

# Физическая химия

А.А. Яковлева  
В.Г. Соболева  
Е.Г. Филатова

ИРНИТУ



# металлургов



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ



**ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

---

А.А. Яковлева  
В.Г. Соболева  
Е.Г. Филатова

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГОВ**

Учебное пособие



**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  
**Иркутского национального исследовательского**  
**технического университета**  
**2019**





УДК 554.7  
ББК 24. 2я73  
Я47

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом ИРНИТУ

**Рецензенты:**

д-р хим. наук, зав. кафедрой «Химическая технология топлива» ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет» **Т.В. Раскулова**;

ОАО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов» (д-р техн. наук, зам. ген. директора по научной работе и инновациям **Г.И. Войлошников**)

**Тематический редактор**

канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии и пищевой технологии им. профессора В.В. Тутуриной ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» **Л.А. Бегунова**

**Авторы:**

д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры химии и пищевой технологии им. профессора В.В. Тутуриной ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» **А.А. Яковлева**;

канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии и пищевой технологии им. профессора В.В. Тутуриной ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» **В.Г. Соболева**;

канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии и пищевой технологии им. профессора В.В. Тутуриной ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» **Е.Г. Филатова**

**Яковлева А.А., Соболева В.Г., Филатова Е.Г. Физическая химия для металлургов** : учеб. пособие. – Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2019. – 132 с.

Соответствует требованиям ФГОС ВО по направлению подготовки бакалавров «Металлургия».

Состоит из теоретического материала, в котором по каждой теме приведены обоснования, более или менее подробные в зависимости от значимости.

В практической части дано описание и методические рекомендации для выполнения 25 лабораторных работ по различным разделам физической химии. Пособие сформировано с учетом традиций преподавания физической химии в ИРНИТУ.

Предназначено для студентов, обучающихся по очной форме обучения направления «Металлургия».

Может быть рекомендовано для обучающихся других направлений, в учебных планах которых присутствует дисциплина «Физическая химия».

ISBN 978-5-8038-1398-9

© Яковлева А.А., Соболева В.Г.,  
Филатова Е.Г., 2019  
© ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», 2019





## Оглавление

Введение.....	6
1. Общие методические указания.....	7
1.1. Физические величины в химии.....	7
1.2. Способы выражения концентрации веществ и ее определение...	7
1.3. Математическая обработка результатов химического эксперимента.....	8
1.4. Требования к отчетным материалам.....	9
2. Химическая термодинамика.....	9
2.1. Основные представления.....	9
2.2. Первое начало термодинамики.....	11
2.3. Стандартное состояние веществ.....	12
2.4. Теплота химической реакции.....	13
2.5. О других важных термодинамических величинах и законах.....	19
Лабораторная работа 1. Определение теплоты нейтрализации.....	21
Лабораторная работа 2. Определение теплоты образования кристаллогидратов.....	22
Лабораторная работа 3. Определение средней теплоемкости вещества	23
3. Химическое равновесие.....	26
3.1. Основные теоретические представления.....	26
Лабораторная работа 4. Определение константы равновесия гомо- генной химической реакции.....	29
4. Фазовое равновесие и некоторые свойства растворов.....	31
4.1. Основные теоретические представления.....	31
Лабораторная работа 5. Определение давления насыщенного пара...	36
Лабораторная работа 6. Определение критической температуры растворения в системе фенол-вода.....	39
5. Свойства растворов электролитов.....	42
5.1. Теория электролитической диссоциации.....	42
5.2. Межчастичные взаимодействия в растворах электролитов... ..	42
5.3. Электрическая проводимость.....	44
5.4. Практическое использование закономерностей электрической проводимости.....	48
Лабораторная работа 7. Определение константы и степени электролитической диссоциации слабого электролита.....	49
Лабораторная работа 8. Определение растворимости малораствори- мой соли кондуктометрическим методом.	51
Лабораторная работа 9. Кондуктометрическое титрование.....	52



Лабораторная работа 10. Влияние температуры на электрическую проводимость.....	54
6. Электрохимические системы.....	56
6.1. Основные термодинамические соотношения.....	56
6.2. Уравнение Нернста для гальванического элемента.....	57
Лабораторная работа 11. Определение среднего коэффициента активности электролита.....	62
Лабораторная работа 12. Определение растворимости малорастворимой соли потенциометрическим методом.....	64
Лабораторная работа 13. Потенциометрическое титрование.....	65
Лабораторная работа 14. Определение ЭДС гальванического элемента .....	67
Лабораторная работа 15. Определение стандартного редокс-потенциала ферри-ферро-электрода.....	69
7. Химическая кинетика.....	72
7.1. Механизм химических реакций.....	72
7.2. Скорость простых химических реакций .....	75
7.3. Кинетический закон действующих масс .....	76
7.4. Кинетическое уравнение.....	77
7.5. Зависимость скорости реакции от температуры.....	82
7.6. Кинетика гетерогенных процессов .....	84
7.7. Катализ.....	87
Лабораторная работа 16. Определение порядка химической реакции способом изменения относительного количества реагентов.....	90
Лабораторная работа 17. Определение константы скорости восстановления йода пероксидом водорода.....	93
Лабораторная работа 18. Определение константы скорости реакции омыления этилацетата щелочью.....	94
Лабораторная работа 19. Исследование кинетики автокаталитической реакции.....	95
Лабораторная работа 20. Определение константы скорости гетерогенной реакции.....	98
Лабораторная работа 21. Изучение влияния температуры на скорость гетерогенной реакции.....	100
Лабораторная работа 22. Изучение реакции гидратации уксусного ангидрида.....	102
Лабораторная работа 23. Изучение зависимости скорости химической реакции от температуры.....	104
Лабораторная работа 24. Исследование кинетических особенностей разложения пероксида водорода в присутствии катализатора... ..	106
8. Адсорбционное равновесие.....	110



8.1. Общие закономерности поверхностных явлений.....	110
8.2. Адсорбционные теории.....	114
Лабораторная работа 25. Исследование адсорбции ПАВ на границе жидкость – воздух.....	120
Библиографический список.....	124
Приложение А. Основные единицы измерения физических величин.	125
Приложение Б. Множители и приставки для образования десятич- ных, кратных и дольных единиц и их наименования.....	126
Приложение В. Некоторые фундаментальные физические константы	127
Приложение Г. Греческий алфавит.....	128
Приложение Д. Атомные массы элементов .....	129
Приложение Е. Правила техники безопасности.....	130
Приложение Ж. Образец оформления титульного листа.....	131



## Введение

Физическая химия является дисциплиной, которая способствует становлению инженерного мышления и формированию общепрофессиональных компетенций, необходимых в дальнейшем для освоения профессиональных компетенций.

Физическая химия углубляет и объединяет фундаментальные знания основных законов природы, полученные при изучении предшествующих дисциплин, и представляет теоретическую основу технологических процессов.

Предлагаемое учебное пособие является дополнением к лекционному курсу по физической химии, читаемому по программе бакалавриата «Металлургия цветных металлов».

Учебное пособие состоит из 8 разделов, библиографического списка и 7 приложений. В первом разделе приведены общие методические указания, которые помогут обучающимся разобраться с физическими величинами в химии, со способами выражения и определения концентраций растворов, с обоснованием методов математической обработки экспериментальных данных, а также рекомендации для оформления отчетов по лабораторным работам.

Разделы 2–8 представляют наиболее важные разделы физической химии. В начале каждого из разделов приведено краткое теоретическое описание, необходимое при подготовке к лабораторным работам и при оформлении отчета и его защите. Далее следуют описания лабораторных работ и методические рекомендации для их выполнения.

После каждой темы приводятся контрольные вопросы, также необходимые для самостоятельной работы обучающихся.



## 1. Общие методические указания

### 1.1. Физические величины в химии

При выполнении расчетов необходимо строго придерживаться выбранной системы единиц измерения физических величин, входящих в расчетные формулы и уравнения. В настоящее время общепринята и предпочтительна Международная система единиц СИ (System International), в которой основными единицами измерения, в частности, используемыми в физической химии, являются единицы, приведенные в прил. А.

В некоторых случаях для удобства записи применяют кратные и дольные значения системных единиц. Наименования таких единиц образуются при помощи приставок к наименованиям системных единиц (прил. Б). В прил. В приведены численные значения фундаментальных физических констант, которые используются в физико-химических расчетах. В прил. Г приведены названия букв греческого алфавита, применяемых для обозначения тех или иных физических величин, в прил. Д – атомные массы и названия химических элементов.

### 1.2. Способы выражения концентрации веществ и ее определение

Существуют различные способы выражения концентрации веществ. Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК рекомендовано не менее семи способов, в физической химии чаще используются следующие.

*Молярная концентрация* вещества  $x$  –  $c(x)$  показывает отношение количества вещества  $x$  к объему раствора, т. е.  $c(x) = \frac{n(x)}{V}$ . Размерность молярной концентрации  $[c(x)] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} = \frac{\text{моль}}{\text{л}}$  (последнее – устаревшее). Единицей молярной концентрации является  $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$ ; размерность  $\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$  – рекомендуемая для практики дольная единица молярной концентрации. Распространена сокращенная форма записи единицы молярной величины  $M = \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$ , например, запись 0,1М HCl означает децимолярный раствор соляной кислоты.

*Молярная концентрация эквивалента* вещества  $x$  –  $c_{\text{э}}(x)$  показывает отношение количества эквивалента вещества  $x$  к объему раствора, т. е.  $c_{\text{э}}(x) = \frac{n_{\text{э}}(x)}{V}$ . Размерность молярной концентрации эквивалента вещества  $[c_{\text{э}}(x)] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} = \frac{\text{моль}}{\text{л}}$  (последнее – устаревшее). Единицей молярной концентрации эквивалента вещества является  $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$ ; размерность  $\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$  – рекомендуемая для практики дольная единица молярной концентрации. Со-



крашенная форма записи единицы молярной концентрации эквивалента вещества  $M_{\text{Э}} = \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$ .

Если  $z(x)$  – число эквивалентности вещества  $x$ , то  $c_{\text{Э}}(x) = z(x) \cdot c(x)$ , т. е. молярная концентрация эквивалента вещества в  $z(x)$  раз больше его молярной концентрации.

Существуют различные способы нахождения концентрации раствора, простым в исполнении является объемное титрование, которое широко используется в практикуме по физической химии. Вне зависимости от химической сути используемого метода титрования расчет концентрации проводят по *закону эквивалентов*, по которому массы реагирующих веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов. Закон можно сформулировать иначе: произведение молярной концентрации эквивалента вещества на объем титруемой пробы раствора в момент эквивалентности равно числу молей эквивалентов вещества титранта, т. е. произведению молярной концентрации эквивалента вещества титранта на объем, пошедший на титрование:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2. \quad (1.1)$$

Для реакции  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  формула (1.1) имеет вид

$$c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}. \quad (1.2)$$

Концентрация растворов изменяется при разведении, и это нужно обязательно учитывать с помощью формулы

$$c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2}. \quad (1.3)$$

По внешнему виду она напоминает закон эквивалентов, но вместе с тем, здесь  $c_1$  и  $V_1$  – концентрация раствора и его объем, взятый для приготовления раствора, который будет использоваться в опыте. Обычно  $c_1$  – это та концентрация, которая записана на этикетке емкости с раствором (иногда ее называют «бутылочной»).

Кроме того, в формуле (1.3)  $V_2$  – объем раствора, который готовит студент разведением, и  $c_2$  – его концентрация.

### 1.3. Математическая обработка результатов химического эксперимента

Эксперименты, которые выполняют студенты во время лабораторных работ по физической химии, носят подтверждающий характер для проверки сведений о тех или иных физико-химических закономерностях. После выполнения лабораторной работы нужно уметь выявлять и анализировать математические зависимости между факторами, действующими на систему. Студенты должны освоить применение на практике простых математических методов обработки экспериментальных данных, которые позволяют осуществлять минимальное число опытов и получать при этом



надежную статистическую оценку. Обработка экспериментальных данных часто сводится к получению математической модели эксперимента, связывающей контролируемые параметры процессов.

#### 1.4. Требования к отчётным материалам

При выполнении лабораторных работ студенты обязаны соблюдать правила по технике безопасности (прил. Е). Они распространяются как на поведение студента при нахождении его в лаборатории и выполнении экспериментальной работы, так и на качество результатов опыта.

После получения экспериментальных результатов необходимо показать их преподавателю. В некоторых случаях для подтверждения правильности экспериментальных результатов сразу же требуется провести и небольшие расчеты.

Отчет по лабораторной работе должен быть выполнен в соответствии с СТО 027-2015 и содержать теоретические основы работы, порядок выполнения работы, её результаты, расчетную и графическую (в случае необходимости) части. Отчет должен завершаться анализом полученных результатов и выводом.

Если есть возможность, студенты выполняют расчеты на персональном компьютере, используя стандартные программы, например, программу Excel. Графики и расчеты должны быть распечатаны на листах стандартного формата А4 и приложены к отчету. В прил. Ж представлен образец оформления титульного листа отчета.


Готовый отчет должен быть аккуратно переплетен.



## 2. Химическая термодинамика

### 2.1. Основные представления

Химическая термодинамика основывается на понятиях и законах общей термодинамики. Одним из основных является понятие термодинамической системы. Это тело или группа тел, находящихся во взаимосвязи и ограниченных от всего остального реальной или воображаемой границей раздела (термодинамической оболочкой). Термодинамическая система может быть *открытой*, *закрытой* и *изолированной*. *Открытые системы* участвуют в процессах обмена энергией (в виде теплоты и работы) и веществом с окружающей средой. *Закрытые системы* обмениваются с окружающей средой только энергией. *Изолированной* называют такую систему, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом (энергия и объем системы постоянны).



Процессы, протекающие в термодинамической системе, могут быть *обратимыми* и *необратимыми*. Обратимый термодинамический процесс предполагает возможность возвращения системы в первоначальное состояние без каких-либо изменений в окружающей среде.

Условия протекания процесса определяют его название:

- *изобарные* процессы протекают при постоянном давлении ( $\Delta p = 0$  или  $p = \text{const}$ );
- *изохорные* – при постоянном объеме системы ( $\Delta V = 0$  или  $V = \text{const}$ );
- *изотермические* – при постоянной температуре ( $\Delta T = 0$  или  $T = \text{const}$ ).

*Адиабатическими* называются процессы, которые идут в закрытых системах без обмена теплотой с окружающей средой.

*Внутренняя энергия системы*  $U$  – сумма всех видов энергии, которые реализуются при движении мельчайших частиц, составляющих систему (атомов, молекул, ионов, радикалов). Потенциальная энергия тела в целом в состав внутренней энергии не входит. Считается, что определить абсолютное значение внутренней энергии тела невозможно, так как предел делимости материи не достигнут.

В классической термодинамике рассматривается изменение внутренней энергии  $\Delta U$ , которое определяется как разность между энергией системы после преобразования  $U_2$  и энергией системы в исходном состоянии  $U_1$ :  $\Delta U = U_2 - U_1$ . Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  является *функцией состояния*, оно не зависит от пути перехода системы из начального в конечное состояние.

Энергия системы – это способность системы совершать работу. Когда энергия системы изменяется в результате разницы температур системы и внешней среды, энергия передается в виде теплоты. Эти понятия являются важными для химической термодинамики: *работа*  $W$  – форма перехода энергии при приложении к системе какой-либо силы и *теплота*  $Q$  – форма перехода энергии при соприкосновении двух тел, состоящих из большого числа частиц, которые, ударяясь о границу раздела, отдают (или принимают) свою энергию.

Перенос энергии возможен не через любые границы (даже при существовании разницы температур). Граница, через которую энергия может передаваться в форме теплоты, называется *диатермической*. Граница, которая не допускает переноса энергии в форме теплоты, называется *адиабатической*.

*Энтальпия* системы  $H$  связана с внутренней энергией соотношением:  $H = U + pV$ .

*Теплоемкость*  $c$  – это количество тепла, которое надо затратить для нагревания единицы массы вещества на один градус:  $c = \frac{Q}{\Delta T}$ . Для одного



моля вещества эта величина имеет размерность Дж/(моль·К) и называется *молярной* теплоемкостью; *удельная* теплоемкость имеет размерность Дж/(кг·К). Для строгих расчетов используют *истинную* (чаще молярную), для приближенных – *среднюю* (чаще удельную) теплоемкости.

Теплоемкость – важное физико-химическое свойство вещества, значения ее приводятся в справочниках физико-химических величин.

## 2.2. Первое начало термодинамики

Аналитическое выражение первого начала термодинамики связывает изменение внутренней энергии изолированной системы  $\Delta U$ , теплоту  $Q$  и работу  $W$ : теплота, подводимая к изолированной системе, расходуется на работу, совершаемую системой, и повышение ее внутренней энергии:

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

Для бесконечно малых изменений в изолированной системе в уравнение первого начала термодинамика принимает вид

$$\delta Q = \delta W + dU,$$

в котором значки « $\delta$ » означают величины, являющиеся *функциями перехода* (функциями пути), поскольку свойства полного дифференциала соответствуют только функциям состояния. Теплота и работа являются функциями процесса и их бесконечно малые изменения обозначают значком  $\delta$ .

Как и внутренняя энергия, энтальпия является функцией состояния:  $\Delta H = H_2 - H_1$  ( $H_1$  и  $H_2$  – энтальпия системы в начальном и конечном состоянии). Для процесса:  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ ; для бесконечно малых изменений энтальпии  $dH = dU + d(pV)$ .

В приведенных выше выражениях произведение  $pV$  связано с работой, которая в общем случае состоит из полезной, и работы расширения – сжатия  $p\Delta V$ , часто сопровождающей физико-химические превращения. Так как работа расширения – сжатия  $p\Delta V$  незначительна для конденсированных систем, то принимают  $\Delta H \approx \Delta U$ , для газообразных  $\Delta H \neq \Delta U$ .

Входящие в выражение первого начала термодинамики величины имеют размерность Дж, но чаще используются Дж/моль или Дж/кг, так как в химии обычно рассматриваются определенные количества вещества. Единица измерения «калорий» считается устаревшей, хотя в технической термодинамике она используется часто.

*Выбор знака величин, входящих в уравнение первого начала термодинамики.* Как  $Q$ , так и  $W$  обозначают вклады во внутреннюю энергию системы. Если  $Q$  имеет положительный знак, то это значит, что теплота переходит к системе и ее внутренняя энергия увеличивается. Если  $Q$  имеет отрицательный знак, то это значит, что теплота выделяется системой, и внутренняя энергия уменьшается.



Если система получает количество теплоты  $Q$ , то окружающая среда теряет это количество теплоты.

Экзотермические реакции протекают с выделением теплоты, эндотермические – с поглощением. К экзотермическим процессам относятся все реакции горения, примером эндотермического процесса является испарение воды.

Пример совершения работы – расширение (сжатие) газа.

Если работа совершается изолированной системой над окружающей средой (или над другой системой), она считается положительной и  $W > 0$ . Если работа производится над изолированной системой, ее способность к совершению работы увеличивается и внутренняя энергия увеличивается,  $W$  имеет отрицательный знак.

Рассмотренная система знаков называется *термодинамической*, в данном пособии используется данная система знаков. Исторически сложилось, что существует *термохимическая* (обратная) система знаков.

Форма уравнения первого начала термодинамики для разных условий имеет различный вид. В *изохорных условиях* работа исключается из уравнения и теплота, подводимая к системе, расходуется на увеличение её энергии (на повышение температуры):  $Q = \Delta U$ . *Изобарный процесс* характеризуется работой расширения–сжатия и для него  $Q = \Delta U + p\Delta V$ . При *изотермическом процессе* на макроуровне нет изменений внутренней энергии, и всё подводимое к системе тепло расходуется на совершение работы  $Q = W = p\Delta V$ . В *адиабатических условиях* система способна совершать работу за счет снижения внутренней энергии  $W = -\Delta U$ .

### 2.3. Стандартное состояние вещества

Изменение энтальпии в химических реакциях относят к реагентам и продуктам в определенных, точно указанных состояниях. Изменение стандартной энтальпии обозначается как  $\Delta H_T^0$  и представляет собой количество теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании реакции, когда ее участники находятся в стандартном состоянии при температуре  $T$ .

Для термохимических расчетов важен выбор стандартного состояния вещества. *Стандартное состояние вещества* – это его обычное состояние при 1 атм. Так, жидкая вода находится в стандартном состоянии; стандартное состояние углерода – графит и т. д.

*Стандартная температура* 298 К – самостоятельное понятие, вещество может находиться в стандартном состоянии при любой температуре, пока в нем не происходят какие-либо физические изменения (плавление, испарение). Стандартная энтальпия вещества, если оно имеет стандартную температуру, обозначается как  $\Delta H_{298}^0$ .



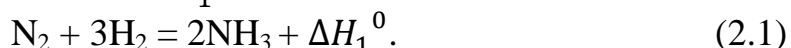
## 2.4. Теплота химической реакции

Учение о процессах выделения или поглощения теплоты при протекании химических реакций называется *термохимией*. Термохимия – это один из разделов термодинамики, в котором рассматривается обмен энергии между системой и окружением, когда в качестве системы выступает химическая реакция. Для измерения количества теплоты, выделяющейся или поглощающейся в результате реакции, используют *калориметрию*. При этом теплоту отождествляют с изменением внутренней энергии, если реакция протекает при постоянном объеме, или с изменением энтальпии.

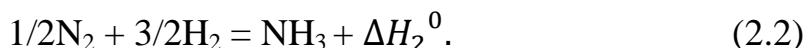
Ранее указывалось, что процессы, в которых выделяется теплота, называются экзотермическими, поэтому экзотермическая реакция – это процесс, для которого при постоянном давлении  $\Delta H < 0$ . И наоборот, так как при поглощении теплоты энтальпия возрастает, то для эндотермической реакции при постоянном давлении характерно соотношение  $\Delta H > 0$ . Для изохорных реакций, соответственно, соотношения имеют вид  $\Delta U < 0$  для экзотермической реакции и  $\Delta U > 0$  для эндотермической реакции.

В термохимии теплоту принято называть по названию реакции, например, теплота растворения, теплота сгорания, теплота диссоциации, теплота нейтрализации и т. д. Часто теплоты называются энтальпиями: энтальпия растворения, энтальпия сгорания и др.

*Теплотой (энтальпией) образования соединения* называется количества теплоты, которая выделяется или поглощается при образовании 1 моль соединения из простых веществ при 1 атм. В качестве примера рассмотрим образование аммиака по реакции  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ , которое сопровождается изменением теплоты  $\Delta H_1^0$ :



Однако теплотой образования (тепловым эффектом реакции образования) аммиака будет величина  $\Delta H_2^0$ , когда образуется 1 моль аммиака по реакции



Стандартная теплота образования обозначается как  $\Delta H_f^0$  или  $\Delta H_{обр}^0$ . Для большинства веществ величину стандартной теплоты образования при стандартной температуре  $\Delta H_{298}^0$  можно найти в справочниках термодинамических величин, например, для аммиака  $\Delta H_{298}^0 = -46,19$  кДж/моль. Для простых веществ теплота образования  $\Delta H_{298}^0 = 0$ .

В уравнении (2.2) введено понятие теплоты образования вещества как теплового эффекта образования 1 моля вещества при стандартных условиях. Если химическая реакция имеет сложный механизм, то говорят об ее тепловом эффекте. *Тепловой эффект химической реакции* – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственной работой является работа расширения (сжатия). Обязательными условиями при определении теплового эффекта являются со-

блюдение стехиометрических соотношений реакции и постоянство температуры и давления (изобарный тепловой эффект  $\Delta H_{x.p.}$ ) или температуры и объема (изохорный тепловой эффект  $\Delta U_{x.p.}$ ). Для реакции по уравнению (2.1) величина  $\Delta H_1^0$  является тепловым эффектом, она отличается от энтальпии образования аммиака  $\Delta H_2^0$  и составляет 92,38 кДж/моль.

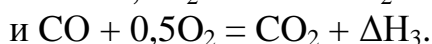
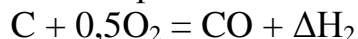
Образование аммиака – экзотермический процесс.

