C_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} = (\alpha-1)k_\alpha t$	$\frac{2^{\alpha-1} - 1}{k_\alpha (\alpha-1) C_{A0}^{\alpha-1}}$

Например, изучая какую-нибудь реакцию, сначала предполагаем, что эта реакция первого порядка (как показывает опыт, большинство реакций описываются порядками, близкими к первому), и используем уравнение $\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$. Если величина константы скорости, рассчитанная по этому уравнению, остаётся постоянной (колеблется около некоторого среднего значения), то исследуемая реакция отвечает первому порядку. Если значение константы монотонно уменьшается то порядок реакции больше 1, и надо использовать уравнения реакций более высоких порядков. Если же значение константы монотонно увеличивается, то порядок реакции меньше 1.

Наряду с алгебраической интерпретацией этот способ имеет и графическое решение, состоящее в построении экспериментальной зависимости $C = f(t)$ в определённой системе координат (рис. 1), наличие линейности в которой подтверждает правильность выбора порядка.

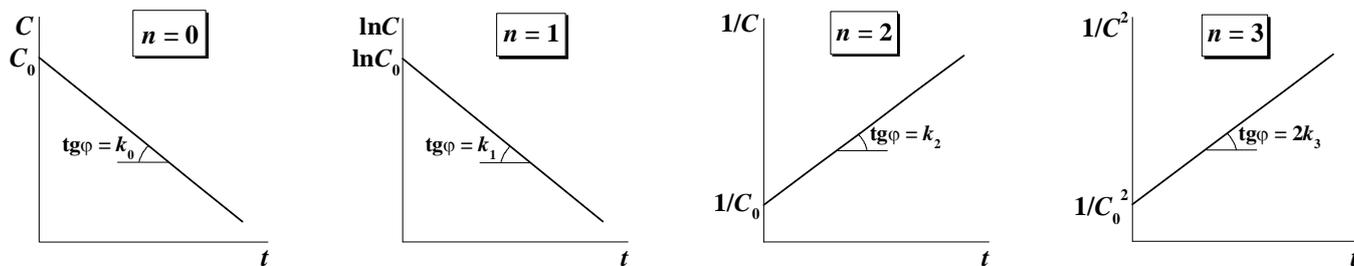


Рис. 1. Линейные координаты для реакций различных целочисленных порядков.

Ограничение данного метода состоит в том что он может быть использован только для определения целочисленных порядков реакций. Кроме того, для определения порядка реакции и константы скорости этим методом желательно наличие полной кинетической кривой (с большой степенью превращения вещества).

2) *Метод характеристических времён* (метод Оствальда–Нойеса¹) может быть также отнесён к группе интегральных методов. Он основан на исследовании соотношений между начальной концентрацией исходного вещества и временем превращения определённой его доли в продукт. Пусть начальная концентрация вещества А равна C_{A0} , а его текущая концентрация составляет C_A . Тогда $\lambda = \frac{C_A}{C_{A0}}$ – это доля оставшегося непрореагировавшего вещества, а $1 - \lambda$ – доля прореагировавшего вещества в системе к моменту времени $\tau_{1-\lambda}$:

$$\tau_{1-\lambda} = \frac{1}{k_\alpha (\alpha - 1) C_{A0}^{\alpha-1}} \left(\frac{1}{\lambda^{\alpha-1}} - 1 \right), \quad (3)$$

где α – порядок реакции по веществу. Например, если в реакции израсходовано 75% вещества, то времени превращения вещества на $\frac{3}{4}$ ($\tau_{3/4}$) соответствует концентрация оставшегося вещества $C_A = \frac{1}{4} C_{A0}$, а доля непрореагировавшего вещества $\lambda = \frac{1}{4}$.

Возможна как графическая так и алгебраическая интерпретации метода. В первом случае производят логарифмирование уравнения (3)

$$\ln \tau_{1-\lambda} = \ln \left\{ \frac{1}{k_\alpha (\alpha - 1)} \left(\frac{1}{\lambda^{\alpha-1}} - 1 \right) \right\} - (\alpha - 1) \ln C_{A0}$$

¹ Артур Амос Нойес (1866-1936) – американский химик и педагог, ученик Оствальда.

и строят график зависимости $\ln \tau_{1-\lambda}$ от $\ln C_{A0}$ (рис. 2), тангенс угла наклона анализируемой прямой равен $\alpha - 1$.

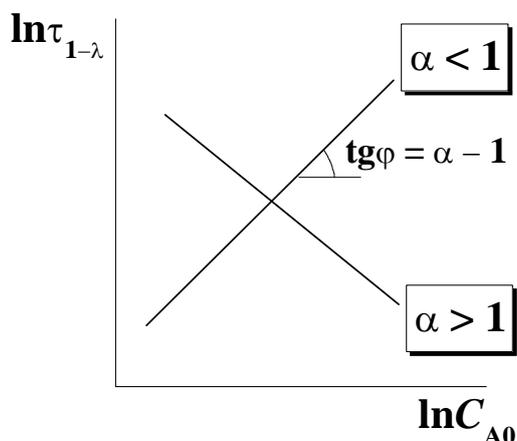


Рис. 2. Графический вариант определения порядка реакции в методе Оствальда–Нойеса.

Во втором случае для вычисления порядка реакции необходимы экспериментальные данные как минимум для двух измеренных значений времени превращения в продукт на одну и ту же долю при двух различных исходных концентрациях. Для вычисления порядка реакции используют уравнение:

$$\alpha = \frac{\ln \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} \right)}{\ln \frac{C_{A0(2)}}{C_{A0(1)}}} + 1.$$

Частным случаем этого метода является определение порядка по зависимости периода полупревращения $\tau_{1/2}$ от концентрации исходного вещества C_{A0} .

Этот метод позволяет определять не только целочисленные и дробные порядки. Однако постановка эксперимента предполагает получение хотя бы двух кинетических кривых с разными начальными концентрациями вещества.

Для приближённой оценки порядка реакции α можно иногда использовать два разных характеристических времени процесса например: $\tau_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{k_{\alpha}(\alpha-1)C_{A0}^{\alpha-1}}$

и $\tau_{3/4} = \frac{4^{\alpha-1} - 1}{k_{\alpha}(\alpha-1)C_{A0}^{\alpha-1}}$, отношение которых приводит к уравне

$\alpha = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} - 1\right)}{\ln 2}$. Последний способ даёт лишь приближённую оценку порядка реакции всего по двум точкам экспериментальной кинетической кривой.