По закону Гесса тепловой эффект химической реакции  $\Delta H_{x.p.}^0$  не зависит от пути протекания процесса и является функцией состояния.

Уравнение химической реакции, записанное с обозначением теплового эффекта, как например, образование аммиака по реакции (2.1), называется *термохимическим*. С термохимическими уравнениями можно проводить все математические операции – сложение, вычитание и т. д. Это позволяет находить тепловые эффекты таких реакций, проведение которых затруднительно по каким-либо причинам. Для примера рассмотрим сгорание углерода, которое может происходить при избытке кислорода по реакции



При недостатке кислорода сгорание можно представить идущим в две стадии (что иногда имеет место в реальной жизни):



По закону Гесса теплоты указанных реакций связаны между собой соотношением

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3. \quad (2.3)$$

Величины  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  известны, их можно найти в любом термодинамическом справочнике. Как правило, это стандартные величины при 298 К, равные  $\Delta H^0 = -393,5$ ; и  $\Delta H^0 = -110,5$  кДж/моль.

Тепловой эффект реакции догорания монооксида углерода можно легко рассчитать  $\Delta H^0 = \Delta H^0 -$  и  $\Delta H^0$ .

*Теплотой нейтрализации* называется экзотермический тепловой эффект, сопровождающий реакцию взаимодействия одного моля эквивалента кислоты с одним молем эквивалента основания.

При нейтрализации сильных кислот и оснований теплота нейтрализации почти одинаковая – 55,81 кДж/моль при 25 °С. Эта величина представляет собой теплоту образования 1 моля воды из ионов водорода и гидроксила



При нейтрализации сильной кислоты слабым основанием или наоборот, нейтрализации слабой кислоты сильным основанием процесс сопровождается одновременной диссоциацией слабого электролита с соответствующим тепловым эффектом  $\Delta_{\text{дис}}H$ , который у слабых электролитов различен по величине и знаку. Для таких случаев экспериментально определяемая теплота нейтрализации складывается из теплоты образования воды и теплоты диссоциации слабого электролита:  $\Delta H = -55,81 \pm \Delta_{\text{дис}}H$ .

Экспериментально тепловые эффекты определяют калориметрическим методом. Для этого используют прибор, называемый калориметром (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Устройство калориметра

В сосуда Дьюара размещается термометр Бекмана и мешалка. Навеска исследуемого вещества, вода или исследуемые растворы вводятся в калориметр через отверстия в крышке калориметра.

Определив калориметрическим методом изменение температуры во время опыта  $\Delta T$ , тепловой эффект химической реакции или процесса  $\Delta H$  рассчитывают по уравнению теплового баланса, которое имеет вид

$$\Delta H = \sum n c_p \Delta T, \quad (2.4)$$

если теплоемкость не зависит от температуры.

К каждой величине в уравнении (2.4) необходимы пояснения, так как для конкретных условий эксперимента уравнение теплового баланса обычно преобразуют в удобную для использования форму. Рассмотрим варианты таких преобразований, необходимые при выполнении лабораторных работ, однако прежде рассмотрим вопрос, связанный с *экспериментальным измерением температуры*, так как приемы нахождения величины  $\Delta T$  в экспериментальной калориметрии универсальны.

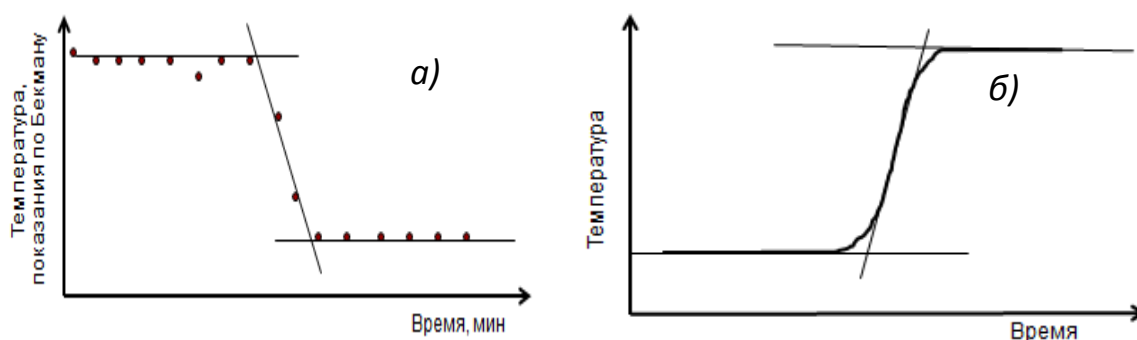
Для повышения точности измерения в термохимических опытах используется термометр Бекмана. Особенность его устройства состоит в наличии двух резервуаров со ртутью. Это позволяет настраивать термометр на комнатную температуру в довольно широком диапазоне. Точность измерений обеспечивается тонким капилляром, проградуированным в десятых долях градуса.



В ходе опыта через определенные промежутки времени (обычно через минуту) фиксируются показания термометра Бекмана и после этого строится график (рис. 2.2). Все точки на графике соединяются плавной линией, она проводится между точками, если они несколько «разбросаны». Вся линия состоит из трех участков: *начального*, соответствующего измерениям температуры воды или кислоты (при нейтрализации), *основного*, с ориентацией, близкой к вертикальной, когда протекает реакция, и *конечного* (завершающего), когда система приходит к тепловому равновесию. К каждому участку нужно провести касательные так, чтобы это соответствовало их названию – они должны *касаться* линий. За величину  $\Delta T$  принимается разность ординат точек пересечения касательных

$$\Delta T = T_2 - T_1.$$

Эндотермический процесс сопровождается снижением температуры, для него  $\Delta T < 0$  и в расчетах надо учитывать знак «минус» у  $\Delta T$ .



**Рис. 2.2. Определение изменения температуры в калориметрическом опыте:**  
а – эндотермический процесс; б – экзотермический процесс

В уравнении теплового баланса необходимо учитывать количество тепла, которое принимает на себя реакционный сосуд и другие части калориметрической установки, поэтому уравнение принимает вид

$$\Delta H = [W + (n_1 + n_2)c_2]\Delta T, \quad (2.5)$$


где  $W$  – константа калориметра;  $(n_1 + n_2)$  – количества веществ-участников процесса;  $c_2$  – теплоемкость раствора.

Выразить величину константы калориметра из уравнения теплового баланса не составляет труда.

*Константа калориметра* показывает, сколько надо затратить тепла, чтобы температура всех частей установки, участвующих в теплообмене, повысилась на один градус.

Определение  $W$  основано на проведении такого опыта, для которого в уравнении (2.5) все остальные величины были бы известными. Чаще всего таким опытом является растворение соли, к которой в лабораторном практикуме предъявляются требования доступности и безвредности.

В уравнении (2.5) сумма  $(n_1 + n_2)$  соответствует сумме масс навески соли и воды. В работе рекомендуется навеску хлорида калия или хлорида



аммония массой 2–3 г растворять в 250 дм<sup>3</sup> воды. Массу воды при этом можно найти из объема с учетом плотности, равной 1000 кг/м<sup>3</sup>.

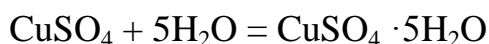
Теплоту растворения соли можно найти в справочнике, где приводятся молярные с размерностью кДж/моль или удельные с размерностью кДж/кг теплоты. Эти величины имеют смысл тепловых эффектов, например, молярная теплота растворения хлорида калия составляет 18,8 кДж/моль. Однако в левой части уравнения (2.5) необходимо использовать теплоту растворения навески, поэтому важно пересчитать величину  $\Delta H$  с учетом используемого количества вещества.

Чтобы сделать пересчет, необходимо ответить на вопрос, какой будет теплота при растворении навески, например,  $n_1 = 2$  г соли? Очевидно, что для корректного расчета необходимо определить, сколько молей соли находится в 2 г. В итоге получается  $\Delta H' = \frac{\Delta H \cdot n_1}{M.м.}$  (М.м. – молярная масса соли) и  $W = \frac{\Delta H'}{\Delta T} - (n_1 + n_2)c_2$ .

Так как в опыте образуется раствор небольшой концентрации, то его теплоемкость  $c_2$  можно принять равной теплоемкости воды, которая при 298 К составляет 4,18 кДж/(кг·К).

При выполнении отчета по лабораторной работе «*Определение теплоты образования кристаллогидратов*» необходимо провести расчет теплот растворения соли и ее кристаллогидрата. Пригодным при этом оказывается уравнение теплового баланса в форме (2.5), в котором нужно использовать предварительно найденную величину константы калориметра.

После этого необходимо рассчитать теплоту образования кристаллогидрата  $\Delta H_3$ , иначе теплоту реакции



по уравнению (2.3), в котором  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  – найденные экспериментально теплоты растворения безводной соли и ее кристаллогидрата.

Стоит обратить внимание на то, что в опытах используются небольшие объемы воды и небольшие массы навесок. Для нахождения молярных теплот во всех расчетах необходимо учитывать молярные массы солей. Нелишним оказывается напоминание, что молярная масса кристаллогидрата составляется как сумма молярной массы соли и молярной массы воды с учетом количества ее молекул в кристаллогидрате (например, для  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  М.м. = 63,5 + 32 + 4·16 + 5·18).

В лабораторной работе «*Определение теплоты нейтрализации*» сумма  $(n_1 + n_2)$  соответствует общей массе растворов кислоты и основания, которые находятся из объемов (их плотности близки плотности воды). При небольшой концентрации используемых растворов не только плотность, но и теплоемкости растворов можно считать равными теплоемкости воды, т. е.  $c_2 = c_p$  (кислоты) =  $c_p$  (основания) =  $c_p$  (воды). При расчете теплоты нейтрализации в уравнение (2.5) подставляется предварительно определенная величина константы калориметра.



Однако найденное по уравнению (2.5) количество теплоты не является мольной величиной (обозначим ее как  $\Delta H_n$ ), поэтому нужно ввести поправочный коэффициент  $k$ , который учитывает количество молей эквивалента кислоты (основания) в опыте:

$$\Delta H_n = k \cdot \Delta H. \quad (2.6)$$

Для нахождения  $k$  рассуждать нужно следующим образом. Так как для опыта берется меньший объем раствора, то и число молей эквивалента будет кратным используемому объему, т. е. если используется  $250 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ М}$  раствора, то содержание молей эквивалента кислоты (основания) в таком растворе будет составлять  $0,025$ . Если взаимодействие такого количества сопровождается теплотой  $\Delta H$ , то теплота  $\Delta H_n$  взаимодействия 1 моля эквивалента кислоты (основания) будет в  $1/0,025$  большей величиной.

В лабораторной работе «*Определение средней теплоемкости вещества*» используется метод смешения, когда два вещества (вода и исследуемое вещество, находящееся в пробирке) приводятся в термический контакт. В результате теплообмена система приходит в тепловое равновесие, при котором температуры обоих веществ выравниваются. В этом случае уравнение теплового баланса (2.5) удобнее использовать в виде

$$(K + c_2 \cdot m_2)(T_1 - T_{\text{равн}}) = (W + c_1 \cdot m_1) \cdot \Delta T, \quad (2.7)$$

где  $K$  – тепловая константа пробирки;  $W$  – тепловая константа калориметра;  $T_1$  – начальная температура пробирки, равная температуре термостата;  $T_{\text{равн}}$  – температура пробирки после установления равновесия;  $c_1$  – теплоемкость воды;  $m_1$  – масса воды, залитой в калориметр;  $c_2$  – теплоемкость исследуемого вещества;  $m_2$  – масса навески исследуемого вещества.

Работа состоит из двух частей и цель первой части заключается в нахождении тепловой константы пробирки. Это так называемый «холостой» опыт с пустой пробиркой и тогда уравнение теплового баланса упрощается

$$K(T_1 - T_{\text{равн}}) = (W + c_1 \cdot m_1) \cdot \Delta T. \quad (2.8)$$

Из этого уравнения можно выразить величину тепловой константы пробирки. Для упрощения эксперимента в работе используется известная величина константы калориметра  $W$ , равная  $14,6 \text{ Дж/К}$ .

Во второй части работы необходимо рассчитать величину  $c_2$ , выразив ее из уравнения (2.7). Очевидно, что уравнения (2.7) и (2.8) предполагают использование удельной теплоемкости воды и нахождение удельной теплоемкости исследуемого вещества. Так как в работе проводится два независимых опыта, то в каждом из них находятся собственные величины  $\Delta T$  и  $T_{\text{равн}}$ . Методические аспекты нахождения  $\Delta T$  рассмотрены ранее.

Определение равновесной температуры  $T_{\text{равн}}$  предполагает суммирование двух величин – температура воды после окончания опыта  $T_2$  и графически определенной величины  $\Delta T$ :

$$T_{\text{равн}} = T_2 + \Delta T.$$



Так, для первого, «холостого» опыта, равновесная температура будет складываться из той температуры воды  $T_2(1)$  в калориметрической установке, которая измеряется обычным термометром после первого опыта, и графически определенной величины  $\Delta T(1)$ , т. е.  $T_{\text{равн}}(1) = T_2(1) + \Delta T(1)$ .

Для второго опыта равновесная температура будет складываться из той температуры воды  $T_2(2)$  в калориметрической установке, которая измеряется обычным термометром после второго опыта, и графически определенной величины  $\Delta T(2)$ , т. е.  $T_{\text{равн}}(2) = T_2(2) + \Delta T(2)$ .

## 2.5. О других важных термодинамических величинах и законах

*Второе начало термодинамики* устанавливает закон, показывающий направленность самопроизвольных процессов – таких процессов, которые протекают без затрат энергии извне. Второе начало оперирует понятием энтропии  $S$ , связанным с термодинамической вероятностью состояния системы  $w$ , состоящей из большого числа частиц (молекул и атомов):  $S = k_B \lg w$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана).

Аналитическое выражение второго начала термодинамики для любого обратимого изменения состояния закрытой системы имеет вид  $TdS - \delta Q = 0$  или


$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (2.9)$$

в более широком смысле, т. е. для обратимых и необратимых процессов. Энтропия является функцией состояния:  $\Delta S = S_2 - S_1$ , ее размерность составляет  $[S] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ , поэтому энтропию иногда называют приведенной теплотой:  $S = \frac{Q}{T}$ .

Энтропия – основная термодинамическая функция, с помощью которой можно предсказать направление естественных процессов, учитывая изменения как в системе, так и во внешней среде.

Знак равенства в уравнении (2.9) соответствует обратимым процессам: при обратимых процессах в изолированной системе энтропия остается постоянной. Знак неравенства соответствует необратимым процессам: при протекании необратимого процесса в изолированной системе энтропия возрастает. Именно неравенство  $dS > 0$  является условием самопроизвольного протекания данного процесса в изолированной системе.

В приведенных выражениях пояснения требует величина  $\delta Q$ . Если процесс обратим, то в изолированной системе он будет протекать в том направлении, которое сопровождается увеличением энтропии. При самопроизвольном протекании процесса в изолированной системе энтропия увеличивается и одновременно система приближается к состоянию равновесия. Когда система достигнет состояния равновесия, все процессы прекратятся и энтропия будет максимальной, то есть равновесное состояние изолированной системы – это состояние с максимальной энтропией. Таким образом, в



изолированных системах энтропия является критерием возможности и направления процесса, а так же состояния термодинамического равновесия.

В открытых системах в качестве критериев направления процесса и равновесия в системе используют свободную энергию Гиббса  $G$  и свободную энергию Гельмгольца  $A$ :

$$G = H - TS \text{ и } A = U - TS.$$

Эти величины, в отличие от энтропии, относятся только к системе, их использование упрощает анализ изменений в системе и лежит в основе аппарата прикладной химической термодинамики.

Если при постоянной температуре меняется состояние исследуемой системы, соответствующие изменения свободных энергий Гиббса  $\Delta G$  и Гельмгольца  $\Delta A$  составят

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ и } \Delta A = \Delta U - T\Delta S.$$

Свободная энергия Гиббса системы в изобарно-изотермических условиях уменьшается при необратимых процессах и остается постоянной при обратимых процессах (критерий самопроизвольного протекания процесса):

$$\Delta G_{p,T} \leq 0.$$

Равновесное состояние системы соответствует минимуму свободной энергии Гиббса, поэтому условие равновесия имеет вид

$$\Delta G_{p,T} = 0. \quad (2.10)$$

Свободная энергия Гельмгольца системы в изохорно-изотермических условиях уменьшается при необратимых процессах и остается постоянной при обратимых процессах (критерий самопроизвольного протекания процесса):

$$\Delta A_{V,T} \leq 0.$$

Равновесное состояние системы соответствует минимуму свободной энергии Гельмгольца, поэтому условие равновесия выражается равенством

$$\Delta A_{V,T} = 0.$$

В теоретических основах физической химии чаще рассматриваются бесконечно малые изменения величин и используется символ дифференциала  $d$ . Для бесконечно малых изменений в системе объединенное выражение первого и второго начала термодинамики (основное уравнение термодинамики) имеет вид

$$dU = TdS - pdV.$$

Для энергии Гиббса, которая используется чаще, основное уравнение термодинамики имеет вид

$$dG = Vdp - SdT. \quad (2.11)$$

Уравнения применимы к любым процессам, происходящим в закрытых системах неизменного состава при наличии единственного вида работы – работы расширения.



## Лабораторная работа 1

### Определение теплоты нейтрализации

**Цель работы:** освоение калориметрического метода определения тепловых эффектов химических реакций.

**Задание:** определить константу калориметра, определить теплоту заданной реакции нейтрализации, сравнить ее со справочной величиной.

**Приборы и материалы:** термостат, калориметр, термометр Бекмана, мешалка, секундомер, весы, мерные колбы на 250 см<sup>3</sup> – 3 шт. **Реактивы:** HCl – 0,1M; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,1M<sub>э</sub>, HNO<sub>3</sub> – 0,1M; C<sub>3</sub>COOH – 0,1M; KOH – 0,1M; NaOH – 0,1M; NH<sub>4</sub>OH – 0,1M; соли KCl и NH<sub>4</sub>Cl в порошке; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

#### *Часть 1. Определение константы калориметра*

1. Получить от преподавателя задание по величине навески соли. Подготовить таблицу для рабочих записей. Ее можно сформировать из двух строк или двух столбцов, в одном из которых отмечать номер замера, в другом – показания термометра Бекмана.

2. Налить в мерную колбу дистиллированной воды и перелить ее в рабочий стакан калориметра, опустить в него термометр Бекмана и мешалку. Термометр Бекмана закрепить так, чтобы ртутный резервуар находился полностью в воде и не касался стенок и дна стакана.

3. Перемешивая воду, записывать показания термометра Бекмана через каждую минуту в течение 10 минут.

4. Взять навеску соли с точностью  $\pm 0,01$  г и записать ее массу.

5. Не прерывая отсчета времени, на 11 минуте от начала опыта всыпать навеску соли в воду через отверстие в крышке калориметра. Продолжать измерения температуры до наступления теплового равновесия, которое проявляется неизменностью показаний термометра. Как правило, за это время соль полностью растворяется.

6. Построить график изменения показаний термометра Бекмана во времени и определить величину  $\Delta T$ , руководствуясь методическими указаниями на с. 15 (рис. 2.2).

7. Рассчитать константу калориметра, выразив ее из уравнения (2.4).

#### *Часть 2. Определение теплоты нейтрализации*

1. Получить от преподавателя задание по виду (реакцию нейтрализации). Подготовить таблицу для рабочих записей.

2. В мерные колбы налить растворы кислоты и основания и поставить их в термостат. Через 10–15 мин влить кислоту в рабочий стакан калориметра, установить термометр Бекмана и, перемешивая раствор, записывать его показания через каждую минуту в течение 10 мин.



3. Не прерывая отсчетов времени и перемешивания, влить в стакан основание и в течение 10 мин продолжать записи показаний термометра Бекмана.

4. По аналогии с первой частью построить график изменений показаний термометра во времени и определить величину  $\Delta T$ . Рассчитать экспериментальную теплоту реакции и найти молярное значение теплоты нейтрализации по уравнению (2.5) с учетом (2.6).

Сравнить полученное значение с известной величиной и сделать вывод о результатах работы.



## Лабораторная работа 2

### Определение теплоты образования кристаллогидрата

**Цель работы:** калориметрическое определение величины теплоты образования кристаллогидрата по теплотам растворения безводной соли и кристаллогидрата.

**Задание:** определить константу калориметра, определить теплоты растворения безводной соли и ее кристаллогидрата, рассчитать теплоту образования кристаллогидрата, сравнить ее со справочной величиной.

**Приборы и материалы:** калориметр, термометр Бекмана, мешалка, секундомер, весы, мерная колба на 250 см<sup>3</sup>.

**Реактивы:** соли KCl и NH<sub>4</sub>Cl в порошке; безводные соли CuSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и их кристаллогидраты CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O в порошке; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

#### *Часть 1. Определение константы калориметра*

1. Получить от преподавателя задание по навеске соли KCl и NH<sub>4</sub>Cl. Выполнять работу по методике, представленной в части 1 лабораторной работы «Определение теплоты нейтрализации».

#### *Часть 2. Определение теплот растворения безводной соли и ее кристаллогидрата*

1. Получить от преподавателя задание по навескам безводной соли и кристаллогидрата.

2. Выполнять работу по той же методике, которая представлена в части 1 лабораторной работы «Определение теплоты нейтрализации». Перед каждым опытом необходимо тщательно ополаскивать дистиллированной водой рабочий стакан.

3. В промежутках между опытами термометр Бекмана держать в вертикальном положении, не забывать ополаскивать нижнюю часть термометра, которая была в соприкосновении с той или иной средой, дистиллированной водой.





4. В каждом из опытов необходимо записывать показания термометра через минуту в течение 20 минут: в первые 10 минут вести замеры температуры воды (при помешивании), на 11-ой минуте всыпать навеску соли в отверстие в крышке калориметра, возобновить перемешивание и продолжить замеры температуры.

#### *Часть 3. Расчет теплоты образования кристаллогидрата*

1. Для каждого из опытов построить график изменения температуры во времени. При построении графика все точки соединить непрерывной плавной линией, выбирая масштаб таким образом, чтобы изменения температуры при растворении солей были наглядными.

2. Определить величину и знак величины  $\Delta T$ , руководствуясь методическими указаниями на с. 15.

3. По уравнению (2.5) рассчитать теплоты растворения безводной соли и кристаллогидрата. При расчете молярной массы кристаллогидрата необходимо учесть, что она определяется суммой молярной массы соли и молярной массы воды, умноженной на количество молекул  $H_2O$ , входящих в состав кристаллогидрата.

2. По уравнению (2.3) рассчитать теплоту образования кристаллогидрата выбранного сульфата.

3. Рассчитать теплоту образования кристаллогидрата по справочным данным теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата, полученный результат сравнить с экспериментальным.



### **Лабораторная работа 3** **Определение средней теплоемкости вещества**

**Цель работы:** освоение калориметрического метода определения некоторых термодинамических характеристик веществ на примере теплоемкости.

**Задание:** определить тепловую константу пробирки, определить среднюю теплоемкость вещества и сравнить ее со справочной величиной.

**Приборы и материалы:** термостат, калориметр, термометр, термометр Бекмана, мешалка, секундомер, весы, пробирки – 2 шт.; мерный цилиндр на  $100\text{ см}^3$ .

**Реактивы:** Al, Zn в виде гранул;  $K_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  в порошке; дистиллированная вода.

#### **Порядок выполнения работы**

##### *Часть 1. Определение тепловой константы пробирки*

1. Получить от преподавателя задание по виду и количеству исследуемого вещества и взять его навеску, массу навески записать. Сформиро-



вать таблицу для записей экспериментальных данных в виде двух строк (или столбцов).

2. Включить термостат и нагреть его до заданной температуры. Нагревание задается и контролируется контактным термометром с выведенной на управляющую панель термостата специальной рукоятки. Обычно температура нагрева составляет  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  и в уравнениях (2.7) и (2.8) она обозначена как  $T_1$ .

3. Поместить в термостат две пробирки, одну пустую, другую – с навеской исследуемого вещества.

4. В рабочий стакан калориметра залить 60 мл дистиллированной воды комнатной температуры (объем измерить мерным цилиндром), установить в калориметр термометр Бекмана и мешалку. Термометр Бекмана закрепить так, чтобы он не касался стенок и дна стакана.