Дифференциальный метод (метод Вант-Гоффа) определения порядка реакции и константы скорости состоит в представлении кинетических данных в логарифмических координатах $\ln v = \ln k + \alpha \ln C_A$. Порядок реакции находят либо алгебраическим путём зная минимум два значения скорости и соответствующие им два значения концентрации:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right)}{\ln\left(\frac{C_{A1}}{C_{A2}}\right)},$$

либо графически строя зависимости $\ln v$ от $\ln C_A$ (рис. 3) и по тангенсу угла наклона определяя порядок α , а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, $-\ln k$.

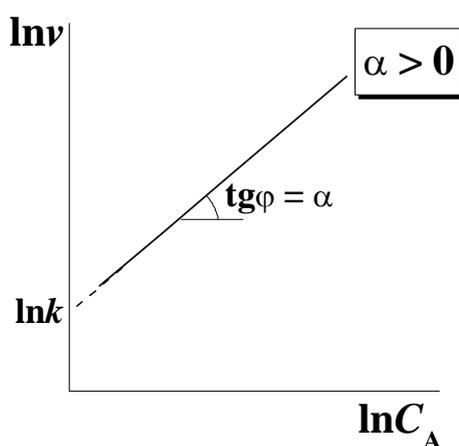


Рис. 3. Графический вариант определения порядка реакции и константы скорости в методе Вант-Гоффа.

Этим методом можно определить, в принципе, любой порядок реакции. Когда определение текущих концентраций C_A с достаточной точностью затруднено повысить надёжность метода можно используя данные о зависимости начальной скорости от начальной концентрации реагента (метод начальных скоростей), однако

для этого в результате эксперимента необходимо получить несколько кинетических кривых с разными начальными концентрациями. Несовпадение порядка реакции найденного по начальным участкам нескольких кинетических кривых и по одной кривой при разных временах объясняется влиянием автокатализа или ингибирования, т.е. сложным характером протекания реакции.

Влияние температуры на скорость химической реакции Одним из самых важных факторов, оказывающих влияние на скорость химических реакций, является температура, поэтому остановимся на этом вопросе подробнее. Скорость большинства химических реакций увеличивается с повышением температуры. Основное влияние температуры на скорость реакции осуществляется через изменение константы скорости реакции.

Количественная зависимость константы скорости от температуры впервые была предложена голландским химиком Я.Х. Вант-Гоффом (1852-1911). Обсуждая зависимость константы равновесия от температуры (уравнение изохоры химической

реакции) $\left(\frac{d \ln K_C}{dT}\right)_V = \frac{\Delta U^o}{RT^2}$ и полагая что K_C представляет собой отношение

констант скорости прямой и обратной реакции $K_C = \frac{k_1}{k_{-1}}$, Вант-Гофф представил

обе части уравнения изохоры в виде $\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_{-1}}{RT^2}$, т.е. разности

двух уравнений общего вида $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + \text{const}$. Экспериментально было уста-

новлено, что $\text{const} = 0$. Так впервые была получена зависимость константы скорости

от температуры (в дифференциальной форме): $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$.

Вант-Гофф не придавал величине E какого-то особого физического смысла. Это было сделано шведским физико-химиком С.А. Аррениусом (1859-1927), чье имя впоследствии получило уравнение выражающее зависимость константы скорости от температуры.

Согласно Аррениусу, **энергией активации** E_A называется избыток энергии по сравнению со средней величиной, которым должны обладать реагирующие частицы,

чтобы они могли вступить в химическую реакцию Представление об энергии активации как потенциальном барьере, который должны преодолеть реагирующие молекулы, чтобы превратиться в продукты, иллюстрирует рис. 4.

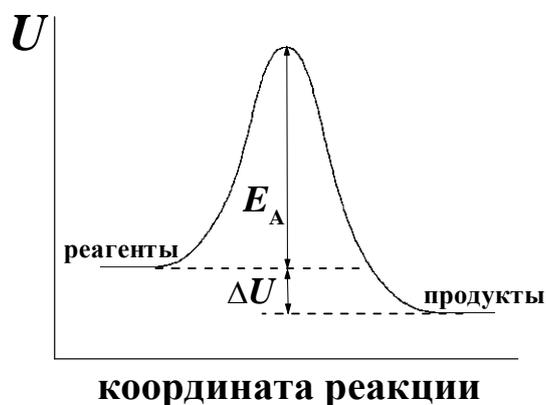


Рис. 4. Схема энергетических переходов в химической реакции.

При выводе уравнения зависимости константы скорости от температуры Аррениусом были сделаны следующие предположения.

- 1) В реакцию $A \xrightarrow{k} B$ вступают не все молекулы, а только те, которые находятся в особой активной форме – активные молекулы A^* . Частицы A^* образуются из A эндотермически, при поглощении энергии $E_A = \Delta U^*$. Доля активных частиц невелика и приближённо соответствует множителю Больцмана $\frac{[A^*]}{[A]} \approx e^{-\frac{E_A}{RT}}$.
- 2) Образование активной формы является обратимой реакцией активные и неактивные молекулы во время реакции находятся между собой в равновесии. Превращение активной формы в продукт по реакции $A \xrightleftharpoons{K_C} A^* \xrightarrow{k^*} B$ происходит относительно медленно, вследствие чего равновесная концентрация A^* успевает восстановиться и её можно выразить через константу равновесия $K_C = \frac{[A^*]}{[A]}$.
- 3) Скорость превращения активных частиц A^* в продукт не зависит от температуры, а определяется только их равновесной концентрацией (Роль температуры, таким образом, сводится к увеличению концентрации активных молекул.)

Учитывая все эти допущения скорость реакции можно записать в виде $v = k[A] = k^*[A^*] = k^*K_C[A]$, тогда $k = k^*K_C$. Логарифмируя это соотношение и

дифференцируя его по температуре с учётом последнего допущения находим, что $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_C}{dT}$. Используя уравнение изохоры Вант-Гоффа $\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U^*}{RT^2} = \frac{E_A}{RT^2}$, получаем дифференциальную форму уравнения Аррениуса: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$. В результате интегрирования этого уравнения в частном случае когда E_A не зависит от температуры (в относительно небольшом интервале) получаем интегральную форму этого уравнения:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (4)$$

Это уравнение содержит два параметра: предэкспоненциальный множитель k_0 и энергию активации E_A , которые не зависят от температуры. Множитель k_0 имеет размерность константы скорости зависящую от порядка реакции, энергия активации – размерность энергии (кДж·моль⁻¹ или ккал·моль⁻¹).

Рассмотрим методы определения энергии активации.

1) *Метод, использующий зависимость константы скорости от температуры.* Этот метод предполагает знание кинетического уравнения для определения численных значений констант скорости при разных температурах. Он позволяет определить не только энергию активации, но и предэкспоненциальный множитель.

На основании уравнения (4), преобразованного в результате логарифмирования в $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$, строится график зависимости в координатах $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 5). Тангенс угла наклона прямой равен $-\frac{E_A}{R}$; отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует $\ln k_0$.

2) *Метод начальных скоростей* Этот метод основан на определении начальных скоростей реакции при разных температурах с фиксированными начальными концентрациями реагентов:

$$v_0 = k C_{A0}^\alpha C_{B0}^\beta.$$

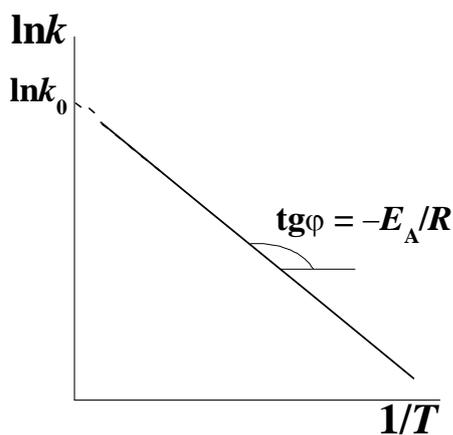


Рис. 5. Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя по зависимости константы скорости реакции от температуры.

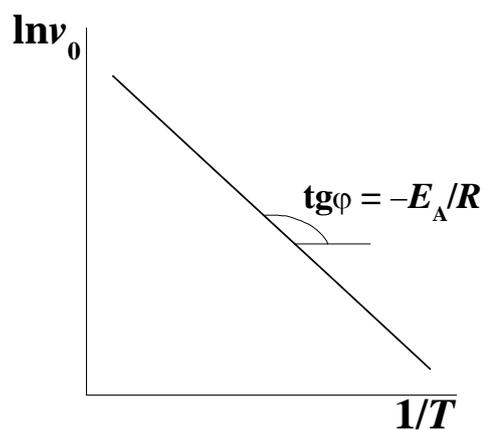


Рис. 6. Определение энергии активации по зависимости скорости реакции от температуры.

В таком случае $\frac{d \ln v_0}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$. Интегрирование этого уравнения даёт

выражение $\ln v_0 = \text{const} - \frac{E_A}{RT}$. Из тангенса угла наклона линейной зависимости

$\ln v_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 6) можно определить $-\frac{E_A}{R}$. Этот метод не требует знания кинетического уравнения реакции для определения констант скорости.

Этим методом определить нельзя.

3) *Метод равнопроцентных выходов*. Метод состоит в том что из кинетических кривых, полученных при разных температурах но с одинаковыми начальными концентрациями реагента находят время превращения вещества на одну и ту же долю. Например, если степень превращения составляет 50%, то характеристическое

время будет периодом полупревращения $\tau_{1/2}$, который равен $\tau_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{k(\alpha-1)C_{A0}^{\alpha-1}}$.

Если C_{A0} постоянна, то $\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{k}$. Тогда $\frac{d \ln \tau_{1/2}}{dT} = -\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E_A}{RT^2}$. Интегриро-

вание этого уравнения даёт выражение $\ln \tau_{1/2} = \text{const}' + \frac{E_A}{RT}$. Тангенс угла наклона

прямой, получаемой при построении графика в координатах $\ln \tau_{1/2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 7), равен $\frac{E_A}{R}$. Этот метод также не требует знания кинетического уравнения реакции для определения констант скорости, но не позволяет определить другие кинетические параметры кроме энергии активации.

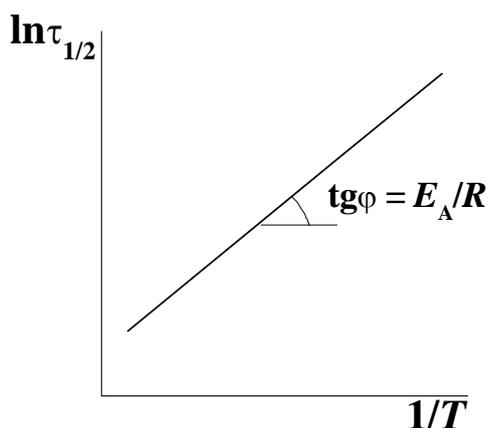


Рис. 7. Определение энергии активации по зависимости времени полупревращения от температуры.

Отметим, что различают *истинную* и *кажущуюся* (или эффективную) энергию активации. Если реакция элементарная то энергия активации является истинной. Если реакция является сложной многостадийной реакцией, то найденную по уравнению Аррениуса энергию активации называют кажущейся. Она не имеет того физического смысла, который вкладывал в это понятие Аррениус. Величина может быть комбинацией энергий активаций отдельных стадий и, вследствие этого, принимать даже отрицательные значения.

Величина энергии активации зависит от вида реагирующих частиц (молекулы, радикалы, атомы, ионы и т.п.) и от их энергетического состояния. Так, для реакций между валентно-насыщенными молекулами энергия активации близка к энергии диссоциации и составляет $100\text{--}200 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Реакции между атомами или радикалами происходят с близкой к нулю энергией активации. Реакции атомов (или радикалов) с молекулами протекают с промежуточными значениями энергии активации ($40\text{--}100 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).

II. Экспериментальная часть

Лабораторная установка РМС-7 «Кинетика-2»

Экспериментальные задачи, описанные в настоящем пособии, выполняются на лабораторной установке РМС7 «Кинетика-2»² (рис. 8), которая предназначена для изучения кинетики реакций в растворах. Она состоит из магнитной мешалки **1**, на которой устанавливается кювета **2** с якорем. Рабочий объём кюветы составляет 80÷120 мл. На кювету надевается датчик оптической плотности **3**.

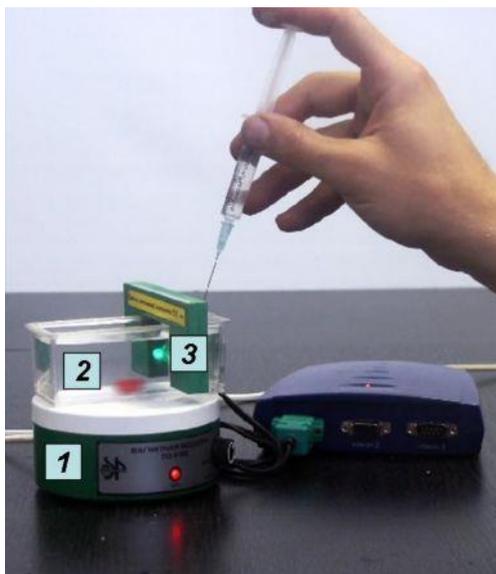


Рис. 8. Лабораторная установка РМС-7 «Кинетика-2».