5. Перемешивая воду, записывать показания термометра Бекмана в течение 7–10 мин через 1 минуту. Не прерывая отсчета времени, на 8–11 минуте от начала опыта поднять крышку калориметра и поместить в стакан с водой пустую пробирку, нагретую в термостате. Продолжить отсчет показаний термометра Бекмана до наступления теплового равновесия, которое проявляется в постоянстве температуры.

6. После окончания отсчетов по термометру Бекмана его убрать и измерить температуру воды  $T_2(1)$  в стакане калориметра термометром с обычной шкалой и записать это значение.

7. Построить график показаний термометра Бекмана во времени, используя методические указания на с. 15 и определить графически  $\Delta T(1)$ .

8. Выразить тепловую константу пробирки из уравнения теплового баланса (2.7) и найти ее значение.

### *Часть 2. Определение средней теплоемкости*

1. В рабочий стакан калориметра залить 60 мл дистиллированной воды комнатной температуры (объем измерить мерным цилиндром), установить в калориметр термометр Бекмана и мешалку.

**Дистиллированную воду необходимо брать из той же емкости,  
что и в первой части работы**

2. По аналогии с первой частью записывать показания термометра Бекмана в течение 7–10 мин через 1 минуту. Не прерывая отсчета времени, на 8–11 минуте от начала опыта поднять крышку калориметра и поместить в стакан с водой нагретую в термостате пробирку с исследуемым веществом. Продолжить отсчет показаний термометра Бекмана до наступления теплового равновесия.

3. После окончания отсчетов по термометру Бекмана измерить температуру воды  $T_2(2)$  в стакане с термометром с обычной шкалой и записать значение.



4. Построить график изменений температуры во времени и из него найти величину  $\Delta T(2)$ .

5. Выразить среднюю теплоемкость исследуемого вещества из уравнения (2.6) и рассчитать ее.

6. Сравнить найденную экспериментально величину средней теплоемкости со справочным значением и сделать вывод о результатах работы.

*Примечание.* Нет необходимости температуру, измеряемую термометром с обычной шкалой Цельсия, переводить в шкалу Кельвина. Шкала термометра Бекмана соотнесена со шкалой обычного термометра (со шкалой Цельсия) и показания термометра Бекмана надо использовать в таком виде, как они есть.



### Контрольные вопросы и задания по теме

1. Какие вопросы из раздела химической термодинамики изучаются в термохимии?

2. Какие характеристики физико-химических превращений используются в формулировке основного закона термохимии – закона Гесса?

3. Что называется калориметрией? Какие цели имеют калориметрические исследования?

4. Какой вид имеет общее уравнение теплового баланса?

5. В каком виде уравнение теплового баланса используется в каждой из представленных работ?

6. Что такое константа калориметра?

7. Какой вид имеет уравнение теплового баланса?

8. Каково назначение термометра Бекмана? Как он устроен?

9. Что такое тепловой эффект химической реакции? Что называется теплотой нейтрализации?

10. Чему равна теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием?

11. Что называется теплотой образования кристаллогидрата?

12. Какое следствие закона Гесса демонстрирует лабораторная работа по определению теплоты образования кристаллогидрата?

13. Что такое теплоемкость вещества?

14. Чем истинная теплоемкость вещества отличается от средней?

15. Как связаны между собой удельная и молярная теплоемкости вещества?

16. Каковы методические особенности данной работы?

17. Какие процессы в калориметре приводят к установлению теплового равновесия?

18. Для каких целей определяется тепловая константа пробирки?



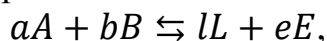
### 3. Химическое равновесие

#### 3.1. Основные теоретические представления

Химические реакции идут в сторону установления динамического равновесия, при котором в системе присутствуют и исходные вещества и продукты реакции, но отсутствует тенденция к изменению достигнутого состояния. В некоторых случаях концентрации продуктов в равновесной смеси настолько превышают концентрации непрореагировавших исходных веществ, что с практической точки зрения реакция «завершается». Однако во многих важных случаях равновесная смесь содержит сопоставимые количества и реагентов, и продуктов реакции. Уравнение (2.10) для свободной энергии Гиббса справедливо, когда реакция не идет самопроизвольно ни в каком направлении, т. е. находится в равновесии (рис. 3.1).

Отсюда следует, что можно найти состав реакционной смеси и определить равновесные количество веществ, участвующих в химической реакции.

Закон действия масс для реакции



протекающей обратимо в газовой фазе, имеет вид

$$K_p = \frac{p_L^l \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b},$$

где  $K_p$  – константа равновесия;  $p_i$  ( $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_L$  и  $p_E$ ) – равновесные парциальные давления участников реакции.

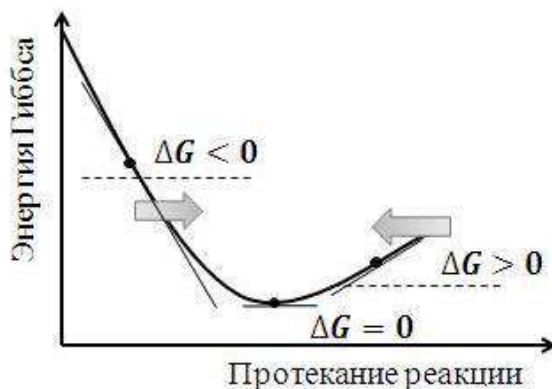



Рис. 3.1. Изменение энергии Гиббса при протекании химической реакции

Если реакция протекает в растворе (газовом, водном), то используется форма записи для константы равновесия через соответствующие равновесные концентрации  $c_i$  в виде  $K_c = \frac{c_L^l \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b}$  (когда растворы имеют небольшую концентрацию). Существуют формы представления константы равновесия через другие характеристики раствора, причем для одной и той же реакции все константы равновесия связаны известными соотношениями.



Энергия Гиббса реакции и константа равновесия связаны одним из важнейших уравнений химической термодинамики, которое иногда называют уравнением химического сродства:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (3.1)$$

В уравнении (3.1) в записи константы равновесия в строгом смысле подразумевается использование активностей, но при небольших концентрациях для газофазных реакций можно использовать парциальные давления, для водных растворов – равновесные концентрации.

Выражение (3.1) является строгим термодинамическим равенством, так как при его выводе не используется никаких допущений, с его помощью можно связать табулированные термодинамические данные и важную для практической химии константу равновесия. Можно рассчитывать константы равновесия любых реакций, пользуясь таблицами термодинамических величин и таким образом оценивать равновесный состав реакционной смеси.

Обратная задача, очевидно, заключается в аналитическом определении равновесных концентраций и расчете стандартной энергии Гиббса реакции, если вещества–участники находятся в стандартном состоянии.

Константа равновесия химической реакции зависит от условий протекания реакции рН среды, давления и температуры и подчиняется принципу Ле-Шателье: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать некоторое воздействие, то в системе усиливается то из направлений процесса, которое минимизирует произведенный эффект.*

Экспериментальное изучение зависимости константы равновесия от условий протекания реакции позволяет получать некоторые термодинамические характеристики (например, энтальпию) некалориметрическим методом. Например, одна из форм уравнения для описания влияния температуры на константу химического равновесия имеет вид

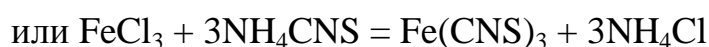
$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + B,$$

где  $B$  – постоянная интегрирования.

Если  $K_{p,T_1}$  – константа равновесия при температуре  $T_1$ ;  $K_{p,T_2}$  – константа равновесия при температуре  $T_2$ , то  $\ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ .

Таким образом, зная константы равновесия при двух температурах, можно рассчитать изобарный тепловой эффект этой реакции  $\Delta H$ .

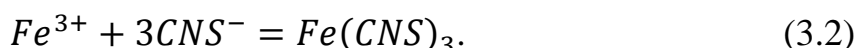
Такие реакции как



являются примерами, которые могут быть использованы при проведении лабораторных работ, потому что в них образуются окрашенные вещества и



это позволяет использовать оптические методы исследования, например, спектрофотометрию. Рассмотрим подробнее реакцию образования роданида железа. В ионном виде ее можно представить как



Методические особенности проведения расчетов в этой работе заключаются в следующем. В первой части лабораторной работы необходимо рассчитать равновесные молярные концентрации роданида железа. При приготовлении эталонных растворов создан большой избыток ионов  $CNS^{-}$ , поэтому концентрация роданида железе равна начальной (бутылочной, т. е. помеченной на этикетке бутылки с раствором) концентрации хлорида железа с учетом разведения по формуле (1.3). Эта концентрация показывает число молей эквивалентов соли в единице объема. Чтобы определить число молей, необходимо вспомнить, что моль соли трехвалентного железа состоит из трех эквивалентов:

$$c_{Fe(CNS)_3}, M = (c_{Fe(CNS)_3})/3, M_{\text{Э}}. \quad (3.3)$$

Для расчета равновесных концентраций непрореагировавших ионов используем соотношения

$$c_{Fe^{3+}} = c_{0,Fe^{3+}} - c_{Fe(CNS)_3} \text{ и } c_{CNS^{-}} = c_{0,CNS^{-}} - 3c_{Fe(CNS)_3},$$

в которых начальные концентрации ионов рассчитываются по схеме:

1) формула разведения (1.3) применяется к раствору, для приготовления которого взято определенное количество исходного раствора из бутылки с этикеткой;

2) расчет молярной концентрации раствора по уравнению (3.3);

3) вычисление ионных концентраций.

*Пример.* Для приготовления 100 см<sup>3</sup> раствора взято 2 см<sup>3</sup> хлорида железа и 2 см<sup>3</sup> роданида аммония. Концентрация раствора хлорида железа составит  $c_{FeCl_3} = c_{0,FeCl_3} \cdot \frac{2}{100}$ , где  $c_{0,FeCl_3}$  – концентрация, которая записана на этикетке бутылки с раствором. Если она равна 0,1 М<sub>Э</sub>, то концентрация приготовленного раствора составит  $c_{FeCl_3} = 0,1 \cdot \frac{2}{100}$  М<sub>Э</sub>. Разделив это значение на три, получим молярную концентрацию раствора, равную 0,002 М. Из молярной концентрации всегда удобнее находить ионные, исходя из диссоциации. Хлорид железа диссоциирует на один ион железа (III) и три хлор-иона, а это значит, что концентрация ионов железа будет такой же, как молярная концентрация раствора, а концентрация хлор-ионов будет в три раза большей. Расчет концентрации роданид-ионов проще, так как роданид аммония является одно-однозарядным электролитом, у которого М = М<sub>Э</sub>. Для расчетов необходима только формула разведения

$$c_{NH_4CNS} = c_{0,NH_4CNS} \cdot \frac{2}{100} \text{ и тогда } c_{CNS^{-}} = 0,1 \cdot \frac{2}{100} = 0,002 \text{ М.}$$



## Лабораторная работа 4

### Определение константы равновесия гомогенной химической реакции

**Цель работы:** ознакомление с фотоколориметрическим методом изучения равновесия гомогенной реакции.

**Задание:** рассчитать константу равновесия гомогенной реакции и величину свободной энергии Гиббса.

**Приборы и материалы:** фотометр КФК-3; мерные колбы на  $100\text{ см}^3$  – 8 шт.; бюретки на  $25\text{ см}^3$  – 3 шт.; химический стакан на  $100\text{ см}^3$  – 1 шт.

**Реактивы:**  $\text{FeCl}_3$  – 0,1 М;  $\text{NH}_4\text{CNS}$  – 0,1 М;  $\text{HCl}$  – 50 %; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

#### *Часть 1. Построение градуировочной кривой*

1. Приготовить эталонные растворы соли железа (III). Для этого в мерные колбы с номерами 1–4 по  $2\text{ см}^3$  соляной кислоты, по  $10\text{ см}^3$  мл роданида аммония и раствора соли железа (III) в количествах соответственно 1, 2, 3 и  $3,3\text{ см}^3$ . Для отмеривания растворов использовать бюретки.

2. Довести раствор до метки: перемешивая полученную темно-вишневую смесь, вливать в нее дистиллированную воду из химического стакана, особенно осторожно, по каплям в конце. Есть ли в теории реакция?

3. Измерить оптические плотности  $A$  растворов (описание работы фотометра приведено в отдельной инструкции, расположенной на рабочем месте). Перед каждым измерением рекомендуется кювету с исследуемым раствором ополаскивать небольшой порцией того раствора, для которого производится определение. Для каждого раствора сделать два–три замера оптической плотности и взять средние арифметические значения.

4. Построить калибровочный график – график зависимости оптической плотности  $A$  от равновесной концентрации роданида железа (рекомендуется использовать молярную концентрацию роданида железа).

#### *Часть 2. Определение константы равновесия и расчет энергии Гиббса исследуемой реакции*

1. Приготовить исследуемые растворы, для чего в четыре мерные колбы с номерами 5–8 с помощью бюреток залить в каждую по  $2\text{ см}^3$  соляной кислоты и объемы хлорида железа и роданида аммония, указанные в табл. 3.1. Объемы растворов довести до метки дистиллированной водой при перемешивании.

2. По аналогии произвести измерения оптической плотности исследуемых растворов  $A$  и записать в табл. 3.1 среднее из трех замеров.

3. По калибровочному графику найти равновесные концентрации рода-



нида железа и записать в соответствующий столбец табл. 3.1. Иногда измеренные значения могут выходить за пределы калибровочной кривой и, если эти отклонения невелики, то ее можно продлить (экстраполировать) в обе стороны, но в небольших пределах. Если отклонения существенны, то стоит повторить измерение оптической плотности; если существенное отклонение имеет один показатель, то его можно отбросить, т. е. устранить из расчетов.

4. Рассчитать концентрации непрореагировавших ионов  $Fe^{3+}$  и  $CNS^-$ , используя методические указания, приведенные перед работой. Записать рассчитанные значения в табл. 3.1.

**Таблица 3.1**

**Рекомендуемые для использования объемы растворов  
и расчет концентраций**

Номер колбы	Объем $FeCl_3$ , $cm^3$	Объем $NH_4CNS$ , $cm^3$	A	Начальные концентрации		Равновесные концентрации		
				$Fe^{3+}$	$CNS^-$	$Fe^{3+}$	$CNS^-$	$Fe(CNS)_3$
5	2	2						
6	3	3						
7	3	4						
8	5	10						

5. Для каждой строки табл. 3.1 рассчитать константы равновесия по соотношению

$$K_c = \frac{c_{Fe(CNS)_3}}{c_{Fe^{3+}} \cdot (c_{CNS^-})^3}.$$

6. Найти среднее из четырех значений и использовать его в уравнении нормального химического сродства (3.1) для расчета энергии Гиббса исследуемой реакции.



**Контрольные вопросы и задания по теме**

1. Каковы общие признаки химического равновесия?
2. Какой вид имеет уравнение химического сродства?
3. В чем состоит физический смысл величин, входящих в уравнение химического сродства?
4. Каким соотношением связаны равновесные концентрации в законе действия масс?
5. Что представляет величина константы равновесия?
6. Какие факторы влияют на величину константы равновесия?
7. Как формулируется принцип Ле-Шателье.
8. Как влияет температура на величину константы равновесия?



## 4. Фазовое равновесие и некоторые свойства растворов

### 4.1. Основные теоретические представления

Система, состоящая из нескольких фаз, называется *гетерогенной*. *Фаза* представляет совокупность гомогенных (однородных) частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и ограниченных от других частей поверхностью раздела. Равновесие, которое обеспечено постоянством свойств гетерогенной системы во времени при неизменных внешних условиях, называется *гетерогенным*, или *фазовым равновесием*.

Вещества, составляющие систему и способные существовать вне ее, называются *компонентами*. В зависимости от количества компонентов различают одно-, двух-, трех- и многокомпонентные системы. При рассмотрении фазового равновесия важным является понятие числа независимых компонентов – минимального количества составляющих веществ, достаточного для характеристики системы. Число независимых компонентов определяется по правилу: общее число составляющих веществ равновесной системы минус число уравнений, связывающих их концентрации. Если в системе протекает реакция, то число независимых компонентов, как правило, меньше количества составляющих систему веществ.

Основной закон фазового равновесия Гиббса связывает число степеней свободы равновесной термодинамической системы  $C$  с числом независимых компонентов системы  $K$  и количеством фаз  $\Phi$ . Для систем, на равновесие которых влияет только один внешний параметр (температура или давление), число степеней свободы определяется соотношением:

$$C = K - \Phi + 1. \quad (4.1)$$

Для двухкомпонентных систем уравнение упрощается

$$C = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi.$$

Если в системе присутствует одна гомогенная фаза (жидкая или твердая), то  $C = 2$ ; при равновесии двух фаз  $C = 1$ . Минимальная вариантность системы (инвариантность)  $C = 0$  возможна при равновесии трех фаз.

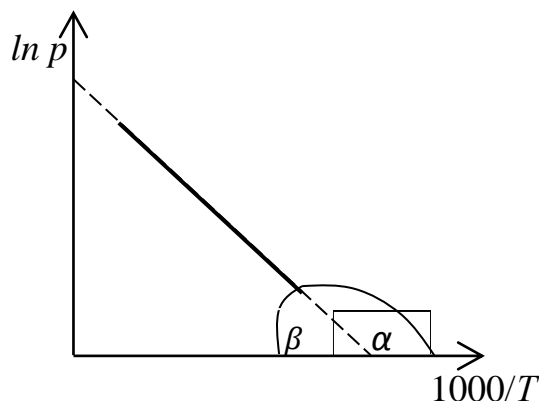
В однокомпонентной системе фазовое равновесие описывает уравнение Клаузиуса – Клапейрона, которое для переходов «жидкость–пар» в небольшом интервале температур имеет вид

$$\ln p = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (4.2)$$

где  $p$  – давление насыщенного пара;  $T$  – температура;  $\Delta H_{\text{исп}}$  – молярная теплота испарения жидкости.

Представленное графически, уравнение является прямой линией (рис. 4.1), при проведении которой вручную надо учитывать неизбежный разброс точек. По тангенсу угла наклона прямой  $\alpha$  можно найти молярную теплоту испарения жидкости (обычно используется смежный острый угол  $\beta$ ):

$$\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} = -tg\alpha = tg\beta, \text{ откуда } \Delta H_{\text{исп}} = R \cdot tg\beta.$$



**Рис. 4.1. Графическая интерпретация температурной зависимости давления насыщенного пара**

Зная молярную теплоту испарения жидкости, можно найти значение удельной теплоты испарения:  $l_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{M}$  ( $M$  — молярная масса используемой жидкости).

По значению удельной теплоты испарения жидкости определяется еще одна характеристика жидкости — эбуллиоскопическая константа  $E = \frac{RT^2}{1000l_{\text{исп}}}$ . При ее расчете необходимо использовать температуру кипения жидкости при комнатных условиях, т. е. при 1 атм (на самом деле, в Иркутске нормальное давление не соответствует 1 атм).

Гомогенные системы, образованные не менее чем двумя компонентами, называются *растворами*. Растворы могут находиться в трех агрегатных состояниях, чаще приходится иметь дело с газами (газовыми смесями), жидкими растворами или расплавами. Различают идеальные и реальные растворы в широком диапазоне концентраций растворенного вещества — предельно разбавленные, разбавленные, концентрированные, насыщенные, пересыщенные.

При образовании идеального раствора из жидких компонентов его объем не меняется, так как объем молекул всех компонентов одинаков. Растворы, близкие по своим свойствам к идеальным растворам, существуют в действительности, это — смеси изотопов, смеси изомеров и др. Однако чаще свойства реальных растворов настолько отличаются от свойств идеальных, что для них необходимы собственные законы.



Разбавленные растворы кипят при более высоких температурах, а кристаллизуются при более низких по сравнению с температурами кипения и замерзания чистого растворителя. Это отражается в закономерностях, связывающих отклонения температуры (ее повышение или понижение) с концентрацией раствора. Например, повышение температуры кипения раствора  $\Delta T_{\text{кип}}$  по отношению к чистому растворителю пропорционально концентрации раствора и не зависит от природы растворителя

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m = E \cdot \frac{g}{M} \cdot \frac{1}{g_0},$$

где  $E$  – эбулиоскопическая константа;  $m$  – моляльная концентрация раствора;  $g$  и  $M$  – масса и молярная масса растворенного вещества;  $g_0$  – масса растворителя.

*Эбулиоскопическая константа* (постоянная температуры кипения) показывает повышение температуры кипения при растворении 1 моль вещества в 1 кг растворителя, например, для воды  $E = 1,86$  и для бензола  $E = 5,12$  кг · К/моль. *Криоскопическая константа* (постоянная температуры замерзания) показывает, что растворение 1 моль вещества в 1 кг растворителя понижает температуру замерзания, например, в воде на 0,52 К ( $K = 0,52$ ) и в бензоле на ( $K = 2,6$  кг · К/моль).

При растворении двух жидкостей возможны три случая: жидкости полностью растворяются друг в друге (вода – этиловый спирт); жидкости практически взаимно нерастворимы (вода – керосин); жидкости ограниченно растворимы друг в друге (вода – фенол). В последнем случае с ростом температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается. Температура, выше которой жидкости неограниченно смешиваются друг с другом, называется *верхней критической температурой растворения*. На диаграмме состояния в системе вода – фенол имеется несколько областей равновесия, для лабораторного практикума интересным оказывается равновесие в смесях фенольных и водных растворов, которое характеризуется *кривой расслаивания*.

Диаграммы, выражающие зависимость температуры, при которой находятся в равновесии те или иные фазы, от состава, называются *фазовыми диаграммами*, или *диаграммами состояния*. Исследование диаграмм основано на принципах непрерывности и соответствия, по которым свойства отдельных фаз системы изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменится число или характер фаз; каждой фазе на диаграмме соответствует определенный геометрический образ (точка, линия, область).

На рис. 4.2 показана диаграмма состояния двухкомпонентной системы, на которой  $T_A$ -э- $T_B$  – линия *ликвидус* (линия начала кристаллизации)  $ab$  – линия *солидус* (линия завершения кристаллизации), точка э – эвтектическая точка, для которой число степеней свободы равно нулю (безвариантная точка).

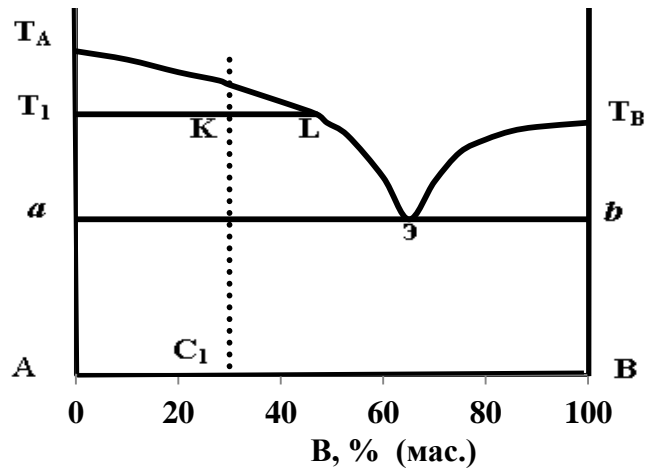


Рис. 4.2. Диаграмма состояния эвтектического типа

Заданная точка К является точкой пересечения вертикали с изотермой  $T_1L$ , которую называют *коннодой*. Опустив вертикаль до оси состава, можно найти  $C_1$  – соотношение компонентов А и В исходной смеси.

Для количественных расчетов используется *правило рычага*, по которому соотношения масс равновесных фаз и отрезков на конноде (линия  $T_1KL$ ) обратно пропорциональны

$$\frac{T_1K}{KL} = \frac{m_L}{m_A}.$$

Данное соотношение является формой материального баланса для двухфазной системы. При известной общей массе расплава (например, 2 кг) можно записать:

$$\frac{T_1K}{KL} = \frac{m_L}{M - m_L} \quad \text{или} \quad \frac{T_1K}{KL} = \frac{m_L}{2 - m_L}.$$

Для проверки материального баланса нужно показать:

- 1) в каком количестве содержится один из компонентов в известном количестве исходного расплава;
- 2) равно ли это количество сумме масс данного компонента, которые содержатся в сопряженных фазах.