- 1** – Магнитная мешалка
- 2** – Кювета
- 3** – Датчик оптической плотности

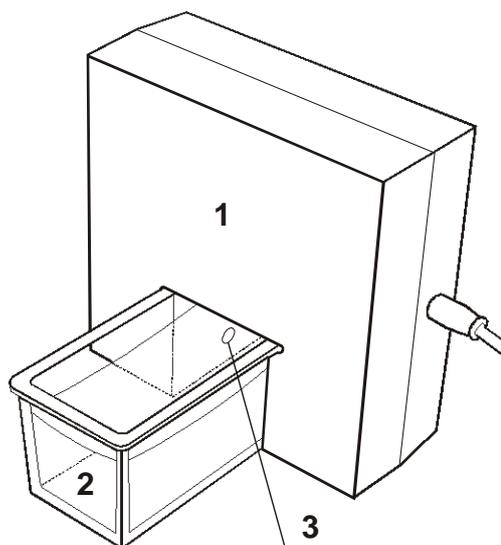


Рис. 9. Датчик оптической плотности на кювете.

- 1** – Корпус датчика
- 2** – Кювета
- 3** – Место расположения источника света

Датчик оптической плотности (рис. 9) предназначен для измерения оптической плотности растворов при определённой длине волны. В комплект входят датчики при 405 (фиолетовый) и 525 (зелёный) нм. Датчик находится в П-образном корпусе **1**, который надевают на кювету **2** и фиксируют на ней винтом. Свет от источника света **3** проходит через кювету и попадает на чувствительный элемент (он на рисунке не виден). Напряжение на чувствительном элементе зависит от интенсивности падающего на него света. Обработка сигнала происходит в компьютере к которому датчик подключается через USB-порт.

² Модифицированная лабораторная установка РМС7, как и программное обеспечение к ней «Химия–Практикум», разработана компанией «Научные развлечения» (г. Москва).

Датчики позволяют измерять оптическую плотность D растворов вплоть до значения 1.5. Чувствительность датчика составляет 0.002 единицы оптической плотности, погрешность измерения – $\pm 1\%$. При больших значениях оптической плотности возникают искажения связанные с невозможностью полного корректного учёта фонового освещения. Поэтому чем меньше света попадает на датчик тем точнее определяются значения оптической плотности. При полностью перекрытом источнике излучения, когда по определению $D = \infty$, программа принимает оптическую плотность равной 4.

Длина волны устанавливается с довольно высокой точностью. Максимум спектра испускания источника света отклоняется от номинального не более чем на 5 нм. Полуширина на полувысоте линии испускания источника света не превышает 30 нм. На рабочий режим после включения датчик выходит не более чем за 5 мин. При изменении оптической плотности показания выходят на новое значение не более чем за 1 секунду.

Меры предосторожности при работе с датчиком оптической плотности. Следует предохранять датчик от попадания на него жидких и твёрдых реактивов. Любую жидкость, попавшую на датчик, необходимо как можно быстрее удалить фильтровальной бумагой. Не допускается использовать датчик для растворов, температура которых превышает 60°C.

Настройка датчика производится автоматически при нажатии кнопки «Настройка» на шаблоне графика программы «Химия–Практикум». Сдвигать датчик относительно кюветы после настройки нежелательно. Это связано как с неравномерностью оптических свойств стенок кюветы, так и с возможным изменением длины оптического пути, что может приводить к некоторому искажению результатов. Если датчик всё же был смещён, желательно провести его повторную настройку.

Задачи по определению энергии активации выполняются с использованием термостатирующего устройства. **Термостатирующее устройство** (рис. 10) предназначено для нагрева раствора и поддержания его постоянной температуры во время проведения эксперимента. Оно состоит из корпуса **1**, который надевается на кювету, нагревателя **2** и датчика температуры с полупроводниковым чувствительным эле-

ментом 3. Нагреватель представляет собой галогенную лампу мощностью 35 Вт и напряжением питания 12 В. Термостатирующее устройство управляется компьютером, к которому термостат подключается через USB-порт. Термостат подключён к блоку питания, с помощью которого осуществляется его питание от электросети.

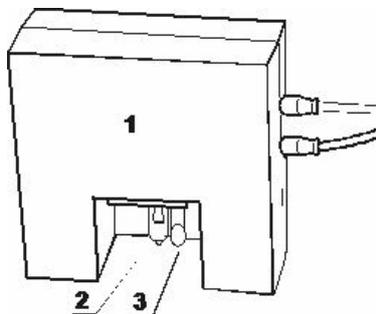


Рис. 10. Термостатирующее устройство.

1 – Корпус

2 – Нагреватель

3 – Термочувствительный элемент

Перед началом работы блок питания включают в розетку, надевают термостат на кювету, опустив нагреватель и термочувствительный элемент в раствор и включают перемешивание раствора.

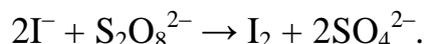
Точность поддержания температуры с помощью термостата составляет $0,2^{\circ}\text{C}$. Рабочий температурный интервал – от комнатной температуры до 60°C . Время нагревания от 20 до 60°C составляет не более 12 минут.

В тех программных сценариях где используется термостат при настройке оборудования следует указывать пределы работы термостата. Нагреватель включается, если температура раствора меньше нижнего предела, отключается если больше верхнего. Поэтому при использовании термостата для термостатирования системы следует указывать точную температуру для плавного нагревания или охлаждения системы задаётся широкий диапазон температур.

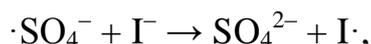
Меры предосторожности при работе с термостатом. Запрещено включать термостатирующее устройство если нагревательный или чувствительный элементы не погружены в жидкость. Запрещено использовать устройство для нагревания легкокипящих и горючих жидкостей. При использовании устройства раствор следует перемешивать. При длительном нагревании раствора необходимо следить чтобы он не испарялся.

Задача 1. Исследование кинетики гомогенной реакции окисления иодид-иона персульфатом

Реакция окисления иодид-иона персульфатом в водном растворе протекает согласно следующему уравнению:



Механизм реакции включает три кинетически значимые стадии:



Первая стадия является медленной (лимитирующей), две последующие идут очень быстро. За ходом реакции удобно наблюдать по изменению концентрации выделяющегося иода. Поскольку раствор иода имеет соответствующую окраску, то в эксперименте измеряют оптическую плотность раствора в зависимости от времени.

Закон светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера устанавливает прямую пропорциональную зависимость между концентрацией вещества и измеряемой оптической плотностью в полосе его поглощения:

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda C l,$$

где D – оптическая плотность; I_0 – интенсивность падающего света; I – интенсивность света, прошедшего через образец; ε_λ – коэффициент молярного поглощения (экстинкции) при длине волны λ ; C – концентрация вещества; l – толщина поглощающего слоя.

Коэффициент экстинкции ε_λ , измеряемый обычно в максимуме полосы поглощения, является молекулярной константой данного вещества. Закон Бугера–Ламберта–Бера выводится из предположения о независимости ε_λ от концентрации вещества, толщины поглощающего слоя и наличия в реакционной смеси других веществ. Поэтому фактически определение концентрации данного компонента связано только с измерением оптической плотности в его полосе поглощения. В действительности есть области концентраций и интенсивности излучения, где эти предположения не выполняются. Кроме того, известно, что растворитель из-за взаимодействия с веществом смещает максимум полосы поглощения. Поэтому для

определения концентрации веществ (в настоящей задаче иода) из данных по оптической плотности растворов пользуются градуировочными графиками для чего измеряют оптическую плотность серии растворов вещества известной концентрации (градуировка предварительно выполняется сотрудником практикума и находится на «Рабочем столе» компьютера).

Цель работы – измерив оптическую плотность раствора построить кинетические кривые накопления иода в реакции и интегральным и дифференциальным методами определить порядки реакции по ионам иода и персульфата.

Порядок проведения опыта. Опыт проводится четыре раза с различными начальными концентрациями исходных веществ. Значения объёмов реагентов приведены в таблице 2.

Для первого опыта в мерную колбу на 100 мл налейте 10 мл 1 М раствора KI, доведите объём раствора дистиллированной водой до метки и перемешайте.

Таблица 2. Объёмы и концентрации исходных растворов.

Рабочие растворы: $C(\text{KI}) = 1 \text{ М}$, $C((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0.1 \text{ М}$.

№	$V_0(\text{KI})$, мл	$V_0((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, мл	$C_0(\text{KI})$, М	$C_0((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, М
1	10	5		
2	20	5		
3	20	2		
4	10	2		

Подключите датчик оптической плотности ($\lambda = 525 \text{ нм}$) к компьютеру через USB-порт. Наденьте датчик на кювету слегка закрепив его винтом. Не допускайте чрезмерной затяжки винта, т.к. это может привести к деформации кюветы. Кювету поместите на магнитную мешалку. Вылейте содержимое колбы в кювету, запустите процесс перемешивания.

Запустите программу «Химия–Практикум». Программа автоматически обнаружит датчик, на экране появится рабочее окно. В командной строке шаблона графика задайте следующие параметры по осям координат:

- возле экранной кнопки  («Пределы измерений по оси X») нажмите кнопку со стрелочкой вправо  для того, чтобы график полностью размещался на экране (независимо от времени эксперимента);
- нажмите экранную кнопку  («Пределы измерений по оси Y») и задайте по оси ординат интервал оптической плотности от 0 до 0.6.

Настройте датчик оптической плотности нажав кнопку «Настройка» в окне измерений.

Шприцем отберите 5 мл 0.1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. В строке окна измерений нажмите кнопку  («Запустить измерение для выбранных датчиков») и быстро вылейте в кювету из шприца раствор персульфата аммония. Когда оптическая плотность достигнет значения $0.5 \div 0.6$ или когда пройдёт 300 с, закончите опыт, нажав кнопку «Остановить измерение»  (активируется и становится красной при запуске измерений).

Для сохранения данных нажмите в общей командной строке программы кнопку  («Экспорт данных во внешний файл»), задайте название файла и путь его сохранения. В файле данные представлены в следующем виде: в первой колонке содержатся значения времени в секундах, во второй – значения оптической плотности.

Вылейте содержимое кюветы, промойте кювету с якорем магнитной мешалки водой, сполосните дистиллированной водой и промокните фильтровальной бумагой. Повторите эксперимент ещё три раза используя значения объёмов растворов приведённые в табл. 2. Рассчитайте концентрации исходных веществ в растворе с учётом разбавления и запишите их в таблицу 2.

Обработка результатов эксперимента. Для расчёта порядка реакции по персульфату необходимо построить график зависимости концентрации персульфата от времени. Для этого сначала по прилагаемому градуировочному графику (находится на «Рабочем столе» компьютера) на основании значений оптической плотности рассчитайте концентрацию выделившегося иода. Затем рассчитайте текущую концентрацию персульфата по разности между исходной концентрацией персульфата

$C_0((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ и концентрацией выделившегося иода. Таким образом обработайте данные всех кинетических опытов.³

Постройте графики зависимости концентрации персульфата от времени для всех четырёх опытов. Распечатайте график.

Порядок реакции по персульфату можно определить двумя способами.

1) В **интегральном методе** (методе подстановки) необходимо линеаризовать полученные кинетические кривые и определить коэффициент корреляции. Сначала проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $C(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = A + Bt$, соответствующей нулевому порядку ($\alpha = 0$). Запишите значения коэффициента корреляции в таблицу 3.

Затем проведите линеаризацию кинетических данных в полулогарифмических координатах $\ln C(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = A + Bt$, соответствующих первому порядку реакции по персульфату ($\alpha = 1$). Коэффициенты корреляции для $\alpha = 1$ также запишите в табл. 3.

Аналогичным образом проведите линеаризацию кинетических кривых в координатах $\frac{1}{C(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})} = A + Bt$, что соответствует второму порядку по персульфату ($\alpha = 2$). Коэффициенты корреляции для $\alpha = 2$ занесите в табл. 3.

Таблица 3. Значения коэффициентов корреляции при определении порядка реакции методом подстановки.

№	Коэффициент корреляции прямой линии		
	$\alpha = 0$	$\alpha = 1$	$\alpha = 2$
1			
2			
3			
4			

Установите порядок реакции по персульфату на основании сравнения полученных коэффициентов корреляции, выбрав те координаты экспериментальные данные в которых линеаризуются наилучшим образом. Распечатайте все графики.

³ Обратите внимание что из-за погрешности эксперимента и калибровочной кривой начальные значения концентрации персульфата могут превышать значение рассчитанной Вами исходной концентрации. Отбросьте при обработке данных эти лишённые физического смысла значения.

2) Чтобы определить порядки реакции по персульфату и иодид-иону **дифференциальным методом**, на исходной кривой зависимости концентрации персульфата от времени приблизительно установите *начальный* участок, где концентрация персульфата зависит от времени *линейно* (примерно первые сорок точек). Проведите обработку данных на этом участке в виде линейной аппроксимации $C(S_2O_8^{2-}) = A + Bt$. Если коэффициент корреляции окажется низким можно уменьшить длину начального линейного участка и провести повторную обработку данных. Значение коэффициента $-B$ равно начальной скорости реакции по персульфату $v_0(S_2O_8^{2-})$. Запишите полученные значения начальной скорости в таблицу 4. Распечатайте графики. Отметим, что скорость реакции по иодид-иону таким образом определить невозможно т.к. KI берётся в избытке и его концентрацию можно считать постоянной.