По рис. 4.2 в исходной системе находится 30 % компонента В. Если исходная масса смеси равна 2 кг, то в ней находится  $2 \cdot 0,3 = 0,6$  кг компонента В.

При охлаждении из рассматриваемого расплава выпадают кристаллы компонента А, расплав теряет некоторое количество компонента А и обогащается компонентом В. При температуре  $T_1$  компонент В находится только в расплавленной фазе в количестве  $m_L \cdot 0,47$  (в расплавленной фазе находится примерно 47 компонента В – находится опусканием перпендикуляра из точки  $L$ ). Ответ должен получиться равным 0,6 кг, в противном случае надо искать ошибку.

Для описания веществ в смеси важен химический потенциал  $\mu$ . Обычно он включен в основное уравнение химической термодинамики для свободной энергии Гиббса (объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики):

$$dG = Vdp - SdT + \sum_1^i \mu_i dn_i, \quad (4.3)$$

где  $dn_i$  – число молей компонентов, составляющих систему.

Химический потенциал – это парциальная молярная энергия Гиббса:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,p,n_i} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j},$$

где индексы  $i$  и  $j$  относятся к номеру компонента: рассматривается потенциал  $i$ -го компонента при постоянстве количеств остальных компонентов (число компонентов  $i$  изменяется от 1 до  $j$ ).

Физический смысл химического потенциала можно пояснить изменением энергии Гиббса системы при добавлении 1 моля  $i$ -го компонента к бесконечно большому объему раствора, т. е. химический потенциал вещества в смеси характеризует вклад этого вещества в общую энергию Гиббса системы. Поэтому для полной энергии Гиббса системы, состоящей из компонентов  $A$  и  $B$ , можно записать следующее выражение:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B,$$

где  $n_A$ ,  $n_B$  – число молей компонентов  $A$  и  $B$ ;  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  – их химические потенциалы.

Уравнение для химического потенциала идеального газа имеет вид

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p,$$

где  $p$  – давление идеального газа.

При  $p = 1$  атм химический потенциал идеального газа равен стандартному химическому потенциалу:  $\mu = \mu^0$  (так определяется физический смысл стандартного химического потенциала).

Для химического потенциала идеального раствора используется следующее уравнение:

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln x_i,$$

где  $\mu_i$  и  $\mu^0$  – химический потенциал и стандартный химический потенциал  $i$ -го компонента;  $x_i$  – его мольная доля.

В уравнение можно подставлять концентрации раствора, например, для концентрации  $i$ -го компонента  $c_i$  уравнение примет вид

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln c_i. \quad (4.4)$$

Для описания свойств реального раствора используется понятие активности  $a$ . Активность компонентов раствора – эффективная (кажущаяся) концентрация компонентов с учетом различных взаимодействий между частицами в растворе, которые вызывают отклонения поведения системы от модели идеального раствора. Активность была предложена Льюисом как



новая переменная, применение которой вместо концентрации позволяет использовать для описания свойств реальных растворов относительно простые уравнения, полученные для идеальных систем. Тогда уравнение для химического потенциала раствора принимает вид

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln a_i, \quad (4.5)$$

где  $a_i$  – активность  $i$ -го компонента, равная

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i, \quad (4.6)$$

где  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента;  $c_i$  – его концентрация в растворе.

Физический смысл коэффициента активности  $\gamma$  связан с учетом отклонений свойств реального раствора от свойств идеального за счет межчастичных взаимодействий.



### Лабораторная работа 5 Определение давления насыщенного пара индивидуальной жидкости

**Цель работы:** освоение методики определения давления насыщенного пара жидкости и расчет некоторых термодинамических величин.

**Задание:** определить давление насыщенного пара жидкости и рассчитать ее некоторые термодинамические характеристики – молярную и удельную теплоту испарения, эбулиоскопическую константу.

**Приборы и материалы:** герметичная колба, вакуумметр, электронагреватель с водяной баней, термометр, водоструйный насос.

**Реактивы:**  $C_2H_5OH$ , вода.

#### Порядок выполнения работы

1. Поместить колбу с исследуемой жидкостью в водяную баню так, чтобы уровень водяной бани был выше уровня жидкости в колбе.

2. Открыть кран водоструйного насоса и создать в системе разрежение до отметки на вакуумметре  $75 \div 80$ . Если установка герметична, то стрелка вакуумметра должна держаться на постоянной отметке (рис. 4.2).

3. Осторожно пустить воду из водопроводного крана в холодильник. Включить в сеть колбонагреватель и следить за жидкостью в колбе. Важным при этом оказывается момент, когда сверху сорвется первая капля конденсата (обычно первой падает капля с кончика термометра). Записать показания термометра и вакуумметра в этот момент в табл. 4 1. Конденсирование пара в верхней, охлаждаемой части колбы свидетельствует об установлении равновесия жидкость–пар.

4. Осторожно открыть кран, соединяющий колбу с атмосферой, чтобы давление увеличилось приблизительно на  $\sim 0,1$  атм ( $8-10-12$  делений), равновесие жидкость–пар при этом изменяется и приобретает другие ха-



рактеристики. Измерить температуру кипения при новом давлении и записать в следующую строку табл. 4.1.

5. Сделать 10–12 отсчетов показаний вакуумметра и термометра, постепенно изменяя давление и доведя его до атмосферного (стрелка вакуумметра на нуле). Результаты опытов занести в табл. 4.1.

6. Рассчитать значения обратной температуры и давления насыщенного пара  $p$  в простой и логарифмической формах. Выполнение задания и расчет термодинамических характеристик возможны в двух вариантах.



Рис. 4.2. Герметичная колба для изучения равновесия жидкость–пар


Таблица 4.1

Экспериментальные и расчетные данные

$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$1000/T$	Показания вакуумметра, $p_{\text{вак}}$	$p = 1 - p_{\text{вак}}$ , атм.	$\ln p$
			0,80		
			0,72		
			0,66 и т. д.		

7. Традиционный вариант предполагает построение на миллиметровой бумаге графика так называемой «полулогарифмической» зависимости  $\ln p = f(T^{-1})$ . При построении отложить на оси абсцисс  $1000/T$ , на оси





ординат  $\ln p$ . Соединить точки прямой линией, интуитивно применяя метод наименьших квадратов и оставляя по обе стороны прямой одинаковое количество точек на приблизительно одинаковом расстоянии. По уравнению (4.2) и представленных при этом методических указаний рассчитать молярную и удельную теплоты испарения жидкости, и эбуллиоскопическую константу исследуемой жидкости.

8. Обработка экспериментальных данных возможна с использованием какой-либо компьютерной программы и едва ли не самой простой является Excel. Для этого открываем в Excel чистую страницу и заносим в столбец **A** показания температуры в градусах Цельсия. Курсор устанавливается в пустую ячейку **B1**, находим на панели инструментов в режиме «Формулы» функцию «Недавно использованные» и в выпадающей вкладке находим вариант расчета «Сумма». Для пересчета температуры в шкалы Кельвина задаем значение второго слагаемого 273. Нажимаем левой клавишей мыши и в появившемся окне «Аргументы функции» напротив слова «Число» набираем **A1** (курсор активен), нажимаем далее ОК. В ячейке **B1** появляется ответ.левой клавишей мыши тянем за правый нижний угол рамку, в которой находится ответ, до уровня, например, **B9**, если в опыте определены 9 пар данных. После опускания клавиши мыши весь столбец оказывается заполненным. В столбец **C** внесем величину  $T^{-1}$ , в столбец **D** –  $1000/T$ . Для этого в режиме «Недавно использованные» отыскиваем «Произведение», задаем «число 1» равным «1000», а «число 2» обозначаем как **C1**. Нажимаем ОК и после появления в ячейке **D1** ответа мышкой тянем вниз за правый нижний угол рамки до **D9**. Аналогично в столбце **E** расположим значения давлений насыщенного пара, в столбце рядом найдем его логарифмическую форму. После этого переходим к построению графика. При его построении необходимо не забывать об обозначении осей, правильном выборе масштаба (режим «график точечный»). Определяя форму линии тренда, поставить галочки напротив команд «Показать уравнение» и «Определить величину коэффициента аппроксимации  $R^2$ ». График распечатать и вклеить в отчет, уравнение и коэффициент аппроксимации привести в тексте отчета. Коэффициент аппроксимации свидетельствует, насколько достоверно описывается экспериментальный график прямолинейной зависимостью. Уравнение, полученное на компьютере в виде  $y = A - Bx$ , нужно записать применительно к рассматриваемым физическим величинам в виде  $\ln p = A - B \cdot \frac{1}{T}$ , из которого станет ясно, что  $B = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R}$ . Округлив величину с разумной точностью, определяем  $\Delta H_{\text{исп}}$ . Стоит помнить, что справочные значения теплот органических жидкостей находятся в диапазоне десятков и сотен кДж/моль. Найти в справочнике теплоту испарения этилового спирта и



сравнить с найденной экспериментально. Коэффициент  $A$  в уравнении линии работе не рассматривается.

*Примечание.* Заносить в табл. 4.1 показания вакуумметра надо сразу в атм. Шкала вакуумметра имеет 100 делений и соответствует 1 атм, т. е. цена деления шкалы составляет 0,01 атм (см. пример записи в табл. 4.1).



## Лабораторная работа 6

### Определение критической температуры растворения в системе фенол-вода

**Цель работы:** освоение визуально-политермического метода исследования фазового равновесия двухкомпонентной системы.

**Задание:** определить температуру расслаивания в растворах фенола различного состава, построить диаграмму состояния в использованном диапазоне концентраций, определить критическую температуры растворения в системе.

**Приборы и материалы:** водяная баня; химический стакан – 2 шт.; термометр; конические колбы – 7 шт.

**Реактивы:**  $C_6H_5OH$  – 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 %; вода.

#### Порядок выполнения работы

1. В колбу со смесью воды и фенола поместить термометр таким образом, чтобы нижним резервуаром со ртутью он не касался дна. Верхнюю часть термометра придерживать указательным и средним пальцами правой руки, одновременно средний палец должен быть прижат к горлу колбы. Тем самым термометр фиксируется относительно колбы. Одновременно удерживая колбу и термометр, поместить ее в предварительно нагретую водяную баню так, чтобы вращательными движениями колбы перемешивать смесь в ней. Измерить температуру исчезновения второго слоя  $t_1$ . Температурой исчезновения второго слоя считать температуру, при которой смесь становится прозрачной (исчезает муть). Не допускать разбрызгивания смеси, так как фенол при попадании на кожу производит ожоги.

2. Вынуть колбу из водяной бани и определить температуру появления второго слоя  $t_2$  по помутнению системы (рис. 4.4). В некоторых случаях для этого необходимо колбу со смесью поместить в стакан с холодной водой. Определение температуры проводить при перемешивании смеси по аналогии с п. 1.

3. Вновь поместить колбу в водяную баню и увидеть переход мутной системы в прозрачную, записать еще раз температуру исчезновения второго слоя  $t_3$  во вторую графу таблицы. После этого систему повторно охладить. Записать значение температуры появления мути  $t_4$  в третью графу таблицы. Для повышения точности экспериментальных данных такие переходы можно повторять до 5 раз.



**Рис. 4.4. Определение температуры появления второго слоя**

4. Описанные выше действия выполнить с колбами, в которых находятся смеси с другим соотношением фенола и воды. Всякий раз полученные результаты заносить в табл. 4.2.

5. Для каждого состава смеси рассчитать среднюю температуру как среднее арифметическое из общего количества замеров температур появления и исчезновения второго слоя.

6. Построить график зависимости средней температуры от состава смеси – кривую расслаивания. Определить критическую температуру растворения фенола в воде как максимальную точку, и соответствующий ей состав системы. Если на диаграмме не обнаруживается явно выраженного максимума, его положение находят проведением касательных к возрастающей и ниспадающей частям кривой расслаивания. Из точки пересечения касательных проводят биссектрису до кривой расслаивания и находят критическую температуру растворения в системе.

**Таблица 4.2**

**Экспериментальные данные**

Фенол (масс, %)	Температура исчезновения второго слоя	Температура появления второго слоя	Средняя температура
10	$t_1, t_3 \dots t_9$	$t_2, t_4 \dots t_{10}$	$t_{cp} = \frac{t_1 + t_2 + \dots + t_9 + t_{10}}{10}$
20			
70			



7. Описать полученную диаграмму.
8. Определить составы и массы равновесных фаз в заданной точке при известной массе исходной смеси. Проанализировать перераспределение фенола по фазам при охлаждении раствора.



### Контрольные вопросы и задания по теме

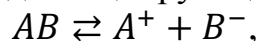
1. Какой вид имеет уравнение Клаузиуса – Клапейрона для описания равновесия жидкость–пар?
2. Как с помощью уравнения Клаузиуса – Клапейрона можно определить теплоту испарения жидкости?
3. В чем состоит суть графической интерпретации уравнения Клаузиуса – Клапейрона?
4. Что характеризует эбуллиоскопическая константа и в каких единицах измерения она выражается?
5. От каких условий зависит фазовое равновесие?
6. Что такое степень свободы и как она рассчитывается в гомогенной и гетерогенной системе?
7. Чем отличаются гомогенные и гетерогенные системы? Что такое раствор?
8. Чем отличаются идеальный, разбавленный, реальный и концентрированный растворы?
9. Почему в разбавленных растворах можно пренебрегать силами межчастичного взаимодействия?
10. Что такое раствор? По каким признакам растворы классифицируются?
11. Как влияет природа растворителя на свойства раствора?
12. Что выражает концентрация раствора? Что такое насыщенная концентрация раствора?
13. Что такое растворимость вещества?
14. От каких факторов зависит растворимость вещества?
15. Что такое взаимная растворимость веществ в двухкомпонентной системе?
16. Чем отличаются гомогенные и гетерогенные системы?
17. Что называется критической температурой растворения в системе с ограниченной растворимостью компонентов?
18. Как определить состав раствора, соответствующего критической температуре растворения?
19. Как определить состав и массу равновесных фаз?
20. Какой вид имеет уравнение материального баланса для двухфазной области диаграммы состояния?



## 5. Свойства растворов электролитов

### 5.1. Теория электролитической диссоциации

По теории Аррениуса электролитами называются вещества, способные к диссоциации (распаду) на ионы – материальные частицы, имеющие заряд. Теория Аррениуса не рассматривает взаимодействие между ионами и ничего не говорит о размерах таких частиц. Для бинарного слабого одно-однозначного электролита, диссоциирующего по схеме



константа диссоциации  $K_d$  определяется законом действия масс:

$$K_d = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]},$$

где  $[A^+]$ ,  $[B^-]$ ,  $[AB]$  – равновесные концентрации.

Степень электролитической диссоциации  $\alpha$  показывает долю протиссоциировавшего электролита:

$$\alpha = \frac{[A^+]}{c} = \frac{[B^-]}{c},$$

где  $c$  – концентрация электролита.

Степень диссоциации связана с константой диссоциации законом разведения Оствальда:  $K_d = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{V}$ . Величина  $V$  в этом уравнении, обратно пропорциональная концентрации, называется разведением (разбавлением). В настоящее время закон используется в варианте с концентрацией:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}. \quad (5.1)$$

По величине  $\alpha$  электролиты делятся на слабые ( $\alpha \rightarrow 0$ ) и сильные ( $\alpha = 1$ ). По концентрации различают предельно (бесконечно) разбавленные, разбавленные, концентрированные и прочие электролиты.

В настоящее время доказано, что механизм, по которому вещества распадаются на ионы, различен и зависит от природы как самого вещества, так и растворителя. Совокупность всех взаимодействий, возникающих в растворах электролитов, можно формально описать, используя вместо концентраций активности ионов.

### 5.2. Межчастичные взаимодействия в растворах электролитов

В предыдущей главе рассмотрены общие представления об активности компонентов раствора (уравнения 4.4–4.6). Такой способ описания взаимодействий в растворах электролитов имеет свои особенности, связанные с присутствием ионов.

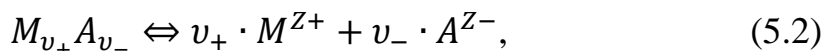


В электрохимических расчетах кроме концентраций, активностей и коэффициентов активности следует использовать ионные концентрации, ионные активности и ионные коэффициенты активности. Поскольку концентрацию можно выражать в моляльной ( $m$  – число молей растворенного вещества на 1000 г растворителя), молярной шкале ( $c$  – число молей растворенного вещества в 1 м<sup>3</sup> растворителя) или в мольных долях ( $N$  – отношение числа молей растворенного вещества к общему числу молей в объеме раствора), то в электрохимии имеется три шкалы активностей и коэффициентов активности:

$$a_i(m) = \gamma_i m_i; \quad a_i(c) = f_i c_i \text{ и } a_i(N) = f_i^N N_i,$$

где  $\gamma_i$ ,  $f_i$  и  $f_i^N$  – соответствующие коэффициенты активности (последний называется рациональным).

Если в растворе имеется равновесие



концентрации отдельных видов ионов рассчитывают по соотношениям:

$$c_+ = v_+ c \text{ или } m_+ = v_+ m \text{ и } c_- = v_- c \text{ или } m_- = v_- m, \quad (5.3)$$

где  $v_+$ ,  $v_-$  – число катионов и анионов соответственно (тогда  $v = v_+ + v_-$  – общее число ионов).

Активность отдельного иона выражается в виде произведения концентрации иона на коэффициент активности, например, для катиона  $a_+ = f_+ \cdot c_+$ .

При описании свойств растворов электролитов концентрацию чаще всего выражают моляльной. Тогда для рассматриваемого равновесия справедливы соотношения

$$a_+ = \gamma_+ \cdot m_+ = \gamma_+ \cdot v_+ \cdot m \text{ и } a_- = \gamma_- \cdot m_- = \gamma_- \cdot v_- \cdot m.$$

Коэффициенты активности отдельных ионов нельзя измерить экспериментально. Обычно используют средние (среднеионные) коэффициенты активности, связанные с ионными коэффициентами активности, например:


$$f_{\pm} = \sqrt[v]{f^{v_+} \cdot f^{v_-}} \text{ или } \gamma_{\pm} = \sqrt[v]{\gamma^{v_+} \cdot \gamma^{v_-}}. \quad (5.4)$$

Во всех концентрационных шкалах средние коэффициенты активности при бесконечном разбавлении раствора стремятся к единице, поскольку при этом ион-ионное взаимодействие стремится к нулю и раствор приобретает идеальные свойства.

Зависимость между коэффициентами активности различных шкал устанавливается достаточно просто, например, для зависимости между  $f_{\pm}$  и  $\gamma_{\pm}$  соотношение имеет вид

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \frac{\rho_0 \cdot m}{c},$$

где  $\rho_0$  – плотность растворителя.



В растворах сильных электролитов (даже в разбавленных) электростатическое взаимодействие между ионами велико, поэтому необходимо использовать метод активности.

В практической электрохимии считается, что предельный закон Дебая – Гюккеля можно приближенно использовать до концентрации 0,1–0,2 моль/кг. Так как для одно-одновалентного электролита ионная сила равна концентрации, то предельный закон Дебая – Гюккеля для водных растворов имеет вид

$$\ln f_{\pm} = -0,509\sqrt{c}. \quad (5.5)$$

Тогда на графике  $\ln f_{\pm} = f(\sqrt{c})$  должна наблюдаться прямолинейная зависимость с угловым коэффициентом 0,509. В действительности, в интервале изменения ионной силы от 0,01 до 0,2 эта зависимость нелинейна. Вместе с тем, если провести касательную к кривой и довести ее до пересечения с ординатой, когда  $\sqrt{c} = 0$  (это условие называется предельным разбавлением электролита), то её угловой коэффициент хорошо согласуется с теоретическим значением и составляет 0,509.

Известны несколько методов экспериментального определения активности и коэффициентов активности электролитов, например, метод потенциометрии.

### 5.3. Электрическая проводимость

Если раствор электролита находится между двумя электродами, к которым приложено напряжение, то ионы движутся к соответствующим электродам. Прохождение тока через электролитическую ячейку подчиняется закону Ома, согласно которому

$$R = U/I,$$

где  $R$  – сопротивление;  $U$  – разность потенциалов между электродами;  $I$  – сила тока.

Удельное сопротивление  $\rho$  описывается уравнением

$$\rho = R \frac{s}{l},$$

где  $l$  – длина проводника;  $s$  – площадь поперечного сечения проводника.

Если использовать размерности в СИ, т. е.  $[R] = \text{Ом}$ ;  $[l] = \text{м}$ ;  $[s] = \text{м}^2$ , то размерность удельного сопротивления  $[\rho] = \text{Ом} \cdot \text{м}$ .

Обратная удельному сопротивлению величина в электрохимии называется удельной электрической проводимостью раствора

$$\kappa = 1/\rho.$$

Удельная электрическая проводимость раствора имеет размерность  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ . Часто величину  $\text{Ом}^{-1}$  выражают через сименс:  $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$ .

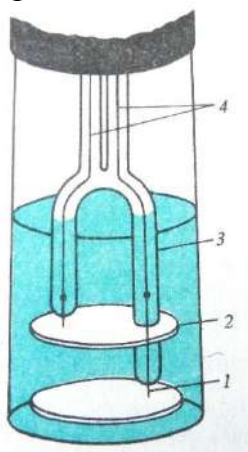
Удельная электрическая проводимость раствора характеризует электропроводность объема раствора, заключенного между плоскопараллельными электродами площадью  $1 \text{ м}^2$  (каждый), расположенными на расстоянии  $1 \text{ м}$  друг от друга.

Сочетание приведенных выше уравнений дает:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{s}. \quad (5.6)$$

Электрическая проводимость (или электропроводность) как явление, заключается в направленном перемещении ионов к электродам в электрическом поле, она обеспечивается потоком мигрирующих ионов, когда градиент химического потенциала исключен.

Удельную электрическую проводимость можно определить экспериментально, измеряя сопротивление раствора с помощью реохордного моста (моста переменного тока Уитстона) или с помощью кондуктометра.



**Рис. 5.1. Устройство электролитической ячейки с горизонтальными электродами:**  
1 и 2 – электроды; 3 – токоподвод к нижнему электроду; 4 – общий токоподвод

И в первом, и во втором случае исследуемый раствор заливается в электролитическую ячейку, которая представляет собой два плоскопараллельных электрода, погружаемых в раствор (рис. 5.1).

Кондуктометрический метод предполагает, что электролитическая ячейка включена в одно из плечей моста Уитстона.

Если сопротивление электролитической ячейки, заполненной раствором, измерено, то электрическую проводимость раствора находят по уравнению (5.6).

Однако для этого необходимо знать геометрическую характеристику ячейки. Для любой электролитической ячейки отношение  $l/s$  постоянно, его называют *константой ячейки*.

Константу ячейки можно определить непосредственным измерением  $l$  и  $s$ , но обычно ее находят в калибровочном опыте. Для этого раствор известной электрической проводимости заливают в ячейку и измеряют сопротивление. Подстановка значений  $R$  и  $\kappa$  в уравнение (5.6) дает значение  $\frac{l}{s} = \varphi$ . С таким обозначением константы ячейки оно принимает вид

$$R = \frac{\varphi}{\kappa}. \quad (5.7)$$

Для повышения точности делают несколько измерений с растворами разных концентраций.

При использовании кондуктометров измеряется непосредственная величина удельной электрической проводимости, приборы позволяют проводить экспресс-измерения, удобны в работе, но зачастую недолговечны. У современных кондуктометрических приборов электролитические ячейки имеют более сложную конструкцию, а сами они встроены в блок, позволяющий вести компьютерную обработку результатов (рис. 5.2).