Таблица 4. Результаты кинетического эксперимента.

№	$v_0(S_2O_8^{2-})$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$\alpha(S_2O_8^{2-})$	$\beta(I^-)$	k
1				
2				
3				
4				
				$k = \dots \pm \dots$

Чтобы определить порядки реакции по персульфату и иодид-иону, запишите выражение для начальной скорости реакции

$$v_0(S_2O_8^{2-}) = k C_0(S_2O_8^{2-})^\alpha C_0(I^-)^\beta$$

и прологарифмируйте его

$$\ln v_0(S_2O_8^{2-}) = \ln k + \alpha \ln C_0(S_2O_8^{2-}) + \beta \ln C_0(I^-). \quad (5)$$

Если начальная концентрация персульфата одинакова в двух опытах (первом и втором), а концентрация иодид-иона изменяется то из разности начальных скоростей реакции в первом v_{01} и втором v_{02} опытах можно определить порядок реакции β по I^- :

$$\beta = \frac{\ln v_{01} - \ln v_{02}}{\ln C_{01}(\text{I}^-) - \ln C_{02}(\text{I}^-)}.$$

Рассчитайте таким же образом величину β для опытов 3 и 4.

Если начальная концентрация иодид-иона практически не меняется, например, во втором и третьем (или первом и четвёртом) опытах, а концентрация персульфата является переменной, то из разности начальных скоростей реакции во втором v_{02} и третьем v_{03} (или первом v_{01} и четвёртом v_{04}) опытах можно определить порядок реакции α по $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$:

$$\alpha = \frac{\ln v_{02} - \ln v_{03}}{\ln C_{02}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - \ln C_{03}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}.$$

Запишите полученные значения порядков реакции по персульфату и иодид иону в таблицу 4, округлив средние найденные величины порядков реакции до десятых долей. Подставьте полученные значения порядков реакции в выражение (5) и рассчитайте константу скорости реакции во всех четырёх опытах. Определённые значения константы запишите в таблицу 4. Найдите среднее значение константы скорости и её погрешность.

Задача 2. Определение энергии активации реакции окисления иодид-иона персульфатом

Цель работы – измерив оптическую плотность раствора построить кинетические кривые выделения иода при разных температурах, определить начальные скорости и константы скорости реакции при разных температурах, рассчитать энергию активации.

Прочитайте введение к задаче «Исследование кинетики гомогенной реакции окисления иодид-иона персульфатом» (с. 21-22).

Порядок проведения опыта Эксперимент проводится с одинаковыми начальными концентрациями реагентов при четырёх разных температурах комнатной, 30, 40 и 50°C. В мерную колбу на 100 мл налейте 10 мл 1 М раствора KI, доведите объём раствора дистиллированной водой до метки и перемешайте.

Проведение эксперимента при комнатной температуре. Запишите в таблицу 5 значение комнатной температуры, при которой проводится эксперимент, определенное по лабораторному термометру в практикуме.

Подключите датчик оптической плотности ($\lambda = 525$ нм) и термостатирующее устройство к компьютеру через USB-порты. Наденьте датчик оптической плотности на кювету, слегка закрепив его винтом. Не допускайте чрезмерной затяжки винта т.к. это может привести к деформации кюветы. Вылейте содержимое колбы в кювету, запустите процесс перемешивания.

Запустите программу «Химия–Практикум». Программа автоматически обнаружит датчики, и на экране появятся два шаблона графиков. В командной строке шаблона графика *оптической плотности* задайте следующие параметры по осям координат:

- возле экранной кнопки  («Пределы измерений по оси X») нажмите кнопку со стрелочкой вправо  для того, чтобы график полностью размещался на экране (независимо от времени эксперимента);
- нажмите экранную кнопку  («Пределы измерений по оси Y») и задайте по оси ординат интервал оптической плотности от 0 до 0.6.

Настройте датчик оптической плотности, нажав кнопку «Настройка».

Шприцем отберите 5 мл 0.1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. В строке окна измерений нажмите кнопку  («Запустить измерение для выбранных датчиков») и быстро вылейте в кювету из шприца раствор персульфата аммония. Когда оптическая плотность достигнет значения $0.5 \div 0.6$ или когда пройдет 300 с, закончите опыт, нажав кнопку «Остановить измерение»  (активируется и становится красной при запуске измерений).

Для сохранения данных в общей командной строке программы нажмите кнопку  («Экспорт данных во внешний файл»), задайте название файла и путь его сохранения. Данные в файле представлены в следующем виде: в первой колонке – время в с, во второй – оптическая плотность, в третьей – температура в °С. *Реальное*

значение комнатной температуры, определённое по термометру в практикуме, ранее записано Вами в табл. 5.

Вылейте содержимое кюветы, промойте кювету с якорем магнитной мешалки водой, сполосните дистиллированной водой и промокните фильтровальной бумагой.

Проведение эксперимента с использованием термостатирующего устройства. Для проведения экспериментов при 30, 40 и 50°C кроме датчика оптической плотности наденьте на кювету термостатирующее устройство (сверху вниз у заднего торца кюветы).

В программе «Химия–Практикум» задайте следующие параметры:

- для датчика *оптической плотности* такие же, как в первом опыте;
- на шаблоне *графика термостата* выберите «Точно» и в появившемся окне « $T = 0$ » задайте нужную температуру.

Для включения термостата нажмите кнопку  («Запустить измерение для выбранных датчиков»), при этом включается лампочка термостата которая нагревает раствор в кювете. В строке под графиком отражается текущая температура. Дождитесь, когда лампа термостата погаснет то соответствует установлению заданной температуры. После этого остановите нагревание нажав кнопку «Остановить измерение» . Запишите точное значение температуры в таблицу 5.

Наберите в шприц 5 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Нажмите кнопку  и быстро вылейте в кювету из шприца раствор персульфата аммония. По окончании измерения нажмите кнопку  и сохраните данные, нажав в общей командной строке программы кнопку .

Аналогичным образом проведите измерения при 40 и 50°C. Рассчитайте концентрации исходных веществ в растворе с учётом разбавления и запишите их в таблицу 5.

Обработка результатов эксперимента Рассчитайте по градуировочному графику значения концентрации выделившегося в ходе реакции иода. Градуировочный график в виде файла находится на «Рабочем столе» компьютера.

Постройте графики зависимости концентрации выделившегося иода от времени при разных температурах. На полученных кривых найдите *начальные* участки (примерно 20-50 начальных точек), где концентрация выделившегося иода зависит от времени *линейно*. Проведите обработку данных на этих участках в виде линейной аппроксимации $C(I_2) = A + Bt$. Если коэффициент корреляции окажется низким можно уменьшить длину участка и провести повторную обработку. Значение коэффициента B равно начальной скорости реакции v_0 . Запишите значения v_0 в табл. 5. Найдите $\ln v_0$. Распечатайте графики.