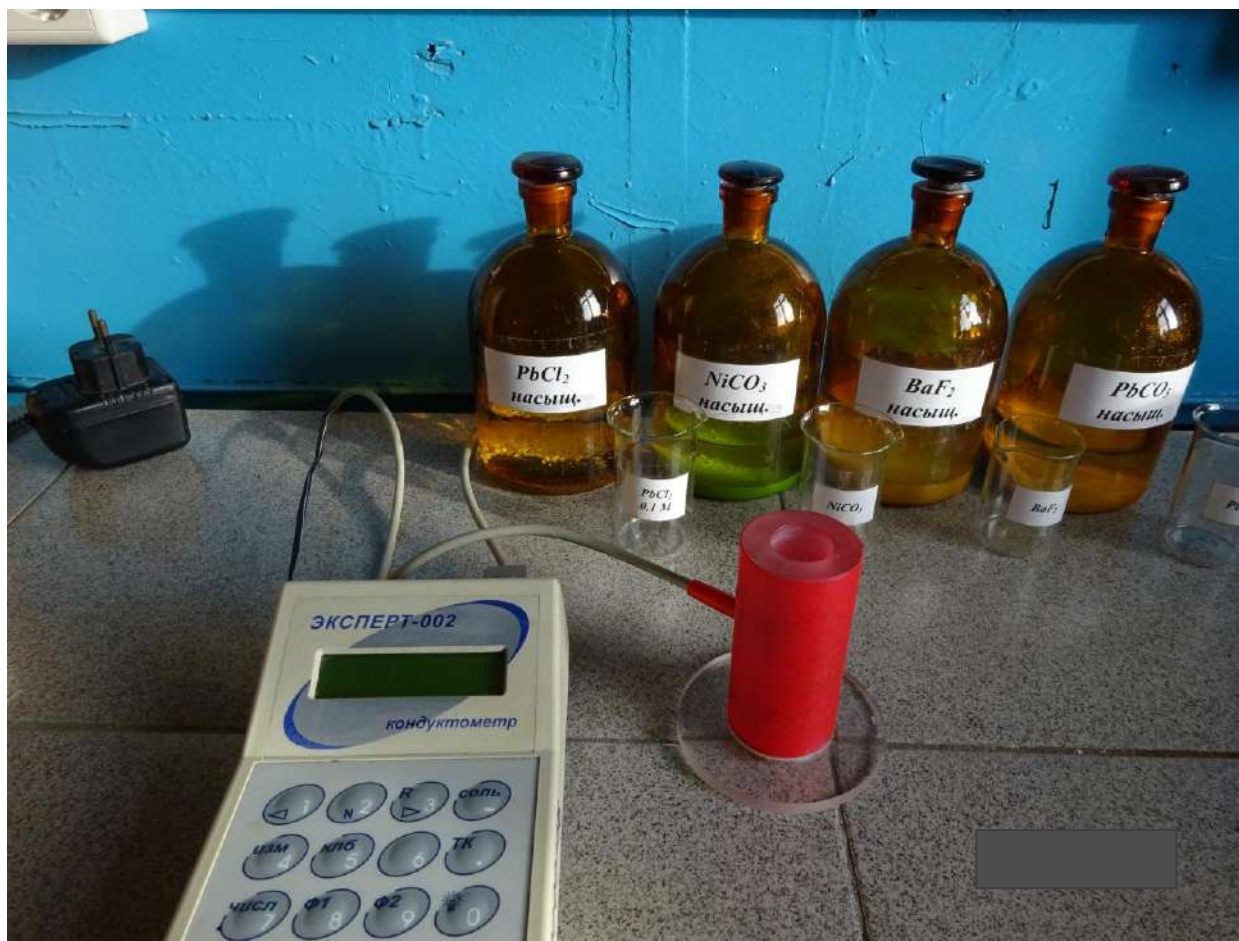


Рис. 5.2. Кондуктометр в комплекте с электролитической ячейкой

Удельная электрическая проводимость раствора зависит от концентрации раствора: при снижении концентрации величина  $k$  стремится к удельной электрической проводимости чистой воды, которая составляет приблизительно  $10^{-5}$  См/м и обусловлена только присутствием ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , возникающих в результате диссоциации воды:  $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ .

С ростом концентрации электролита  $k$  вначале возрастает, что связано с увеличением числа ионов в растворе, однако чем больше ионов в растворе, тем сильнее проявляется ион-ионное взаимодействие, приводящее к замедлению их движения и ассоциации (взаимодействию).

Кроме удельной  $k$  в электрохимии используют молярную  $\lambda_M$  и эквивалентную  $\lambda_z$  электрические проводимости растворов электролитов.

Молярная электрическая проводимость  $\lambda_M$  показывает проводимость раствора электролита с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>, находящегося между плоскопараллельными электродами площадью 1 м<sup>2</sup> (каждый), расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Имея размерность Ом<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>·м<sup>2</sup> (или м<sup>2</sup>·См/моль), она связана с удельной электрической проводимостью концентрацией электролита  $c$ :

$$\lambda_M = \frac{\kappa}{c}. \quad (5.8)$$

Можно встретить вариант записи этой формулы с коэффициентом пересчета «1000», который появляется при переводе концентрации, выраженной в моль/дм<sup>3</sup>, в форму моль/м<sup>3</sup>.

Использование понятия эквивалентной электрической сти  $\lambda_z$  помогает выделять эффекты ион-ионного взаимодействия.

В растворе бинарного электролита ток переносится катионами и анионами независимо друг от друга. По закону Кольрауша удельная электрическая проводимость отражает суммарный эффект:

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-),$$

где величины  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$  называются ионными электрическими проводимостями или подвижностями ионов.

В растворах сильных электролитов степень диссоциации равна единице и тогда закон Кольрауша принимает вид  $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ .

При бесконечном разведении электролита ( $c \rightarrow 0$ ) электрическая проводимость стремится к своему предельному значению, отвечающему отсутствию ион-ионного взаимодействия, она обозначается как  $\lambda^0$  или  $\lambda_\infty$ . При бесконечном разведении, когда  $\alpha \rightarrow 1$ , последнее уравнение можно записать в виде

$$\lambda_\infty = \lambda^0_+ + \lambda^0_-, \quad (5.9)$$

где  $\lambda^0_+$  и  $\lambda^0_-$  – предельные электрические проводимости (или предельные подвижности) ионов. Их величины можно найти в справочнике физико-химических величин, в частности для ионов воды они равны:  $\lambda^0_+ = 315 \text{ см}^2 \cdot \text{См/моль}$  и  $\lambda^0_- = 35 \text{ см}^2 \cdot \text{См/моль}$ .

Значение степени диссоциации при любой концентрации определяется отношением проводимостей:

$$\alpha = \lambda / \lambda_\infty. \quad (5.10)$$

Это равенство справедливо только для слабых электролитов. Для сильных электролитов расчеты по этой формуле не совпадают с результатами определения степени диссоциации другими методами, потому что необходимо учитывать взаимодействия ионов, изменяющие электрическую проводимость.





Электрическая проводимость растворов электролитов зависит от температуры, но обобщающих закономерностей на этот счет в настоящее время немного (табл. 5.1).

**Таблица 5.1**

**Удельная электрическая проводимость растворов  
хлорида калия, См·м<sup>-1</sup>**

с, М	Температура, К			
	292	293	295	297
0,01	0,122	0,128	0,132	0,139
0,02	0,240	0,250	0,261	0,272
0,1	1,119	1,167	1,215	1,264

Электрическая проводимость как явление переноса зависит от вязкости среды. По аналогии с кинетической теорией химических реакций для подобных процессов рассматривается *энергия активации* как минимальная энергия, необходимая и достаточная для того, чтобы происходил процесс (переноса тепла, массы, электричества и т. д.). Энергию активации электропроводности  $E_\lambda$  можно найти из экспериментальных данных. Для этого необходимо построить график зависимости  $\ln \lambda = f(T^{-1})$  и по тангенсу угла наклона линии найти  $E_\lambda$ . Методологический подход аналогичен представленному на рис. 4.1. Наклон прямой, которую нужно выстроить как линию тренда, усредняя возможный разброс точек (лучше с помощью Excel), используется для расчета:

$$\frac{E_\lambda}{R} = -tg\alpha = tg\beta, \text{ откуда } E_\lambda = R \cdot tg\beta.$$

Энергия активации электрической проводимости имеет обычную размерность  $[E_\lambda] = \text{Дж/моль}$ .

#### **5.4. Практическое использование закономерностей электрической проводимости**

В электрохимии понятие «бесконечное» или «предельное» разведение не определено с большой точностью, оно предполагает присутствие в растворе бесконечно малого количества электролита, поэтому растворы с концентрацией 0,001–0,0001 моль/дм<sup>3</sup> подпадают под это определение.

Малорастворимые соли над своим осадком находятся в состоянии насыщения и в то же время это состояние раствора соответствует предельно разбавленным условиям, что делает их удобными объектами для кондуктометрических измерений и нахождения аналитических характеристик. При растворении соли в насыщенном растворе устанавливается равновесие между твердой солью и перешедшими в раствор ионами, представленное



уравнением ионизации (5.2). Константа равновесия для такого процесса, выраженная через равновесные концентрации, имеет вид

$$K = \frac{[M^{Z+}]^{v+} \cdot [A^{Z-}]^{v-}}{[M_{v+} A_{v-}]}$$

Так как концентрация твердой соли является постоянной величиной, то можно переписать

$$K' = K \cdot [M_{v+} A_{v-}] = [M^{Z+}]^{v+} \cdot [A^{Z-}]^{v-}.$$

Правую часть этого выражения называют *произведением растворимости* ПР:

$$\text{ПР} = [M^{Z+}]^{v+} \cdot [A^{Z-}]^{v-}. \quad (5.11)$$

В более широком смысле произведение растворимости – это произведение активностей, а не концентраций ионов в насыщенном растворе электролита. Произведение растворимости характеризует способность электролита растворяться и является важной аналитической характеристикой, например, величину ПР необходимо знать для реакций с образованием осадков. При данной температуре произведение растворимости является постоянной величиной, которую можно найти в справочнике физико-химических величин.



### Лабораторная работа 7 Определение константы и степени электролитической диссоциации слабого электролита

**Цель работы:** изучение зависимости электрической проводимости слабого электролита от концентрации раствора, освоение кондуктометрического метода исследования с использованием реохордного моста.

**Задание:** определить константу электролитической ячейки; определить электрическую проводимость растворов слабого электролита на примере уксусной кислоты или гидроксида аммония и рассчитать его характеристики – константу и степень электролитической диссоциации.

**Приборы и материалы:** реохордный мост, электролитическая ячейка, термометр, стаканчики на 100–200 см<sup>3</sup> – 2 шт.; мерный цилиндр; пипетки на 50 см<sup>3</sup> – 2 шт.; пипетки на 25 см<sup>3</sup> – 2 шт.

**Реактивы:** KCl – 0,01; 0,02 и 0,1 М; CH<sub>3</sub>COOH – 2 М; NH<sub>4</sub>OH – 2 М; дистиллированная вода.

#### Порядок выполнения работы

##### *Часть 1. Определение константы электролитической ячейки*

1. Измерить термометром температуру раствора хлорида калия (любой концентрации) в рабочем стаканчике.



2. В тщательно промытую дистиллированной водой электролитическую ячейку налить пипеткой  $50 \text{ см}^3$  раствора хлорида калия концентрации  $0,01 \text{ М}$ . Определить его температуру.

3. Измерить электрическое сопротивление налитого в ячейку раствора хлорида калия. При проведении замеров пользоваться инструкцией к прибору. Аналогичные замеры электрического сопротивления проделать с растворами хлорида калия концентраций  $0,02$  и  $0,1 \text{ М}$ . Записать полученные результаты в табл. 5.2.

4. Рассчитать константу электролитической ячейки по соотношению (5.7), используя опытные данные по электрическому сопротивлению растворов хлорида калия и их удельной электрической проводимости (табл. 5.1). Найти среднее значение константы ячейки  $\bar{\varphi} = \frac{\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3}{3}$  и использовать его для последующих расчетов.

**Таблица 5.2**

**Экспериментальные и расчетные данные**

$c, \text{ М}$	$R, \text{ Ом}$	$\varphi, \text{ м}^{-1}$
0,01		$\varphi_1$
0,02		$\varphi_2$
0,1		$\varphi_3$

*Часть 2. Определение характеристик слабого электролита*

1. В тщательно промытую дистиллированной водой электролитическую ячейку пипеткой налить  $50 \text{ см}^3$  исходного раствора слабого электролита (по заданию преподавателя).

2. С помощью реохордного моста измерить сопротивление раствора  $R$ . Результат измерения записать в табл. 5.3.

**Таблица 5.3**

**Экспериментальные и расчетные данные**

$c, \text{ М}$	$R, \text{ Ом}$	$\kappa = \bar{\varphi}/R, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda = \frac{1000\kappa}{c}, \text{ см}^2 \cdot \text{См}/\text{моль}$	$\alpha$	$K_d$
2					
1					
0,5					
...					



3. Отобрать пипеткой из ячейки  $25 \text{ см}^3$  раствора и добавить  $25 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, тем самым уменьшив концентрацию раствора в два раза. Измерить электрическое сопротивление разбавленного раствора и результат записать в табл. 5.3.

4. Повторить операцию разбавления ещё 7–8 раз, измеряя при этом сопротивления и записывая результаты в табл. 5.3.

5. По полученным данным с помощью уравнений (5.7) и (5.8) рассчитать удельную и молярную электрические проводимости, по уравнению (5.10) с учетом уравнения (5.9) степень электролитической диссоциации и по уравнению (5.1) константу диссоциации для всех концентраций используемого электролита. Для константы диссоциации найти среднее значение и сравнить его со справочной величиной.

6. Построить графики зависимости удельной и молярной электрических проводимостей от концентрации.



## Лабораторная работа 8 Кондуктометрическое титрование

**Цель работы:** ознакомление с методом кондуктометрического титрования на примере реакции нейтрализации.

**Задание:** определить константу электролитической ячейки; провести измерения сопротивлений исследуемого раствора во время титрования. Рассчитать удельную электрическую проводимость по всем замерам и построить кривую кондуктометрического титрования, рассчитать концентрацию исследуемой кислоты.

**Приборы и материалы:** реохордный мост, электролитическая ячейка, бюретка, магнитная мешалка, термометр, стаканчики на  $100\text{--}200 \text{ см}^3$ , пипетки.

**Реактивы:** KCl – 0,01; 0,02 и 0,1 М; NaOH – 0,1 М;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и HCl неизвестной концентрации; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

#### *Часть 1. Определение константы электролитической ячейки*

1. Измерить термометром температуру исследуемого раствора в рабочем стаканчике.

Методика определения константы ячейки практически та же, что и в предыдущей работе. Отличие состоит в том, что раствора хлористого калия нужно наливать столько, чтобы электроды были покрыты раствором. Начать работу необходимо с измерения термометром температуры раствора хлористого калия в рабочем стаканчике.

#### *Часть 2. Кондуктометрическое титрование*

1. Получить от преподавателя задание по типу кислоты.



2. Измерить термометром температуру исследуемой кислоты в рабочем стаканчике.
3. Заполнить бюретку раствором щелочи.
4. В промытую дистиллированной водой ячейку отобрать пипеткой  $40 \text{ см}^3$  исследуемой кислоты и определить ее электрическое сопротивление.
5. Добавить к раствору кислоты в ячейке  $0,5 \text{ см}^3$  раствора NaOH из бюретки и перемешать, поместив ячейку на магнитную мешалку.
6. Измерить сопротивление раствора и записать значение в табл. 5.4.
7. Добавлять по  $0,5 \text{ см}^3$  раствора NaOH с последующим перемешиванием и измерением сопротивления до тех пор, пока сопротивление раствора не начнет значительно возрастать.
8. Рассчитать удельную электрическую проводимость титруемого раствора для каждого случая. Результаты представить в табл. 5.4.

**Таблица 5.4**

**Результаты опыта и расчетные данные**

$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	$R, \text{Ом}$	$\kappa = \bar{\varphi}/R, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$
0,5		
0,5...		
... и т. д.		

9. Построить кривую титрования в координатах  $\kappa = f(V_{\text{NaOH}})$  и найти точку эквивалентности. Если точка эквивалентности оказывается выраженной слабо, рекомендуется точку минимума найти методом касательных или построением кривой в осях  $\frac{\Delta \kappa}{\Delta V} = f(V_{\text{NaOH}})$ .
10. Рассчитать концентрацию кислоты, пользуясь формулой (1.1).
11. Отчет завершить анализом полученных результатов и выводом.



**Лабораторная работа 9**  
**Определение растворимости малорастворимой соли**  
**кондуктометрическим методом**

**Цель работы:** ознакомление с кондуктометрическим методом определения растворимости малорастворимых солей с использованием кондуктометра.

**Задание:** измерить удельные электрические проводимости растворов малорастворимых солей, рассчитать их эквивалентные электрические про-



водимости, рассчитать насыщенную концентрацию каждого раствора и произведение растворимости каждой соли.

**Приборы и материалы:** кондуктометр в комплекте с электролитической ячейкой, термометр, стаканчики на 100–200 см<sup>3</sup>.

**Реактивы:** насыщенные растворы PbCl<sub>2</sub>; PbCO<sub>3</sub>; BaF<sub>2</sub>; NiCO<sub>3</sub>; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

1. Измерить термометром температуру исследуемого раствора в рабочем стаканчике.

2. В тщательно промытую дистиллированной водой электролитическую ячейку налить такое количество раствора хлористого свинца, чтобы электроды были погружены в раствор. Измерить удельную электрическую проводимость раствора с помощью кондуктометра, результат измерения занести в табл. 5.5.

3. Аналогичные замеры проделать с растворами углекислого свинца, фтористого бария и углекислого никеля. Записать полученные результаты в табл. 5.5. При переходе к другому раствору промывать ячейку самым тщательным образом дистиллированной водой.

**В бутылках растворы хранятся над осадком собственной соли, наливать их в рабочие стаканчики нужно осторожно, не взмучивая осадка. В электролитическую ячейку переливать только прозрачные растворы**

**Таблица 5.5**

### Результаты опытов и расчетные данные

Формула соли	$\kappa$ , См·см <sup>-1</sup>	$\lambda_+^0$	$\lambda_-^0$	$\lambda_\infty$	$c$ , Мэ	$c$ , М
PbCl <sub>2</sub>						
PbCO <sub>3</sub>						
BaF <sub>2</sub>						
NiCO <sub>3</sub>						

4. Из табл. 5.6 перенести в табл. 5.5 значения предельных подвижностей ионов, рассчитать величины  $\lambda_\infty$  по закону Кольрауша (5.9) и молярные концентрации эквивалентов вещества из соотношения  $c = \frac{1000 \cdot \kappa}{\lambda_\infty}$ .

Для большей точности можно использовать формулу

$$c = \frac{1000 \cdot (\kappa - \kappa_{H_2O})}{\lambda_\infty},$$

где  $\kappa_{H_2O}$  – удельная электрическая проводимость воды, равная  $4,85 \cdot 10^{-8}$  См/см при 293 К.





Рассчитанная по приведенному выше соотношению концентрация является концентрацией насыщенного раствора (растворимостью), по ней можно рассчитывать произведение растворимости. Для этого необходимо найти ионные концентрации по соотношениям (5.3). Вычислять ионные концентрации нужно из молярных, а не моль-эквивалентных, поэтому в табл. 5.5 приведена колонка, куда записываются молярные концентрации растворов солей. Для всех используемых солей молярные концентрации в два раза меньше моль-эквивалентных концентраций (число эквивалентности равно двум).

5. После вычисления ионных концентраций рассчитать произведения растворимости солей по формуле (5.11).

6. Найти справочные значения произведений растворимости используемых солей, сравнить и сделать вывод о возможностях кондуктометрических измерений.

**Таблица 5.6**

**Предельные подвижности ионов в водных растворах**

Ион	$Ba^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Ni^{2+}$	$F^{-}$	$Cl^{-}$	$CO_3^{2-}$
$\lambda^0$ , $см^2 \cdot См/моль$	63,7	70,0	54,0	55,4	76,3	69,3



## Лабораторная работа 10

### Влияние температуры на электрическую проводимость

**Цель работы:** экспериментальное изучение температурной зависимости электрической проводимости сильного электролита и расчет энергии активации электрической проводимости.

**Задание:** измерить удельные электрические проводимости исследуемого раствора при различных температурах, рассчитать эквивалентные электрические проводимости, рассчитать энергию активации электрической проводимости раствора сернокислого цинка.

**Приборы и материалы:** кондуктометр в комплекте с электролитической ячейкой, термометр, термостат, пипетка на  $50\text{ см}^3$ , стаканчики на  $100\text{--}200\text{ см}^3$ .

**Реактивы:**  $ZnSO_4 - 1\text{ М}$ ; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

1. Измерить термометром температуру исследуемого раствора в рабочем стаканчике.

2. Измерить удельную электрическую проводимость раствора сернокислого цинка при комнатной температуре. Для этого залить раствор в ячейку так, чтобы электроды были полностью погружены в раствор. Результаты замеров занести в табл. 5.7.



Таблица 5.7

## Результаты опытов и расчетные данные

$t$ °C	$T$ , К	$\kappa$ , См·см <sup>-1</sup>	$\lambda$ , См·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$T^{-1}$	$\ln \lambda$

3. Из рабочего стаканчика отобрать пипеткой исследуемый раствор, перелить его в термостойкий стаканчик и поместить в термостат. Установить температуру на 5–7 градусов выше комнатной.

4. Через 3–5 минут нагретый раствор быстро перелить в ячейку и измерить его удельную электрическую проводимость.

5. Вернуть раствор в термостойкий стаканчик и вновь поместить в термостат, повысив температуру еще на 5–7 градусов. Измерить удельную электрическую проводимость.

6. Продолжать нагревание раствора до 72–75 °C, переливая его из ячейки в термостойкий стаканчик.

7. Продолжать измерения удельной электрической проводимости раствора, возвращая раствор из термостата в ячейку. Полученные данные заносить в первую и третью колонки табл. 5.7.

8. Рассчитать эквивалентные электрические проводимости раствора сернокислого цинка при всех температурах.

9. Построить график в осях  $\ln \lambda = f(T^{-1})$  и из тангенса угла наклона прямой к оси  $T^{-1}$  определить энергию активации электрической проводимости  $E_\lambda$ .



## Контрольные вопросы и задания по теме

1. Каковы методические особенности измерения электрической проводимости растворов электролитов с помощью рехордного моста?

2. Каковы методические особенности измерения электрической проводимости растворов электролитов с помощью кондуктометра?

3. Какие конструктивные элементы электролитической ячейки влияют на величину ее константы?

4. В чем состоит сущность методики определения константы электролитической ячейки?

5. Каков физический смысл понятий удельной, молярной и эквивалентной электрических проводимостей?

6. Как зависит молярная электрическая проводимость растворов электролитов от концентрации?

7. Что означают понятия степени электролитической диссоциации и константы электролитической диссоциации?



8. От каких факторов зависят степень электролитической диссоциации и константа электролитической диссоциации?
9. Как связаны степень электролитической диссоциации и константа электролитической диссоциации по закону разведения Оствальда?
10. Что означают понятия подвижности ионов, предельной подвижности ионов при бесконечном разбавлении?
11. Какие условия определяют вид закона Кольрауша?
12. Какой вид имеет уравнение закона Кольрауша для предельно разбавленных растворов?
13. Каковы особенности кондуктометрического титрования?
14. Какой вид могут иметь кривые кондуктометрического титрования?
15. Почему насыщенные растворы малорастворимых солей могут относиться к предельно разбавленным растворам?
16. Что такое произведение растворимости и какую информацию несет эти величина?
17. На чем основан метод определения растворимости соли по удельной электрической проводимости раствора?
18. От каких факторов зависит произведение растворимости малорастворимой соли?
19. Каковы причины влияния температуры на электрическую проводимость растворов электролитов.
20. Что такое энергия активации электрической проводимости? Как ее можно найти экспериментально?



## 6. Электрохимические системы

### 6.1. Основные термодинамические соотношения

Электрохимические системы, включающие заряженные межфазные границы, широко распространены в природе и технике, поэтому важно знать закономерности переноса заряда через границы. Если в системе имеются заряженные частицы, то объединенное уравнение термодинамики (2.11), записанное далее в виде уравнения (4.3), приобретает четвертую составляющую, учитывающую электрическую энергию

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (6.1)$$

где  $\varphi$  – электрохимический потенциал;  $q$  – заряд.

Понятие электрохимического потенциала является фундаментальным в электрохимии. По аналогии с химическим потенциалом в химической термодинамике электрохимический потенциал заряженных частиц определяется производной энергии Гиббса по заряду частицы.