Таблица 5. Результаты кинетического эксперимента.

$C_0(KI) = \dots$ М, $C_0((NH_4)_2S_2O_8) = \dots$ М.

№	$t, ^\circ C$	T, K	$\frac{1}{T}, K^{-1}$	$v_0(I_2), \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\ln v_0(I_2)$	$\ln k$
1						
2						
3						
4						

Определить энергию активации из экспериментальных данных можно двумя способами: 1) методом начальных скоростей; 2) по уравнению Аррениуса.

1) По полученным данным постройте график зависимости $\ln v_0$ от $1/T$. Проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $\ln v_0 = A + \frac{B}{T}$. Найдите из коэффициента B энергию активации реакции $E_A = -BR$ и её погрешность $\Delta E_A = \pm \Delta B \cdot R = \pm \tau \cdot S_B \cdot R$. Запишите значение энергии активации с указанием погрешности в табл. 6. Распечатайте график.

Таблица 6. Результаты определения энергии активации и предэкспоненты уравнения Аррениуса.

$E_A(1), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$E_A(2), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\ln k_0$
$\dots \pm \dots$	$\dots \pm \dots$	$\dots \pm \dots$

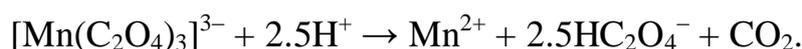
2) Чтобы определить энергию активации и предэкспоненту по уравнению Аррениуса, необходимо рассчитать значения констант скорости при разных температурах. Для этого надо найти начальные концентрации $C_0(\text{KI})$ и $C_0((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ и принять порядок по каждому из веществ равным 1. Тогда по уравнению (5) можно рассчитать логарифм константы скорости $\ln k = \ln v_0 - \alpha \ln C_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - \beta \ln C_0(\text{I}^-)$. Запишите полученные значения $\ln k$ в таблицу 5.

Постройте график зависимости $\ln k$ от $1/T$. Проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $\ln k = A + \frac{B}{T}$. Найдите из коэффициента B энергию активации реакции $E_A = -BR$ и её погрешность $\Delta E_A = \pm \Delta B \cdot R = \pm \tau \cdot S_B \cdot R$, а из коэффициента A логарифм предэкспоненты уравнения Аррениуса и его погрешность: $\ln k_0 = A$, $\Delta(\ln k_0) = \pm \Delta A = \pm \tau \cdot S_A$. Результаты расчёта оформите в виде табл. 6. Распечатайте график.

Сравните значения энергий активации, полученные двумя методами.

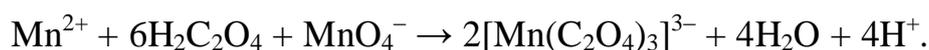
Задача 3. Определение энергии активации реакции разложения комплексного иона триоксалатоманганата (III)

Комплексный ион $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ в кислой среде разлагается по реакции



Реакция имеет первый порядок константа скорости может быть записана в виде $k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C(t)}$, где C_0 – начальная концентрация иона, $C(t)$ – его концентрация к моменту времени t .

Исходный комплекс $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ образуется в водном растворе по реакции



Раствор, который содержит этот ион окрашен в бурый цвет, а раствор с продуктами разложения является бесцветным. Поэтому для изучения кинетики разложения $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ может быть использовано измерение оптической плотности раствора в зависимости от времени (об оптической плотности см. с. 21-22).

Цель работы – измерив оптическую плотность раствора построить кинетические кривые реакции разложения при разных температурах определить начальные скорости, константы скорости и периоды полупревращения при этих температурах; рассчитать энергию активации реакции тремя методами.

Порядок проведения опыта Эксперимент проводится с одинаковыми начальными концентрациями реагентов, но при четырёх разных температурах: комнатной, 30, 40 и 50°C.

В мерную колбу на 100 мл налейте 5 мл 0.1 М раствора $MnSO_4$, 3.5 мл 1 М раствора $H_2C_2O_4$, доведите объём раствора дистиллированной водой до метки и перемешайте.

Проведение эксперимента при комнатной температуре запишите в табл. 7 значение комнатной температуры при которой проводится эксперимент определённое по лабораторному термометру в практикуме.

Подключите датчик оптической плотности ($\lambda = 405$ нм) и термостатирующее устройство к компьютеру через USB-порты. Блок питания термостата включите в сеть. Наденьте датчик оптической плотности на кювету, слегка закрепив его винтом. Не допускайте чрезмерной затяжки винта. К. это может привести к деформации кюветы. Вылейте содержимое колбы в кювету, запустите процесс перемешивания.

Запустите программу «Химия–Практикум». Программа автоматически обнаружит датчики, и на экране появятся два шаблона графиков. В командной строке шаблона графика *оптической плотности* задайте следующие параметры по осям координат:

- возле экранной кнопки  («Пределы измерений по оси X») нажмите кнопку со стрелочкой вправо  для того, чтобы график полностью размещался на экране (независимо от времени эксперимента);
- нажмите экранную кнопку  («Пределы измерений по оси Y») и задайте по оси ординат интервал оптической плотности от 0 до 0.8.

Настройте датчик оптической плотности нажав кнопку «Настройка» в окне измерений.

Шприцем отберите 1 мл 0.1 М раствора KMnO_4 . В строке окна измерений нажмите кнопку  («Запустить измерение для выбранных датчиков») и быстро вылейте в кювету из шприца раствор перманганата калия. Когда значение оптической плотности приблизится к нулю или когда пройдет 400 с, закончите опыт, нажав кнопку «Остановить измерение»  (активируется и становится красной при запуске измерений).

Для сохранения данных в общей командной строке программы нажмите кнопку  («Экспорт данных во внешний файл»), задайте название файла и путь его сохранения. Данные сохраняются в следующем виде в первой колонке – время в с, во второй – оптическая плотность, в третьей – температура в $^{\circ}\text{C}$. *Реальное* значение температуры, определённое по термометру в практикуме ранее записано Вами в табл. 7.

Вылейте содержимое кюветы, промойте кювету с якорем магнитной мешалки водой, сполосните дистиллированной водой и промокните фильтровальной бумагой.

Проведение эксперимента с использованием термостатирующего устройства. Для проведения экспериментов при 30, 40 и 50 $^{\circ}\text{C}$ кроме датчика оптической плотности наденьте на кювету термостатирующее устройство (сверху вниз у заднего торца кюветы).

В программе «Химия–Практикум» задайте следующие параметры:

- для датчика *оптической плотности* такие же, как в первом опыте;
- на шаблоне *графика термостата* выберите «Точно», в появившемся окне « $T = 0$ » задайте нужную температуру.

Для включения термостата нажмите кнопку  («Запустить измерение для выбранных датчиков»), при этом включается лампочка термостата, которая нагревает раствор в кювете. В строке под графиком отражается текущая температура. Дождитесь, когда лампа термостата погаснет, что соответствует установлению заданной температуры. После этого остановите нагревание, нажав кнопку «Остановить измерение» . Запишите точное значение температуры в табл. 7.

Для дальнейшего проведения опыта нажмите кнопку  и быстро вылейте в кювету из шприца 1 мл 0.1 М раствора KMnO_4 . По окончании измерения нажмите кнопку  и сохраните данные, нажав в командной строке программы кнопку .

Аналогичным образом проведите измерения при 40 и 50°C. Рассчитайте начальные концентрации реагентов в растворе и запишите их в таблицу 7.

Обработка результатов эксперимента Удалите в таблице файлов данных несколько первых строк с данными где оптическая плотность *меньше* максимального значения. Это максимальное значение оптической плотности в дальнейшем будет принято за начальное значение D_0 при данной температуре.

Постройте графики зависимости оптической плотности от времени $D(t)$ при разных температурах. На полученных кривых найдите *начальные* участки, где оптическая плотность зависит от времени *линейно*. Проведите обработку данных на этих участках в виде линейной аппроксимации $D = A + Bt$. Если коэффициент корреляции окажется низким, можно уменьшить длину начального линейного участка и провести повторную обработку. Значение коэффициента B равно начальной скорости $v_0 = -\frac{dC}{dt} = -\frac{dD}{dt}$. Запишите найденные значения v_0 в табл. 7. Найдите $\ln v_0$.

Распечатайте графики.

Определите по построенным кинетическим кривым значения периодов вращения комплекса на $1/4$, т.е. времени, за которое разлагается четвертая часть исходного количества $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, при разных температурах. Запишите определённые значения $\tau_{1/4}$ и $\ln \tau_{1/4}$ в табл. 7.

Так как значение оптической плотности прямо пропорционально концентрации окрашенного иона $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, то константа скорости может быть рассчитана как $k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C(t)} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{D_0}{D(t)}$. Поэтому построьте графики зависимости $\ln \frac{D_0}{D(t)}$

от времени при разных температурах, проведите обработку данных в виде линейной

аппроксимации $\ln \frac{D_0}{D(t)} = A + Bt$ и по тангенсу угла наклона прямой определите

значения константы скорости, запишите их в табл. 7. Рассчитайте $\ln k$.

Таблица 7. Результаты кинетического эксперимента.

$C_0(\text{MnSO}_4) = \dots \text{ М}, C_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \dots \text{ М}, C_0(\text{KMnO}_4) = \dots \text{ М}.$

№	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{К}$	$\frac{1}{T}, \text{К}^{-1}$	$v_0,$ ед. опт. пл. $\cdot \text{с}^{-1}$	$\ln v_0$	$\tau_{1/4}, \text{с}$	$\ln \tau_{1/4}$	$k, \text{с}^{-1}$	$\ln k$
1									
2									
3									
4									
$E_A(1) = \dots \pm \dots$						$E_A(2) = \dots \pm \dots$		$E_A(3) = \dots \pm \dots$	
кДж·моль ⁻¹									

Определить энергию активации из экспериментальных данных можно тремя способами: 1) методом начальных скоростей 2) методом равнопроцентных выходов; 3) по уравнению Аррениуса.

1) По полученным данным постройте график зависимости $\ln v_0$ от $1/T$ (см. рис. 6). Проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $\ln v_0 = A + \frac{B}{T}$.

Найдите из коэффициента B энергию активации реакции $E_A = -BR$ и её погрешность $\Delta E_A = \pm \Delta B \cdot R = \pm \tau \cdot S_B \cdot R$. Запишите значение энергии активации с указанием погрешности в табл. 7. Распечатайте график.

2) Постройте график зависимости $\ln \tau_{1/4}$ от $1/T$ (см. рис. 7). Проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $\ln \tau_{1/4} = A + \frac{B}{T}$. Найдите из значения коэффициента B энергию активации реакции $E_A = BR$ и её погрешность. Запишите найденное значение с указанием погрешности в табл. 7. Распечатайте график.

3) Постройте график зависимости $\ln k$ от $1/T$ (см. рис. 5). Проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $\ln k = A + \frac{B}{T}$. Найдите из значения коэффициентов B энергию активации реакции $E_A = -BR$ и её погрешность. Запишите эти значения в табл. 7. Распечатайте график.

Сравните значения энергий активации, полученные разными методами.

Расчёт погрешностей результатов эксперимента

Погрешность (доверительный интервал) для средней величины K в серии из n опытов представляет собой произведение

$$\Delta K = \pm \tau \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i^2}{n(n-1)}} = \pm \tau \cdot S_K,$$

где Δ_i – отклонение результата каждого опыта от среднего значения – коэффициент Стьюдента, S_K – стандартное отклонение, или квадратный корень из дисперсии, величины K . Число степеней свободы распределения f равно в данном случае $(n-1)$. Значения фактора Стьюдента для доверительной вероятности 0.95 (на практике обычно ограничиваются этим значением доверительного интервала) для числа точек измерений n приведены в табл. 8.

Таблица 8. Значения фактора Стьюдента τ для доверительной вероятности 0.95 и числа степеней свободы f .

f	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
τ	12.7	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.36	2.31	2.26	2.23	2.20

При расчёте погрешности величины, найденной из коэффициентов уравнения прямой линии проведённой через m экспериментальных точек число степеней свободы равно $f = m - 2$.

Список литературы

1. Основная литература:

1. Мухачева, В. Д. Физическая химия Электронный ресурс : Учебное пособие / В. Д. Мухачева, Н. А. Шаповалов, В. А. Полуэктова. - Белгород : Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ЭБС АСВ, 2016. - 251 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 2227-8397

2. Физическая химия Электронный ресурс : Учебное пособие / Н. М. Селиванова [и др.]. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. - 188 с. - Книга находится в премиум- версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7882-2009-3

2. Дополнительная литература:

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. : ил. - (Высшее профессиональное образование). - Библиогр.: с. 446. - ISBN 5-7695-1456-6

2. Семиохин, И. А. Физическая химия : учеб. пособие для вузов / И. А. Семиохин. - М. : Изд-во МГУ, 2001. - 272 с. : ил. - Библиогр.: с. 256. - Предм. указ.: с. 257-265. - ISBN 5-211-03516-X,

3. Зимон, А. Д. Физическая химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон ; М-во образования РФ, МГТИ. - М. : АГАР, 2003. - 320с. : ил. - Библиогр.: с. 317. - ISBN 5-89218-149-9

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 – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».

3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ

4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