Для определения физического смысла потенциал  $\varphi$  представляется как работа перенесения единичного воображаемого заряда из бесконечности в вакууме в данную точку. При этом термин «воображаемый» предполагает, что единичный заряд реагирует только на внешнее электрическое поле и не взаимодействует со средой. Экспериментальному определению доступна работа переноса реальной частицы (электрона, иона), поэтому в опытах измеряется или электрохимический потенциал, или разность электрохимических потенциалов, относящихся к разным фазам (чаще).

В *электрохимических системах* (электрохимических цепях) происходит преобразование энергии за счет протекания электрохимических процессов на электродах. Изменение свободной энергии Гиббса в изобарно-изотермических условиях при постоянном составе системы равно максимальной электрической работе  $zFE$ , которую можно получить при помощи электрохимической цепи

$$\Delta G = -zFE,$$

где  $z$  – число электронов;  $E$  – электродвижущая сила (ЭДС), т. е. разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи.

Приведенное уравнение служит основой для расчета свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  различных химических реакций. Для измерения ЭДС применяют компенсационный метод, при котором разность потенциалов на концах цепи компенсируется выверенной по эталону разностью потенциалов от внешнего источника тока.

## 6.2. Уравнение Нернста для гальванического элемента

Будем рассматривать только самопроизвольно протекающие электрохимические процессы, для которых  $E > 0$ . Электрохимические цепи такого вида называются *гальваническими элементами*.

Знак ЭДС устанавливается по значению потенциала правого электрода относительно левого. Положительному значению ЭДС соответствует самопроизвольно протекающая химическая реакция, в которой  $\Delta G < 0$ .

ЭДС обратимо работающего гальванического элемента определяется уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{исх}}}{a_{\text{кон}}},$$

где  $E^0$  – стандартная ЭДС,  $z$  – количество электронов,  $F$  – число Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $a_{\text{исх}}$  и  $a_{\text{кон}}$  – активности (или произведение активностей) исходных веществ и продуктов реакции соответственно.

При стандартной температуре уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{\text{исх}}}{a_{\text{кон}}}. \quad (6.2)$$

Суммарная электрохимическая реакция гальванического элемента складывается из двух электродных реакций, а ЭДС электрохимической системы является разностью электродных потенциалов

$$E = \varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{л}}, \quad (6.3)$$

где  $\varphi_{\text{п}}$  и  $\varphi_{\text{л}}$  – потенциалы правого и левого электродов (по положению при записи цепи).

Для электродного потенциала уравнения Нернста выглядят аналогично:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{исх}}}{a_{\text{кон}}} \quad \text{или} \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{\text{исх}}}{a_{\text{кон}}}, \quad (6.4)$$

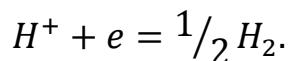
где  $\varphi^0$  – стандартный электродный потенциал,  $a_{\text{исх}}$  и  $a_{\text{кон}}$  – активности (произведение активностей) исходных веществ и продуктов электродной реакции соответственно.

Стандартная ЭДС электрохимической цепи связана с константой равновесия реакции  $K_1$  в гальваническом элементе через известные термодинамические соотношения  $\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE^0$ , откуда  $E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_1$ . По аналогии стандартный электродный потенциал связан с константой равновесия  $K_2$  электродной реакции

$$\varphi^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_2 \quad \text{или} \quad \varphi^0 = 0,059 \lg K_2. \quad (6.5)$$

Для экспериментального нахождения потенциала электрода необходимо подобрать второй электрод с известным потенциалом (электрод сравнения) и измерить ЭДС полученной цепи. В качестве универсального электрода сравнения используется стандартный водородный электрод.

Водородный электрод представляет собой платинированную пластину, погруженную в раствор кислоты и омываемую потоком пузырьков газообразного водорода. На электроде протекает реакция



Уравнение Нернста для водородного электрода имеет вид

$$\varphi_{H^+/H, Pt} = \varphi_{H^+/H, Pt}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}}.$$

Значение стандартного потенциала водородного электрода, для которого  $a_{H^+} = 1$  и  $p_{H_2} = 1 \text{ атм}$  ( $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ), принято за нуль, т. е.  $\varphi_{H^+/H_2, Pt}^0 = 0$ .



В лабораторном практикуме в качестве электрода сравнения используется хлорсеребряный электрод благодаря таким его преимуществам как безвредность, доступность и стабильность потенциала, сохраняющаяся длительное время. Этот электрод относится к электродам второго типа и состоит из серебряного проводника, покрытого труднорастворимой пастой хлорида серебра и погруженного в раствор хлористого калия  $Cl^-$ ,  $AgCl|Ag$ . Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода при 298 К составляет 0,22233 В. Потенциал электрода зависит от концентрации ионов хлора (концентрации хлористого калия) с учетом условий хранения электрода. Для использования рекомендуется значение 0,22В, т. е.  $\varphi_{Cl^-, AgCl|Ag} = 0,22$  В.

*Электродным потенциалом* называется ЭДС электрохимической цепи, построенной из стандартного водородного электрода и электрода, на котором протекает окислительно-восстановительная полуреакция. При записи таких цепей стандартный водородный электрод всегда располагается слева, и тогда для ЭДС уравнение (6.3) можно записать в виде  $E = \varphi$  (у потенциала писать индекс, связанный с его местоположением в цепи, в этом случае нет необходимости).

Величины электродных потенциалов зависят от концентраций всех компонентов, участвующих в окислительно-восстановительной полуреакции. Если некоторые компоненты являются твердыми веществами, то их концентрации не изменяются в ходе реакции и учитываются стандартным электродным потенциалом, для которого активность потенциалопределяющего иона принимается равной единице.

Стандартные потенциалы различных электродов оценены относительно нулевого значения потенциала стандартного водородного электрода и сведены в таблицы стандартных электродных потенциалов. При помощи таких таблиц легко составлять уравнения самых разнообразных электрохимических реакций, решать вопрос о направлении и полноте их протекания. По положению электрода в таблице стандартных потенциалов можно оценивать процессы, идущие на электроде, если он используется в паре с любым другим электродом. При этом реакции, протекающие на правом, более электроположительном электроде, записывают как восстановительные, на левом – как окислительные.

Особый случай представляют стеклянные электроды, характеристики которых не табулированы. В настоящее время на практике широкое распространение получили ионоселективные электроды (рис. 6.1).





**Рис. 6.1. Стекланный электрод**

Если составить цепь из хлорсеребряного и стекланный электродов, обратимых относительно катиона и аниона исследуемого электролита, то с ее помощью можно определить среднеионный (средний) коэффициент активности. В настоящее время цепь данных электродов можно заменить специально подобранным комбинированным ионоселективным электродом.

ЭДС гальванического элемента по уравнению (6.3) равна разности потенциалов стекланный  $\varphi_{ст}$  и хлорсеребряный  $\varphi_{Cl^-|AgCl|Ag}$  электродов:

$$E = \varphi_{ст} - \varphi_{Cl^-|AgCl|Ag} = \varphi_{ст}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \left( \varphi_{Cl^-|AgCl|Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}} \right).$$

После преобразования уравнения с учетом соотношения (5.4), связывающего рациональный коэффициент активности с концентрацией, можно получить удобную для использования форму

$$E = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm} + \frac{2RT}{F} \ln c_{HCl}. \quad (6.6)$$

Зная стандартную ЭДС гальванического элемента  $E^0$ , можно рассчитать средний ионный коэффициент активности электролита. Стандартную ЭДС в цепях со стекланный электродом можно найти экспериментально. Рассмотрим теоретическое обоснование этого подхода и перепишем уравнение (6.6) в виде

$$E - \frac{2RT}{F} \ln c_{HCl} = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm},$$

который интересен тем, что в правой части содержит слагаемое со средним коэффициентом активности.

Для удобного использования переобозначим левую часть через  $y = E - \frac{2RT}{F} \ln c_{HCl}$  и получим  $y = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm}$ .

Величина  $f_{\pm}$  по уравнению Дебая – Гюккеля (5.5) при предельном разбавлении раствора стремится к единице, поэтому второе слагаемое пра-

вой части уравнения обращается в нуль. В правой части остается только стандартная ЭДС и левая часть становится равной величине  $E^0$ , т. е.  $y = E^0$ . Это значит, что экстраполируя зависимость  $y = f(\sqrt{c})$  к нулевой концентрации, можно графически определить значение стандартной ЭДС используемого гальванического элемента.

После этого по уравнению (6.6) легко рассчитать средний ионный коэффициент активности. Т. к. при комнатной температуре  $\frac{2,3 RT}{F} = 0,059$  В, расчетная формула принимает вид

$$lgf_{\pm} = \frac{E - E^0 - 2 \cdot 0,059 lg c_{HCl}}{2 \cdot 0,059}. \quad (6.7)$$

Использование цепи из серебряного и галогенид-серебряного электродов позволяет определить такую аналитическую величину как произведение растворимости малорастворимой соли – галогенидов серебра.

В цепи из серебряного и хлорсеребряного электродов выражение для ЭДС имеет вид

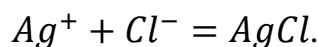
$$E = \varphi_{Ag^+|Ag} - \varphi_{Cl^-|AgCl|Ag} = \varphi_{Ag^+|Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} - \left( \varphi_{Cl^-|AgCl|Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}} \right) \text{ или}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}, \text{ где } a_{Ag^+}, a_{Cl^-} - \text{активности ионов серебра и хлора.}$$

При небольших концентрациях вместо активностей можно использовать концентрации и уравнение Нернста для исследуемой цепи примет вид

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-}. \quad (6.8)$$

На правом электроде рассматриваемой идет восстановление серебра  $Ag^+ + e = Ag$ ; на левом – окислительная реакция  $Ag + Cl^- = AgCl + e$ , тогда суммарная реакция – это реакция образования малорастворимого хлорида серебра



Константа равновесия данной реакции  $K = \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}}$  в знаменателе содержит произведение активностей, которое по определению (5.11) является произведением растворимости соли. При этом активность твердой соли можно принять за единицу и тогда

$$K = \frac{1}{a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}} = \frac{1}{\text{ПР}}. \quad (6.9)$$

Константа равновесия связана со стандартной ЭДС цепи соотношением  $E^0 = \frac{RT}{F} \ln K$ . С учетом (6.9) выражение для стандартной ЭДС принимает вид  $E^0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{\text{ПР}}$ . Подставив это выражение в (6.8), по-



лучаем общий вид уравнения Нернста  $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{\text{ПР}} + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}$  в форме  $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}}{\text{ПР}}$ , которая позволяет вычислить произведение растворимости хлорида серебра  $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}}{\text{ПР}}$  по экспериментально определенной ЭДС цепи.

При температуре опыта, которую можно принять за 298 К, коэффициент уравнения Нернста составляет  $\frac{2,3RT}{F} = 0,059$  В, поэтому в окончательном виде расчетная формула проста:

$$E = 0,059 \lg \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}}{\text{ПР}}. \quad (6.10)$$

Произведения растворимости других галогенидов определяются аналогично. В табл. 6.1 представлены справочные значения произведений растворимости галогенидов серебра.

**Таблица 6.1**

**Произведения растворимости некоторых веществ при 298 К**

Соединение	Произведение растворимости	Численное значение ПР
$\text{AgCl}$	$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
$\text{AgBr}$	$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$	$6 \cdot 10^{-13}$
$\text{AgI}$	$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]$	$1 \cdot 10^{-16}$

Использование комбинированного электрода позволяет заменить цепь из серебряного и галогенид-серебряного электродов получать те же экспериментальные данные.



**Лабораторная работа 11**  
**Определение среднего коэффициента активности электролита**

**Цель работы:** изучение устройства электрохимической системы на примере цепи с ионоселективным электродом, освоение потенциометрического метода исследования.

**Задание:** определить средний коэффициент активности соляной кислоты методом потенциометрии и сравнить со справочной величиной.

**Приборы и материалы:** иономер лабораторный И-160МИ, датчик температуры, ионоселективный электрод, стаканчики на 50 см<sup>3</sup>, пипетки на 20 см<sup>3</sup> – 1 шт., на 10 см<sup>3</sup> – 2 шт.

**Реактивы:** HCl – 0,1М; AgNO<sub>3</sub> – 0,1 М; дистиллированная вода.



## Порядок выполнения работы

1. Включить питание иономера в сеть 220 В.
2. Установить в штатив модуля стаканчик на 50 см<sup>3</sup> и с помощью пипетки налить в него 20 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты. Внести несколько капель нитрата серебра для создания хлорсеребряного электрода в растворе, насыщенном относительно ионов серебра.
3. Измерение температуры раствора осуществляется термодатчиком, штекер которого присоединен к иономеру. Опустить термодатчик в стаканчик и измерить температуру исследуемого раствора. Значение температуры будет высвечиваться в правом углу табло иономера. После этого термодатчик убрать.
4. Закрепленный в штативе и подключенный к иономеру комбинированный электрод освободить от чехла, ополоснуть струйкой воды из промывалки и опустить в стаканчик с исследуемым раствором. Для установления электродного равновесия требуется от 2 до 5 минут. Возможности прибора позволяют для таких случаев с медленно устанавливающимся параметром использовать режим автоизмерения, поэтому необходимо нажать кнопку «Автоизмерение». После звукового сигнала иономера определить значение ЭДС гальванического элемента, которое высвечивается в центре табло. Показания записать во вторую колонку табл. 6.2.

**Таблица 6.2**

**Результаты опытов и расчетные данные**

$c_{HCl}, M$	$E, В$	$y = E - 2 \cdot 0,059 \lg c_{HCl}$	$\sqrt{c_{HCl}}$	$\lg f_{\pm}$	$f_{\pm}$
0,1					
0,05 и т. д.					

5. Произвести разбавление исследуемого раствора в два раза. Для этого пипеткой на 10 см<sup>3</sup> отобрать раствор из рабочего стаканчика и вылить его в емкость с надписью «Слив серебра», в исходный раствор другой пипеткой добавить 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Предварительно штатив с электродом поднять и отвести в сторону.

6. Вновь произвести измерение ЭДС гальванического элемента, включив кнопку «Автоизмерение». Дождавшись звукового сигнала иономера после установления равновесия (3–5 минут), занести полученное значение ЭДС в таблицу.

7. Повторить разбавление раствора с последующим измерением ЭДС ещё 3 раза, всякий раз записывая показания.

8. Построить график зависимости  $y = f(\sqrt{c_{HCl}})$ , где  $y = E - 2 \cdot 0,059 \lg c_{HCl}$ . Экстраполируя зависимость до нулевой концентрации по отрезку на ординате, определить значение стандартной ЭДС  $-E^0$ .



9. Используя уравнение  $E = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln c_{HCl} + \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm}$ , вычислить значения  $\ln f_{\pm}$  и  $f_{\pm}$  для различных концентраций раствора  $HCl$  и данные занести в табл. 6.2.

10. Сравнить полученные данные со справочными, представленными в таблице:

$c, M$	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
$f_{\pm}$	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,83	0,796	0,767

или графике (рис. 6.2):

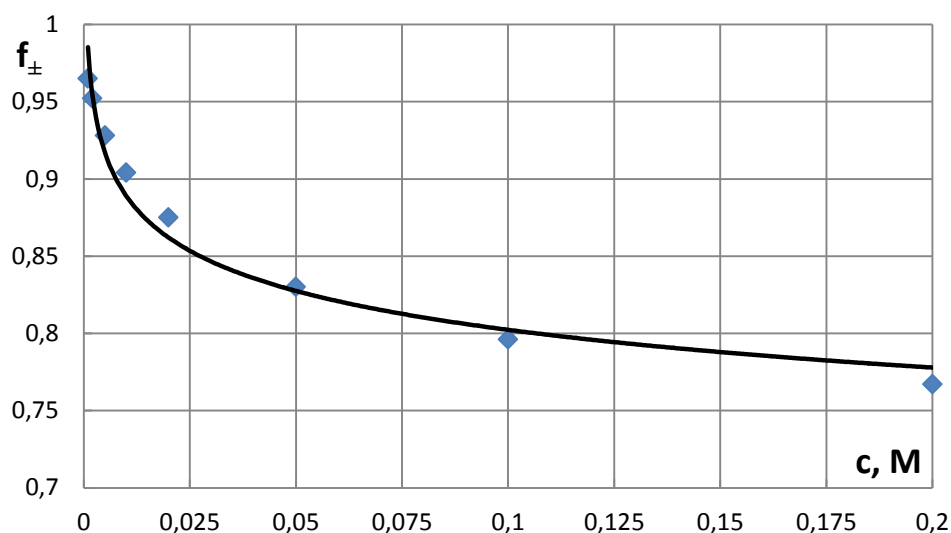


Рис. 6.2. Влияние концентрации на средний коэффициент активности соляной кислоты



## Лабораторная работа 12

### Определение растворимости малорастворимой соли потенциометрическим методом

**Цель работы:** изучение устройства электрохимической системы на примере цепи с серебряным и хлорсеребряным электродами, освоение потенциометрического метода исследования.

**Задание:** по измеренным значениям ЭДС определить произведение растворимости галогенидов серебра, сравнить полученные значения со справочными.

**Приборы и материалы:** потенциометр, серебряный электрод – 2 шт.; пробирки в штативе – 4 шт.; электролитический ключ (мостик).

**Реактивы:**  $AgNO_3$  – 0,1 М;  $KCl$  – 0,1 М;  $KBr$  – 0,1 М;  $KI$  – 0,1 М; дистиллированная вода.



## Порядок выполнения работы

1. Установить рабочий ток потенциометра (скомпенсировать ЭДС аккумулятора и ЭДС элемента Вестона).
2. Составить электрохимическую цепь



Для этого в чистую пробирку налить небольшое количество нитрата серебра, в другую – небольшое количество хлористого калия и добавить несколько капель раствора нитрата серебра до появления белого осадка (это необходимо для создания хлорсеребряного электрода). В обе пробирки опустить серебряные электроды, которые предварительно тщательно зачистить до металлического блеска. Соединить стаканчики серебряный и хлорсеребряный электроды электролитическим ключом (солевым мостиком).

Для устранения скачков диффузионного потенциала необходимо использовать электролитический мостик, заполненный раствором нитрата калия

Присоединить электроды к потенциометру, измерить ЭДС составленной цепи и записать значение в вольтах. При измерениях использовать инструкцию к прибору.

3. Аналогично составить цепи с бромсеребряным и йодсеребряным электродами



Перед использованием в другой цепи серебряный электрод, бывший в контакте с малорастворимым галогенидом серебра, промыть и зачистить, раствор галогенид-серебряного электрода слить в бутыл «Слив серебра», а стаканчик тщательно промыть.

4. Поочередно определить их ЭДС. По уравнению (6.9) рассчитать произведение растворимости серебра, используя соотношения (5.3) для расчета ионных концентраций электролита.

5. Сравнить экспериментально полученные значения ПР со справочными значениями и сделать вывод о результатах работы.

*Примечание.* При выполнении работы с комбинированным электродом следует придерживаться методики предыдущей работы.



## Лабораторная работа 13 Потенциометрическое титрование

**Цель работы:** ознакомление с потенциометрическим методом анализа на примере титрования смеси галогенидов калия нитратом серебра.





**Задание:** измерять ЭДС исследуемого гальванического элемента после каждого добавления титранта. Построить кривую потенциометрического титрования, определить точки эквивалентности и определить тип присутствующих ионов галогенидов и рассчитать их концентрации.

**Приборы и материалы:** потенциометр РЗ7; аккумулятор (батарея); элемент Вестона; серебряный электрод; хлорсеребряный электрод сравнения; магнитная мешалка; электролитический ключ (солевой мостик); бюретка на штативе; пипетки на 10 см<sup>3</sup>.

**Реактивы:**  $AgNO_3$  – 0,01 М; исследуемый раствор, содержащий смесь галогенидов калия в неизвестных соотношениях; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

1. Собрать схему установки и отрегулировать рабочий ток потенциометра.

2. Налить в стаканчик 10 мл исследуемого раствора и опустить в него серебряный проводник, тем самым приготовив исследуемый электрод. Соединить его солевым мостиком, заполненным насыщенным раствором  $KNO_3$ , с хлорсеребряным электродом сравнения.

Подключить полученный гальванический элемент к соответствующим клеммам потенциометра и измерить его ЭДС.

3. Добавляя из бюретки к исследуемому электроду по 0,5 см<sup>3</sup> 0,01 М  $AgNO_3$  и перемешивая его, оттитровать исследуемый раствор. После каждого добавления титранта измерять ЭДС цепи. Когда она станет равной нулю, поменять полярность электродов и продолжить титрование до её равномерного роста.

4. Результаты измерения внести в табл. 6.3 и показать преподавателю.

Таблица 6.3

### Результаты опытов и расчетные данные

$V_{AgNO_3}, \text{см}^3$	$E, \text{В}$	Полярность исследуемого электрода ( $\pm$ )	$\varphi_{\text{исслед.}}, \text{В}$

5. Рассчитать потенциал исследуемого галогенид-серебряного электрода  $\varphi_{\text{исслед.}}$  по формуле (6.3) с учетом его полярности. Принять потенциал электрода сравнения равным 0,22В.

6. Построить кривую потенциометрического титрования в координатах  $\varphi_{\text{исслед.}} = f(V_{AgNO_3})$ . Определить из графика точки эквивалентности и рассчитать концентрации галогенид-ионов.



## Лабораторная работа 14

### Определение ЭДС гальванического элемента

**Цель работы:** ознакомление с методикой измерения ЭДС гальванического элемента с помощью потенциометра и определения электродных потенциалов по измеренным ЭДС и по уравнению Нернста.

**Задание:** По измеренным значениям ЭДС используемых цепей определить потенциалы медного и цинкового электродов при указанных концентрациях и по их разнице рассчитать ЭДС элемента Якоби – Даниэля; рассчитать значения электродных потенциалов по уравнению Нернста и по их разнице определить ЭДС цепи; сравнить экспериментальные и рассчитанные величины.

**Приборы и материалы:** потенциометр в комплекте с гальванометром и нормальным элементом Вестона, аккумулятор (батарея), хлорсеребряный электрод, электролитический ключ, медная и цинковая пластинки, стаканчики (или пробирки) для растворов.

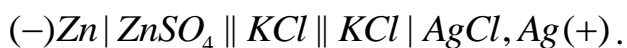
**Реактивы:**  $\text{CuSO}_4$  – 0,01; 0,1 и 1,0 М<sub>э</sub> ;  $\text{ZnSO}_4$  – 0,01; 0,1 и 1,0 М<sub>э</sub>; медная и цинковая пластинки с проводами для прикрепления в потенциометру; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

1. Подсоединить к клеммам потенциометра аккумулятор, элемент Вестона и гальванометр. Установить рабочий ток потенциометра, воспользовавшись аккумулятором (или батареей) и элементом Вестона. Переключить потенциометр на нормальный элемент и соответствующими ручками добиться нулевого положения стрелки гальванометра при включении цепи. При необходимости использовать инструкцию к потенциометру, находящуюся на рабочем месте.

2. Переключить потенциометр в рабочее положение на клеммы «X<sub>1</sub>».

3. Составить гальванический элемент из хлорсеребряного электрода сравнения и Zn-электрода в 0,01 М<sub>э</sub>  $\text{ZnSO}_4$  (цинковую пластинку нужно зачистить наждачной бумагой и затем промыть дистиллированной водой). Электроды соединить электролитическим ключом, заполненным раствором KCl. Электрохимическая цепь записывается как



4. Измерить ЭДС цепи, подсоединив электроды к клеммам «X<sub>1</sub>» потенциометра, соблюдая их полярность и замкнув потенциометр и исследуемую цепь специальной кнопкой ключа. Ручками на панели потенциометра справа добиться нулевого положения гальванометра. Выписать показания в окошечках с учетом их разряда. При качественном выполнении работы точность измеренной величины в вольтах составляет 0,00n (три знака по-

сле запятой). Записать значение ЭДС исследуемого элемента в колонку 2 табл. 6.4.

5. Повторить то же самое с растворами 0,1 и 1,0 М<sub>э</sub> ZnSO<sub>4</sub>.

6. Собрать цепь  $(-)Ag, AgCl | KCl || KCl || CuSO_4 | Cu(+)$ , используя последовательность действий, описанных выше. Измерить ее ЭДС и записать значение в колонку 4 табл. 6.4.

7. Провести аналогичные измерения ЭДС цепи с медным электродом в растворах 0,1 и 1,0 М<sub>э</sub> (для более точного определения ЭДС в цепь последовательно с медным электродом рекомендуется подключить элемент Вестона).

8. Составить цепь (гальванический элемент Якоби – Даниэля)



Медную и цинковую пластинки погрузить в соответствующие растворы с концентрацией 0,01 М<sub>э</sub>. Соединить растворы электролитическим ключом. Включить составленную цепь в измерительную схему потенциометра, перевести его в рабочее состояние и измерить ЭДС. Записать полученное значение в колонку 6 табл. 6.4.

9. Аналогично провести измерения ЭДС цепи Якоби – Даниэля в растворах 0,1 и 1,0 М<sub>э</sub>.

10. Результаты, записанные в табл. 6.4, показать преподавателю.

**Таблица 6.4**

**Экспериментальные и расчетные данные**

Концентрация раствора, М <sub>э</sub>	Электрод $Zn^{2+}/Zn$		Электрод $Cu^{2+}/Cu$		ЭДС
	$E, В$	$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}$	$E, В$	$\varphi_{Cu^{2+}/Cu}$	
0,01					
0,1					
1,0					

11. Используя соотношение (6.3) из экспериментальных значений ЭДС, вычислить электродные потенциалы медного и цинкового электродов, заполнить колонки 3 и 5 табл. 6.4.

12. Используя это же соотношение и вычисленные значения электродных потенциалов, рассчитать ЭДС цепи Якоби – Даниэля.

13. Пользуясь средними коэффициентами активности растворов сульфата цинка и меди (табл. 6.5), по уравнению (6.4) рассчитать потенциалы цинкового и медного электродов в растворах 0,01; 0,1 и 1,0 М<sub>э</sub>. Сравнить вычисленные значения с найденными экспериментально, проанализировать результаты.



14. По разнице потенциалов медного и цинкового электродов, вычисленных по п. 13, рассчитать ЭДС элемента Якоби – Даниэля при равных концентрациях растворов. Сравнить полученные значения с найденными экспериментально и рассчитанными по п. 12.

**Таблица 6.5**

**Средние коэффициенты активности  $f_{\pm}$  растворов  $ZnSO_4$  и  $CuSO_4$**

Концентрация раствора, М <sub>э</sub>	$ZnSO_4$	$CuSO_4$
0,01	0,477	0,530
0,1	0,202	0,200
1,0	0,063	0,062

При расчетах использовать справочные данные:

– потенциал хлорсеребряного электрода (электрода сравнения)

$$\varphi^0_{Cl^- / AgCl, Ag} = 0,22 \text{ В};$$

– стандартные электродные потенциалы цинкового и медного электродов

$$\varphi^0_{Zn^{2+} / Zn} = -0,763 \text{ В}; \quad \varphi^0_{Cu^{2+} / Cu} = 0,337 \text{ В}.$$



### **Лабораторная работа 15** **Определение стандартного редокс-потенциала** **ферри-ферроэлектрода**

**Цель работы:** ознакомление с методикой измерения ЭДС гальванического элемента с помощью иономера, определение потенциала окислительно-восстановительного электрода на примере ферри-ферроэлектрода при различных соотношениях ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , расчет стандартного потенциала и константы равновесия.

**Задание:** По измеренным значениям ЭДС окислительно-восстановительных цепей определить потенциалы электрода  $Fe^{2+}, Fe^{3+} | Pt$  при различных соотношениях указанных концентраций, по среднеарифметическому значению рассчитать стандартный потенциал электрода  $Fe^{2+}, Fe^{3+} | Pt$  и константу равновесия окислительно-восстановительной реакции.

**Приборы и материалы:** иономер универсальный ЭВ-74; бюретки на штативе для отмеривания и для титрования; колбы для титрования; пипетки; стаканчики.



**Реактивы:**  $\text{FeCl}_3$  – 0,1 М;  $\text{FeSO}_4$  – 0,1 М;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – 0,1 М;  $\text{KMnO}_4$  – 0,1 М;  $\text{KI}$  – 10 %; крахмал – 1 %; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

1. Заполнить бюретки для отмеривания растворами  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeSO}_4$ . Приготовить в 4-х стаканчиках по 30 см<sup>3</sup> смесей растворов хлорида и сульфата железа в соотношениях 9:1; 7:3; 3:7; 1:9 (по объему).

2. В первую смесь погрузить платиновый и хлорсеребряный электроды и перемешать раствор, омывая им электроды, стаканчик установить на подставку. Через 3-5 минут измерить ЭДС цепи. С конструктивными особенностями измерительной схемы (устройством электродов, принципом измерения, со шкалой иономера) можно ознакомиться по инструкции на рабочем месте.

3. Аналогично провести измерения ЭДС в других смесях растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeSO}_4$ . Получаемые значения ЭДС в вольтах занести в колонку 2 табл. 6.6.

**Таблица 6.6**

### Экспериментальные и расчетные данные

Соотношение объемов $\text{FeCl}_3$ и $\text{FeSO}_4$	ЭДС, В	Результаты титрования, V, мл		$\varphi_{\text{red/ox}}$
		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{KMnO}_4$	
9:1				
7:3				
3:7				
1:9				

4. Из первой смеси отобрать две пробы по 10 см<sup>3</sup>. В первой из проб определить содержание ионов  $\text{Fe}^{2+}$  титрованием смеси раствором перманганата калия. Точку эквивалентности установить по переходу желтоватой окраски раствора в коричнево-красную. Записать объем раствора перманганата калия, пошедший на титрование, в колонку 4 табл. 6.6.

5. Во второй пробе определить содержание ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Для этого добавить 5 см<sup>3</sup>  $\text{KI}$  и через 3–5 минут выделившийся йод оттитровать раствором тиосульфата натрия с добавлением крахмала в конце титрования. Точку эквивалентности установить по отсутствию посинения при добавлении крахмала в бесцветный раствор. Записать объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, в колонку 3 табл. 6.6.

6. Аналогичные определения провести, отбирая парные пробы по 10 см<sup>3</sup> из оставшихся смесей.

7. Заполненную экспериментальными данными табл. 6.6 показать преподавателю.



8. По уравнению (6.3) рассчитать окислительно-восстановительный потенциал ферри-ферроэлектрода –  $\varphi_{red/ox}$  или  $\varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}|Pt}$ . При расчете учитывать соотношение между измеренной ЭДС и потенциалом электрода сравнения (хлорсеребряного электрода), равным 0,22 В. Исходя из того, что ЭДС цепи всегда положительна, уравнение (6.3) для ряда смесей будет иметь вид

$$E = \varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}|Pt} - \varphi_{Cl^{-},AgCl|Ag},$$

для других, наоборот,  $E = \varphi_{Cl^{-},AgCl|Ag} - \varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}|Pt}$ .

9. По уравнению (6.4), которое для изучаемой окислительно-восстановительной реакции  $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$  примет вид  $\varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}|Pt} = \varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}|Pt}^0 + 0,059 \lg \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$ , вычислить стандартный потенциал ферри-ферроэлектрода для каждой из смесей и его среднее арифметическое значение. Сравнить полученное значение со справочным.

*Примечание.* Вместо отношения концентраций ионов под знаком логарифма можно подставлять пропорциональные им объемы тиосульфата натрия и перманганата калия, полученные при титровании.

10. Используя численное значение стандартного потенциала по формуле (6.5) найти константу ионного равновесия.

11. Отчет по лабораторной работе должен завершаться анализом полученных результатов и выводом.



### Контрольные вопросы и задания по теме

1. Что означают понятия растворимости и произведения растворимости малорастворимой соли?
2. Как устроены серебряный и галогенид-серебряный электроды?
3. Как выглядит уравнение Нернста для используемых электродов при стандартной температуре?
4. Каковы методические особенности определения произведения растворимости малорастворимой соли методом потенциометрии?
5. Как собрать электрохимическую цепь, зная местоположение электродов в таблице стандартных электродных потенциалов?
6. Какие процессы происходят на правом электроде электрохимической цепи? На левом?
7. Как связана ЭДС электрохимической цепи с электродными потенциалами?
8. Какую роль играет водородный электрод в электрохимических исследованиях?
9. Какой знак имеет ЭДС, если реакция в электрохимической цепи протекает самопроизвольно?





10. Каков общий вид уравнения Нернста для ЭДС и электродного потенциала.
11. Что такое окислительно-восстановительные электроды?
12. Какой вид имеет уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода?
13. Что такое стандартный электродный потенциал, что такое стандартная ЭДС цепи?
14. Какова связь константы равновесия со стандартным электродным потенциалом?
15. Из каких полуэлементов состоит элемент Якоби – Даниэля?
16. Каковы особенности методики измерения ЭДС с помощью потенциометра, рН-метра и иономера?
17. В чем состоит сущность метода потенциометрического титрования?




## 7. Химическая кинетика

### 7.1. Общие теоретические представления

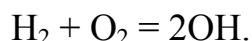
Химическая кинетика занимается исследованием протекания реакции во времени. Изучение кинетических закономерностей реакций позволяет выявить их механизм, установить факторы, влияющие на скорость процесса, и предложить приемы его интенсификации.

Отличие кинетики от термодинамики состоит в их подходе к тому пути, по которому осуществляется превращение реагентов в продукты. В химической термодинамике для определения состава равновесной смеси необходимо задать только начальное и конечное состояние системы. Результат расчета не зависит от конкретного способа перехода реагентов в продукты. Для химической кинетики именно это принципиально важно: *как* образуются конечные продукты, *какие* они образуют промежуточные вещества (*интермедиаты*) и т. д.

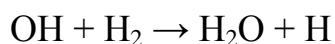
Стехиометрические уравнения, с помощью которых изображают химические реакции, отражают лишь материальный баланс процесса и вовсе не соответствуют реальному пути перехода исходных веществ в конечные. В действительности почти всегда исходные реагенты сначала превращаются в неустойчивые интермедиаты – частицы с высокой реакционной способностью (радикалы, ионы, ион-радикалы и т. д.). Эти частицы легко вступают во вторичные взаимодействия как друг с другом, так и с исходными веществами, и в результате возникает сложная система одновременно протекающих реакций, которые в конечном итоге и приводят к образованию продуктов.



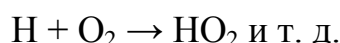
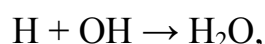
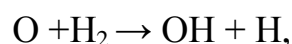
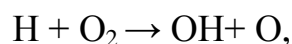
Известно, что водород и кислород в молекулярном виде никогда напрямую не образуют воду. Начальной стадией процесса окисления водорода является образование двух гидроксильных радикалов



Образовавшиеся гидроксильные радикалы взаимодействуют с присутствующим в значительно больших концентрациях водородом:

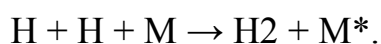


и далее возникает целая цепочка стадий, т. е. вторичных реакций, таких как



Стоит заметить, что в уравнениях элементарных реакций, подобных приведенным, обычно используют стрелку, в стехиометрических уравнениях сложных процессов используют знак равенства.

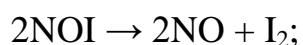
Число возможных комбинаций реагентов, интермедиатов и продуктов возрастает до многих десятков, если иметь в виду, что рекомбинация двух небольших радикалов требует участия третьей частицы, которая уносит избыток кинетической энергии сталкивающихся частиц и таким образом не позволяет образовавшейся молекуле вновь диссоциировать:




Совокупность всех реакций, которые в данных условиях могут реально протекать в реакционной системе и в сумме реализуют стехиометрическое превращение исходных веществ в конечные продукты, называют *механизмом химической реакции*.

В *элементарных реакциях* исходные вещества непосредственно превращаются в продукты без образования каких-либо интермедиатов, т. е. протекают именно так, как записаны их стехиометрические уравнения. Это химические превращения, которые приводят либо к возникновению, либо к исчезновению радикалов, ионов, ион-радикалов, т. е. частиц с высокой реакционной способностью, и которые протекают путем разрыва или образования одной связи.

Элементарные реакции относятся к классу *простых* реакций. Кроме элементарных, к классу простых относятся одностадийные реакции, где исходные и конечные частицы представляют термодинамически вполне устойчивые молекулы. Это такие реакции:





Эти и подобные им реакции относят к простым из-за отсутствия достоверных экспериментальных фактов, которые доказывали бы обратное. Например, долгое время реакция  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  считалась простой. Лишь в 1950 г. более тщательное изучение этой реакции обнаружило, что в действительности она протекает через образование промежуточной частицы – атомарного йода.

Главной характеристикой элементарных реакций является их *молекулярность* – минимальное число частиц, необходимое для реализации данной реакции. Так, диссоциация молекулярного брома  $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br} + \text{Br}$  является мономолекулярной; реакция  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$  является бимолекулярной; реакция  $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}^*$  является тримолекулярной.

*Сложное химическое превращение* протекает в одну или несколько стадий; совокупность и последовательность стадий определяют механизм реакции. Число частиц (молекул, атомов, ионов), принимающих участие в одной стадии (иначе говоря, в одном элементарном акте), называется *молекулярностью стадии*. Существуют одно-, би- и реже тримолекулярные реакции.

Иногда говорят о молекулярности по веществу (частице), например тримолекулярная реакция  $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}^*$  будет бимолекулярной по H и мономолекулярной по M.


подавляющее большинство реальных химических реакций, которые мы изображаем простыми стехиометрическими уравнениями, отражающими закон сохранения вещества, в действительности являются сложными процессами, включающими десятки, а иногда и сотни элементарных стадий.

Особенность химической кинетики состоит в том, что она рассматривает не отдельные атомы и молекулы, а вещества, т. е. рассматривается *макросистема*, которая включает огромное число микрообъектов (атомов и молекул), полностью идентичных по своей химической природе, но распределенных по различным уровням энергии. Изучая пространственно-временную эволюцию макросистемы с помощью методов химической кинетики, мы получаем количественные характеристики процесса, статистически усредненные по некоторому ансамблю частиц с равновесным или неравновесным распределением энергии по колебательным, вращательным и поступательным степеням свободы.

Для системы с большим числом частиц измеряемая скорость химической реакции будет существенным образом зависеть от макроскопических характеристик ансамбля микрочастиц – их фазового состояния, температуры, давления и концентрации и т. д.

Раздел химической кинетики, в котором решаются задачи макроскопического описания химических процессов и их развития во времени и пространстве, носит название *формальной (феноменологической) кинетики*.

Такое описание представляет собой одно или несколько дифференциальных или алгебраических уравнений и является математической мо-



делью химического процесса, в котором реальные его участники «обезличены» и скрыты под условными обозначениями – А, Х, R. Именно поэтому математические модели процессов, которые разработаны в феноменологической кинетике, являются универсальными и пригодными для описания любых реальных макроскопических систем.

Совсем иные подходы используются во втором разделе химической кинетики – *теории химической кинетики* или динамике элементарного акта. Здесь рассматриваются только элементарные реакции атомов и молекул, находящихся в заданных квантовых состояниях; здесь конечная цель – теоретический расчет скоростей химических реакций, рассмотрение динамики взаимодействия индивидуальных атомов и молекул проводится на микроскопическом уровне с использованием данных о внутреннем строении реагирующих частиц.

Реакционная система в химической кинетике – часть реакционного пространства, которая ограничена контрольной поверхностью и включает внутри себя составляющие вещества – реагенты, интермедиаты и продукты, а также инертные компоненты. Реакционная система может быть *закрытой и открытой*. В закрытой реакционной системе отсутствует массообмен с внешней средой. Если на такую систему наложено дополнительное условие постоянства объема, то ее называют *статической*.


При выполнении лабораторных работ будем считать, что если не оговорено иное, то химическая реакция протекает при постоянной температуре и в термически однородной реакционной системе.

## 7.2. Скорость простых химических реакций

Наиболее корректным можно считать следующее определение скорости: это число элементарных актов, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства. При этом число элементарных актов выражают не в абсолютных единицах, а в молях или дольных единицах (ммоль, мкмоль, кмоль).

Реакционным пространством может быть не только объем, но и поверхность (например, в гетерогенном катализе), поэтому скорость реакции выражают в  $\text{моль/м}^3 \cdot \text{с}$  (М/с) или  $\text{моль/м}^2 \cdot \text{с}$ .

Указанная размерность формально соответствует скорости изменения концентрации раствора. Важно иметь в виду, что последняя может изменяться не только в результате химической реакции, но и из-за непостоянства объема реакционного пространства. Реагенты могут непрерывно поступать в реакционную систему, а продукты выводиться из нее, что также изменяет их концентрацию. Следовательно, выражая скорость через число элементарных актов, мы учитываем только химическое превращение реагентов в продукты. Поэтому в общем случае скорость химической реакции может быть не тождественна скорости изменения концентрации реагента или продукта.



В то же время прямых экспериментальных методов, позволяющих непосредственно измерять число элементарных актов, не существует, поэтому чаще всего концентрации веществ и их изменение во времени оказываются единственным источником информации о реакционной системе и ее временной эволюции.

В связи с этим возникает принципиально важный вопрос – как из экспериментально определяемых концентраций реагента или продукта или, более точно, скоростей их изменения найти скорость собственно химической реакции. Ответ на него зависит от типа реакционной системы закрытой или открытой, точечной или распределенной. Этот вопрос в каждом конкретном случае рассматривается отдельно.

Запишем химическое уравнение элементарной реакции



где  $A$  и  $B$  – реагенты,  $Z$  – продукт;  $a$ ,  $b$  и  $z$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

В каждом элементарном акте реакции (7.1) расходуется  $a$  частиц (молекул, атомов и т. п.) реагента  $A$  и  $b$  частиц реагента  $B$ ; образуется  $z$  частиц продукта  $Z$ . Для скорости расходования  $A$  и  $B$  и скорости накопления  $Z$  можно записать соотношения  $-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{d\tau} = \frac{1}{z} \frac{dc_Z}{d\tau}$ .

### 7.3. Кинетический закон действующих масс

Один из основных постулатов химической кинетики: скорость простой реакции пропорциональна произведению концентрации каждого из веществ (частиц), реализующих эту реакцию, в степенях, равных их молекулярности по данному веществу (частице). Для реакции (7.1) выражение для скорости имеет вид

$$\pm \frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^a \cdot c^b. \quad (7.2)$$

Это математическое выражение фундаментального кинетического закона действующих масс, в котором коэффициент пропорциональности  $k$  называется *константой скорости реакции*.

Величина константы скорости реакции зависит от природы реакции (какие вещества принимают участие в реакции, каков механизм их взаимодействия), температуры, от вида и количества катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Размерность константы скорости зависит от способа выражения скорости реакции и ее общей молекулярности. Если концентрация выражена в М, скорость – в М/с, то для мономолекулярной реакции размерность  $k$  соответствует  $\text{с}^{-1}$ , для бимолекулярной –  $\text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Для любой элементарной реакции константа скорости является ее фундаментальной характеристикой, которая зависит только от температуры. Физически это означает, что при данной температуре константа скорости какой-либо элементарной реакции имеет одно и то же численное значение, не зависящее от того, протекают в реакционной системе какие-либо другие реакции или нет. Иначе говоря, у данной элементарной реакции, стадией какого бы сложного процесса она не являлась, численное значение  $k$  всегда одинаково.

В феноменологической кинетике постулат об инвариантности констант скорости элементарных реакций составляет содержание *принципа независимости*, который лежит в основе кинетического анализа сложных реакций. Численные значения констант скорости для большинства известных элементарных реакций включены в базы кинетических данных и табулированы во многих физико-химических справочниках.

Поскольку равенство скоростей расходования исходных веществ и образования продуктов реакции является естественным свойством простых одностадийных реакций, то экспериментально установленное для сложных реакций равенство скоростей расходования реагентов и образования продуктов означает, что она кинетически вырождается в простую реакцию. Тогда, по крайней мере формально, *в квазистационарном состоянии* любую сложную реакцию можно рассматривать в рамках феноменологической кинетики простых реакций.

#### 7.4. Кинетическое уравнение

Скорость гомогенной химической реакции равна изменению концентрации любого из реагирующих веществ в единицу времени; иногда для оценки скорости используют изменение физических свойств системы (давления, объема, электрических, оптических свойств и т. п.).

Различают среднюю скорость реакции, определяемую по формуле

$$\bar{V} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \pm \frac{c_2 - c_1}{-1} \quad (7.3)$$


и истинную (мгновенную), которую записывают в виде  $\pm \frac{dc}{d\tau}$ .

Для реакции (7.1) при неодинаковых концентрациях исходных веществ основное кинетическое уравнение записывается в форме уравнения (7.2). При равной концентрации исходных веществ кинетическое уравнение имеет вид (предполагая, что  $n = 2$ )

$$\pm \frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^n. \quad (7.4)$$

Этой же формой уравнения пользуются, когда неизвестно заранее, какой порядок имеет реакция.





Из основного постулата химической кинетики следует, что зависимость скорости элементарных реакций от концентраций реагентов всегда имеет степенную форму, причем показатели степени в этом уравнении соответствуют молекулярности данной реакции по каждому из реагирующих веществ. В этом смысле механизм простой реакции, если вообще можно говорить о механизме, вполне однозначно определяется ее стехиометрией.

Понятие порядка реакции по веществам  $A$  и  $B$  для показателей степени при концентрациях и общего порядка реакции было введено В. Оствальдом. Общий кинетический порядок реакции определяется как сумма порядков по этим веществам:

$$n = a + b.$$

Порядок реакции, как и коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении, называемый кажущейся или экспериментальной константой скорости реакции, являются чисто эмпирическими параметрами. В отличие от константы скорости простых реакций, которые принято называть истинными, наблюдаемая константа скорости может зависеть не только от температуры, но и от концентраций как реагентов, так и продуктов реакции, а также посторонних веществ.

Порядок реакции по веществам никак не связан со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции, хотя в некоторых случаях (для простых реакций) они могут и совпадать. Численные значения порядков реакции как эмпирических параметров могут быть любыми, в том числе нулевыми, дробными и даже отрицательными. Кроме того, в отличие от простых реакций в кинетическое уравнение для сложных реакций могут входить концентрации продуктов реакции и посторонних веществ.

Хотя порядок реакции не имеет четкого физического смысла, поскольку он является не более чем подгоночным параметром, тем не менее, именно его значение вместе с константой скорости прежде всего определяется из экспериментальных данных. Такой подход к анализу и обработке результатов эксперимента сохраняется и сейчас, однако причина этого кажущегося архаизма вовсе не в исторически сложившейся традиции. Дело в том, что величины порядков реакции дают очень ценную, хотя и качественную, и зачастую неоднозначную информацию о том, каков характер изучаемого процесса: относится ли он к реакциям сложным или его можно считать простой реакцией.

Нахождение эмпирического кинетического уравнения и определение экспериментальных порядков реакции по отдельным компонентам реакционной смеси являются начальным этапом в решении центральной проблемы химической кинетики – установления наиболее вероятного механизма сложной химической реакции.

Знак « $\pm$ » в уравнениях (7.3) и (7.4) используется для того, чтобы скорость реакции была всегда положительной величиной. Если концентрация вещества в ходе реакции убывает, то используют знак минус и говорят о

скорости по убыли вещества, если возрастает – используют знак плюс (тогда говорят о скорости по прибыли).

В общем случае феноменологической моделью химического процесса является одно или несколько дифференциальных уравнений, в которых независимыми переменными являются время и координаты точки в реакционном пространстве, а искомыми функциями – концентрации составляющих веществ.

Самыми распространенными являются реакции, в которых участвуют один или два реагента (иначе одно- и двухсубстратные).

*Реакции первого порядка.* Для реакций первого порядка  $A \rightarrow B$  основное кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A \text{ или } -\frac{dc_A}{c_A} = k d\tau.$$

Если в начальный момент времени  $c_{0,A} = c_A$ , то после интегрирования уравнение записывают в виде

$$c_A = c_{0,A} e^{-k\tau}.$$

Тогда скорость реакции как явная функция времени определится выражением

$$-\frac{dc_A}{c_A} = k c_{0,A} e^{-k\tau}.$$

Из данного выражения видно, что скорость реакции имеет максимальное значение в самом начале процесса при  $\tau = 0$ :  $V_0 = k c_{0,A}$ . При этом продукт еще отсутствует и  $c_{0,B} = 0$ . Так как  $c_{0,A} = c_A + c_B$ , то  $c_B = c_{0,A} - c_A$  и в итоге имеем  $c_B = c_{0,A}(1 - e^{-k\tau})$ .

*Кинетической кривой* называют график изменения концентрации какого-либо участника реакции во времени  $c = f(\tau)$ . Как видно из рис. 7.1, кинетические кривые для реагента (1) и продукта (2) зеркально симметричны, они пересекаются в точке, соответствующей точной половине превращенного исходного вещества.

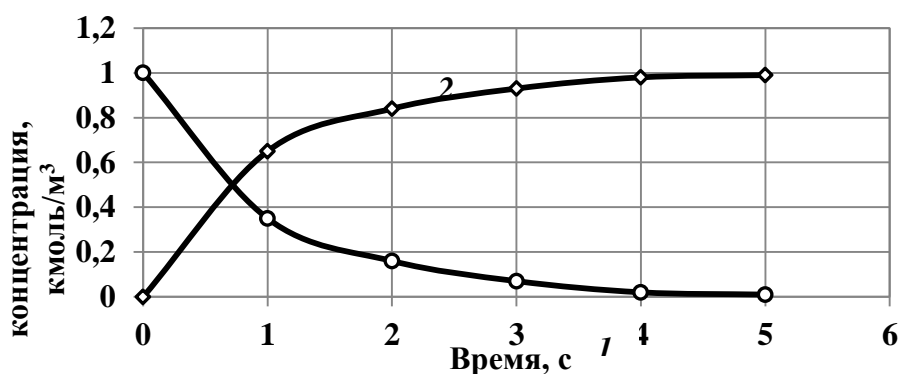


Рис. 7.1. Кинетические кривые для реагента (1) и продукта (2) реакции первого порядка:  $c_{0,A} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $c_{0,B} = 0$ ;  $k = 1,0 \text{ с}^{-1}$

Из последнего соотношения при  $c_A = \frac{1}{2} c_{0,A}$  следует для времени полупревращения  $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \cong \frac{0,693}{k}$ , которое оказывается постоянной величиной.

Наряду с константой скорости время полупревращения  $\tau_{1/2}$  является важной кинетической характеристикой химической реакции (характеристическим временем) и часто используется для сопоставления скоростей различных процессов.

Можно использовать такое выражение для константы скорости реакции первого порядка  $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{0,A}}{c_A}$  или просто

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (7.5)$$

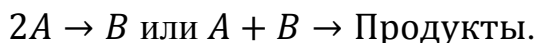
Размерность константы скорости реакции первого порядка  $[k] = \tau^{-1}$ , т. е.  $\text{с}^{-1}$ ,  $\text{мин}^{-1}$  и т. д.

Введением удобной безразмерной величины – степени превращения  $y = \frac{c_{0,A} - c_A}{c_{0,A}}$  – можно вывести, что

$$y = 1 - e^{-k\tau} \text{ или } \ln \frac{1}{1-y} = k\tau.$$

К реакциям такого типа относятся реакции изомеризации, разложения соединений в газовой фазе, процессы радиоактивного распада.

*Реакции второго порядка.* Здесь возможны два типа реакций – одно- и двухсубстратные, в которых участвует одно или два исходных вещества соответственно:



Для односубстратной реакции кинетическое уравнение имеет вид

$$V = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{d\tau} = k' c_A^2.$$

После интегрирования получим

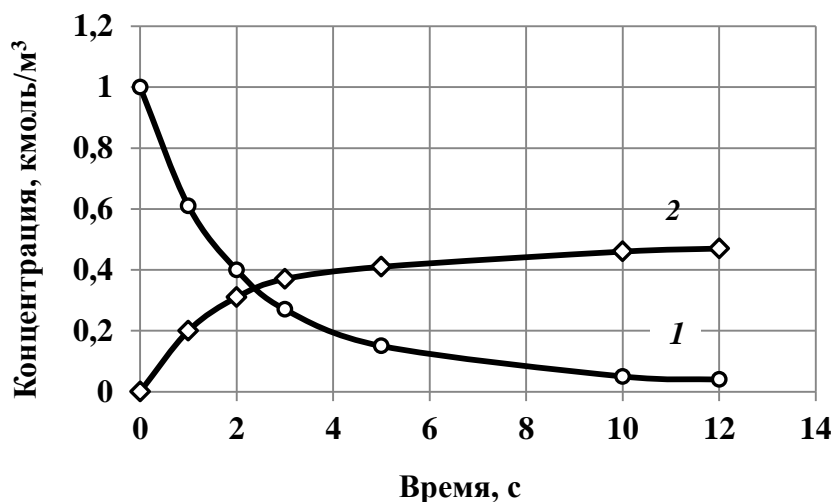
$$c_A = \frac{c_{0,A}}{1 + c_{0,A} k \tau},$$

где  $k = 2k'$ .

Для продукта односубстратной реакции концентрацию вещества В при условии, что его начальная концентрация равна нулю, можно найти из материального баланса  $c_A + 2c_B = c_{0,A}$ , откуда

$$c_B = \frac{c_{0,A}^2}{2(1 + c_{0,A} k \tau)} k \tau.$$

Кинетические кривые представлены на рис. 7.2.



**Рис. 7.2. Кинетические кривые для реагента (1) и продукта (2) реакции второго порядка:  $c_{0,A} = c_{0,B} = 1$  кмоль/м<sup>3</sup>;  $k = 1,0$  м<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>**

Видно, что здесь симметрия иная и темп изменения концентраций неодинаков. Период полупревращения при этом зависит от начальной концентрации реагента  $\tau_{1/2} = \frac{1}{c_{0,A}k}$ .

Для случая расходования реагента при равенстве начальных концентраций вступающих в реакцию веществ решение имеет вид

$$k\tau = \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}\right) \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}\right), \quad (7.6)$$

где  $c_0$  и  $c$  – начальная концентрация реагента и его концентрация к моменту времени  $\tau$ .

Для двухсубстратной реакции возможны два варианта.

1. Если начальные концентрации реагирующих веществ равны  $c_{0,A} = c_{0,B}$ , то прямая кинетическая задача сводится к только что рассмотренному случаю  $2A \rightarrow B$ :

– для реагентов

$$c_A = c_B = \frac{c_{0,A}}{1 + c_{0,A}k\tau} = \frac{c_{0,B}}{1 + c_{0,B}k\tau};$$

– для продукта

$$c_D = \frac{c_{0,A}^2 k\tau}{1 + c_{0,A}k\tau}.$$

Реакцию в этом случае можно представить как  $A + B \rightarrow D$ .

2. Если начальные концентрации реагирующих веществ не равны, т. е.  $c_{0,A} \neq c_{0,B}$ , то интегральная форма уравнения имеет вид

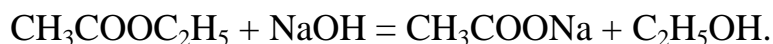
$$k\tau = \frac{1}{c_{0,A} - c_{0,B}} \ln \frac{c_{0,B} \cdot c_A}{c_{0,A} \cdot c_B}.$$

Используя понятие убыли концентрации реагирующих веществ  $x$  при условии пропорциональности взаимодействия, последнюю формулу можно записать в виде

$$k = \frac{1}{\tau(c_{0,A} - c_{0,B})} \ln \frac{c_{0,B} \cdot (c_{0,A} - x)}{c_{0,A} \cdot (c_{0,B} - x)}. \quad (7.7)$$

Размерность константы скорости реакции второго порядка  $[k] = \text{с}^{-1} \cdot \tau^{-1}$ , т. е.  $(\text{моль/дм}^3)^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  или  $\text{моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  и т. д. Размерность  $(\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  является устаревшей.

К реакциям второго порядка относятся реакции омыления сложных эфиров, например, этилацетата щелочью



### 7.5. Зависимость скорости реакции от температуры

Рассмотренные зависимости скорости химической реакции от концентраций для разных типов реакций свидетельствуют, что повышение концентрации реагента – не самый практичный способ ускорения химических реакций. Значительно больший эффект достигается за счет повышения температуры, ведь согласно правилу Вант-Гоффа повышение температуры на 10 °С существенно увеличивает скорость химической реакции:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma = 2-4, \quad (7.8)$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент.

Уравнение Аррениуса используется для более точной оценки

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (7.9)$$

Прологарифмировав уравнение (7.9), можно получить соотношение в виде

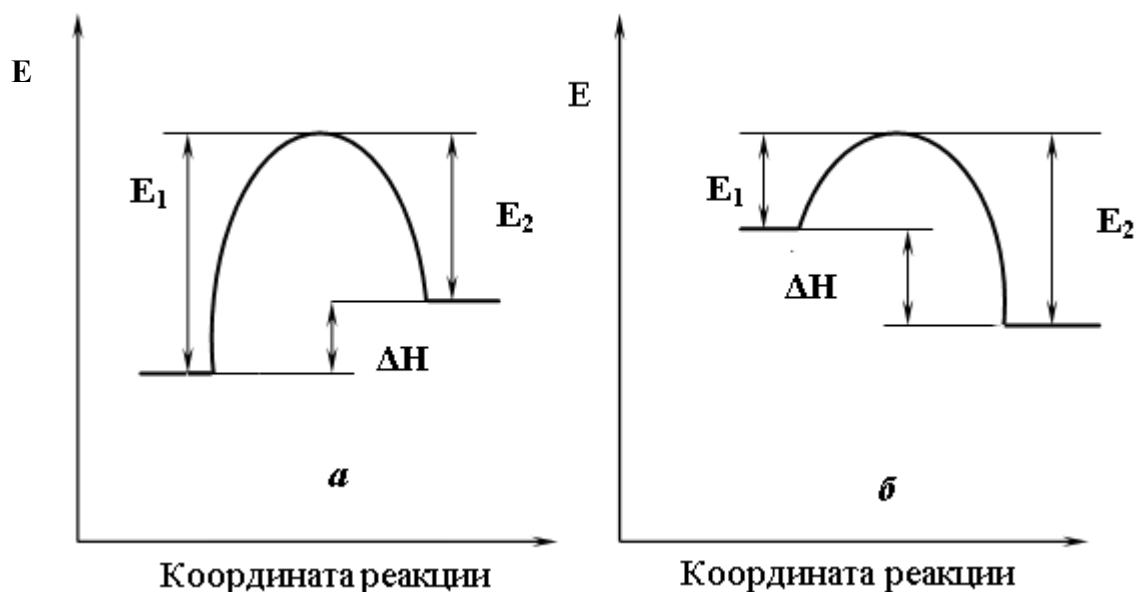
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (7.10)$$

где  $E_a$  – энергия активации химической реакции;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Итак, уравнение Аррениуса содержит две константы – постоянные для данной реакции величины: энергию активации  $E_a$  и предэкспоненциальный множитель  $k_0$ . Обе они являются важными и с теоретической, и с практической точки зрения.

Величины энергии активации обычно лежат в интервале от 10 до 100 кДж/моль (в некоторых источниках дается диапазон от 50 до 200 кДж/моль). Для среднего значения  $E_a \approx 50$  кДж/моль доля активных частиц составляет  $10^{-6}$  или около 0,001 % при 500 К. Во время реакции активные и неактивные молекулы находятся между собой в равновесии  $\frac{[A^*]}{[A]} \cong e^{-E_a/RT}$ . При этом скорость превращения активных молекул в продукты не зависит от температуры, а определяется их равновесной концентрацией, т. е. по Аррениусу влияние температуры на скорость реакции сводится к сдвигу равновесия между активными и неактивными молекулами.

Если энергия активации прямой реакции составляет величину  $E_1$ , обратной –  $E_2$ , то изобарный тепловой эффект реакции равен  $\Delta H = E_1 - E_2$ . Для эндотермической реакции  $E_1 > E_2$  и  $\Delta H > 0$ , для экзотермической, наоборот,  $E_1 < E_2$  и  $\Delta H < 0$  (рис. 7.3).



**Рис. 7.3. Взаимосвязь между энергией активации прямой и обратной реакции и тепловым эффектом реакции:**

*а – эндотермическая реакция; б – экзотермическая реакция*

Энергия активации опытным путем находится по температурной зависимости констант скоростей реакции. Константы уравнения Аррениуса легко найти, располагая значениями константы скорости изучаемой реакции при двух температурах. Сделать это можно расчетным или графическим путем. Если по опытным данным построить график в осях  $\ln k = f(T^{-1})$ , то он будет прямой линией, тангенс угла наклона которой позволяет определить энергию активации. Подобные методологические подходы ранее были рассмотрены в п. 4.1 и п. 5.3.





Нелинейность графика можно интерпретировать как непостоянство энергии активации реакции, что может иметь место в случае сложных реакций при многостадийном взаимодействии.

По отрезку на ординате, при условии  $\frac{1}{T} = 0$ , можно найти  $\ln k_0$  и вычислить непосредственное значение предэкспоненциального множителя.

Энергию активации химической реакции можно также вычислить по уравнению

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (7.11)$$

если известны константы скорости реакции при двух температурах. Рассчитав энергию активации, определяют константы скорости реакции при любых температурах.

Зная энергию активации реакции, можно вычислять константы скорости реакции при любых температурах.

## 7.6. Кинетика гетерогенных процессов

В зависимости от фазового состояния компонентов (исходных веществ и продуктов) различают реакции *гомогенные* и *гетерогенные*. К гетерогенным относят реакции, протекающие на границах раздела фаз твердое – твердое; твердое – жидкость; твердое – газ; жидкость – жидкость; жидкость – газ.

Примерами гетерогенных процессов являются процессы растворения, кристаллизации, испарения, конденсации, химические реакции на границе двух фаз, электрохимические процессы на границе электрод–раствор электролита и гетерогенный катализ. Например, к ним относится реакция между твердым оксидом магния и раствором соляной кислоты, протекающая на границе фаз:  $\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Характерной особенностью гетерогенных процессов является *наличие поверхности раздела фаз*, на которой реакция протекает. Отличает гетерогенные реакции их сложность и многостадийность, например, в электрохимических процессах их насчитывается до восьми. Кроме стадии (акта) непосредственного химического взаимодействия, гетерогенная реакция включает как минимум еще две стадии (транспортные) – подвод реагентов и отвод продуктов. Процессы переноса реагирующего вещества к твердой поверхности или от нее называют массопередачей.

Общую скорость гетерогенного процесса определяет скорость самой медленной стадии, которую называют *лимитирующей*. Эта стадия имеет самую малую константу скорости и оказывает наибольшее сопротивление процессу.

Подвод реагента к границе раздела фаз может быть осуществлен молекулярной диффузией или конвекцией.

*Конвекцией* называется перемещение всей среды в целом. Конвекция раствора на границе с твердой поверхностью может происходить из-за разной плотности раствора в объеме раствора и вблизи поверхности твердого тела, что вызывается неодинаковой концентрацией или температурой. Конвекцию можно создавать перемещением твердого тела в растворе или раствора вблизи поверхности твердого тела (вращение твердого тела, перемешивание раствора), это «принудительное» движение потока.

*Диффузия* происходит самопроизвольно. Она проявляется в перемещении молекул вещества в неподвижной среде под влиянием градиента концентраций. Различают внешнюю и внутреннюю диффузию. *Внутренняя диффузия* (массопередача) протекает в порах твердой фазы или в слое образовавшихся продуктов. *Внешняя диффузия* связана с переносом вещества через слой жидкости (или газа), примыкающий к твердой поверхности. Для такого переноса используют закономерности молекулярной диффузии (законы Фика).

Скорость диффузии – это количество вещества, проходящее через данное поперечное сечение в единицу времени. По первому закону Фика скорость молекулярной диффузии  $\frac{dm}{d\tau}$  определяется соотношением

$$\frac{dm}{d\tau} = -D \cdot S \frac{dc}{dx},$$

где  $dm$  – количество вещества, продиффундировавшее за время  $d\tau$  в потоке сечением  $S$  при градиенте концентрации  $\frac{dc}{dx}$ .

Коэффициент пропорциональности  $D$  называется коэффициентом диффузии. При единичных величинах, входящих в первый закон Фика, для коэффициента диффузии можно получить  $D = \frac{dm/d\tau}{S(dc/dx)}$ , откуда следует, что он равен количеству вещества, которое за 1 сек переносится через сечение в  $1 \text{ м}^2$  при градиенте концентрации  $1 \text{ моль/м}^3$  на  $1 \text{ м}$  ( $1 \text{ моль/м}^4$ ) или скорости диффузии через сечение в  $1 \text{ м}^2$  при градиенте концентрации  $1 \text{ моль/м}^4$ . Размерность коэффициента диффузии составляет  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Знак минус в первом законе Фика показывает, что вещество диффундирует в направлении, противоположном направлению оси  $x$ .

Коэффициент диффузии зависит от природы диффундирующего вещества и от температуры. С увеличением температуры коэффициент диффузии в растворе растет, так как уменьшается вязкость раствора. Зависимость динамической вязкости  $\eta$  (иногда  $\mu$ ) раствора от температуры имеет экспоненциальный характер

$$\eta = \eta_0 e^{-E_\eta/RT} \text{ или } \eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{E_\eta}{RT}\right),$$

где  $\eta_0$  – предэкспоненциальный множитель, мало зависящий от температуры;  $E_\eta$  – энергия активации вязкого течения жидкости.

В технологических задачах часто используется кинематическая вязкость, равная отношению динамической вязкости к плотности вещества, поэтому надо обращать внимание на размерность величин. Единицами динамической вязкости являются Па·с (паскаль·секунда) в СИ или пуаз (П) в СГС:  $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ П}$ ,  $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \text{ Н}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Так, вязкость воды при  $20,5^\circ \text{C}$  равна  $0,001005 \text{ Па} \cdot \text{с}$  или  $0,01 \text{ П}$ , т. е.  $1$  сантипуаз (сП).

Вязкость газов примерно в  $50$  раз меньше, у высоковязких жидкостей значения вязкости могут достигать в тысячу и миллионы раз большее значение, у твердых тел вязкость более чем  $10^{15} - 10^{20} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

Влияние температуры на скорость диффузии также выражается экспоненциальной зависимостью

$$D = D_0 e^{-E_d/RT} \text{ или } D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right),$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_d$  – энергия активации диффузии (приблизительно можно считать, что  $E_\eta = E_d$ ).


Известно соотношение, аналогичное правилу Вант-Гоффа, по которому повышение температуры на  $10^\circ \text{C}$  приводит к росту коэффициента диффузии, но всего лишь на  $30 - 40\%$ :  $\frac{D_{T+10}}{D_T} = 1,3 - 1,4$ .

Энергию активации диффузии по экспериментальным данным находят, представляя результаты измерения коэффициента диффузии для различных температур в спрямленных координатах  $\ln D = \ln D_0 - \frac{E_d}{R} \cdot \frac{1}{T}$ . Построив график в осях  $\ln D = f(T^{-1})$ , по углу наклона зависимости к оси абсцисс при нулевом значении ординаты можно найти угловой коэффициент  $\frac{E_d}{R}$  и вычислить энергию активации диффузии  $E_d$ . Опыт подтверждает линейную зависимость  $\ln D = f(T^{-1})$ .

При стационарном состоянии диффузионного потока концентрация вещества в разных точках объема неодинакова, но постоянна  $\frac{dc}{dx} = \text{const}$ . В связи с этим градиент концентрации в уравнении первого закона Фика может быть записан как  $\frac{dc}{dx} = \frac{c_2 - c_1}{\delta} = \text{const}$  для любого времени. Буквой  $\delta$  обычно обозначают толщину диффузионного слоя.

При стационарном состоянии потока для любого момента времени концентрация диффундирующего вещества является линейной функцией расстояния (в пределах толщины диффузионного слоя, т. е. в пределах проявления диффузии).

Распределение концентраций не изменяется во времени. Близкими к таким условиям могут быть процессы растворения кристаллов в большом объеме растворителя даже при интенсивном перемешивании, растворение некоторых металлов в кислотах, электролитическое выделение металлов при интенсивном перемешивании. В большинстве случаев при этом одна из концентраций практически равна нулю. Например, при растворении



кристаллов малорастворимой соли у поверхности  $c_1 = c_s$ , а в объеме раствора  $c_2 = 0$ . При растворении металлов в кислотах для концентрации ионов водорода  $c_{H^+}$  можно заметить, что у поверхности она нулевая  $c_{H^+} = 0$ , и постоянна в объеме раствора  $c_{H^+} = const$ .

При известном градиенте концентрации закон Фика для рассматриваемого случая примет вид  $\frac{dm}{d\tau} = -D \cdot S \frac{c_1 - c_2}{\delta}$ , а для единичной площади ( $S = 1 \text{ м}^2$ ) – вид  $\frac{dm}{d\tau} = -D \frac{c_1 - c_2}{\delta}$ .

Если лимитирующей стадией гетерогенного процесса является диффузия, то процесс протекает в *диффузионной области*. Для этого режима экспериментальную скорость реакции  $V_3$  можно определить выражением  $V_3 = -\frac{dm}{V d\tau} = \frac{V_d}{V}$ , т. е. скорость реакции равна скорости диффузии, деленной на объем раствора.

С учетом закона Фика  $V_3 = \frac{D \cdot S \cdot c_2}{\delta \cdot V} = k_3 \cdot c_2$ , где  $k_3 = \frac{D \cdot S}{\delta \cdot V}$ . Это соотношение показывает, что скорость стационарного процесса определяется скоростью диффузии и реакции всегда будут идти по первому (кажущемуся) порядку независимо от истинного порядка.


Величина  $k_3$  является сложной, зависящей от реакционной площади, объема, толщины диффузионного слоя и коэффициента диффузии, т. е. от природы системы, зависимость от температуры имеет здесь несомненное значение.

*Различие во влиянии температуры на скорость химического взаимодействия и скорость диффузии является отличительным признаком при установлении области протекания процесса.* Однако эту зависимость иногда трудно выявить, так как малые значения толщины диффузионного слоя ( $\sim 0,02\text{--}0,05 \text{ мм}$ ) требуют очень больших скоростей движения жидкости. Когда самой медленной стадией является акт химического взаимодействия, скорость процесса описывается закономерностями химической кинетики – процесс протекает в *кинетической области*. Закономерности протекания химического взаимодействия рассмотрены ранее.

## 7.7. Катализ

Катализ является основой осуществления многих химических превращений в природе и технологических условиях. На применении катализаторов основаны все процессы нефтехимии, многие металлургические процессы. Каталитическое действие является основой жизнедеятельности в природе, так как все химические превращения в организмах инициируются особыми катализаторами – ферментами.

Катализ можно определить как возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ-катализаторов, много-



кратно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции, восстанавливающих после каждого цикла промежуточного взаимодействия свой химический состав. *Катализатор* – это вещество, изменяющее скорость взаимодействия участием в образовании активированного комплекса одной или нескольких стадий превращения и не входящее в состав конечных продуктов. Влияние катализатора на скорость химической реакции объясняется участием его в образовании активированного комплекса, по крайней мере на одной из стадий реакции.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. *При гомогенном катализе* реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе (в растворе или газовой смеси). К гомогенному относится ферментативный катализ, в котором катализатором являются вещества белковой природы (ферменты), каталитически регулирующие процессы жизнедеятельности в живой природе. *При гетерогенном катализе* катализатор находится в другой фазе и химическая реакция протекает на границе раздела фаз. Именно гетерогенный катализ имеет наибольшее практическое значение. При этом, как правило, катализатор находится в твердом, часто мелкоизмельченном состоянии, а реагенты – в жидкой или газовой фазе.

В присутствии катализатора реакции ускоряются за счет уменьшения энергии активации  $E_A$  или увеличения энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$ :

$$k = Ae^{-E_A/RT} \text{ и } A = \frac{RT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R},$$

т. е. ускоряющее воздействие катализатора на химический процесс связано с преодолением энергетических барьеров и с регулированием пути химического превращения. Благодаря тому, что катализатор, взаимодействуя с исходными реагирующими веществами и непосредственно участвуя в образовании активированного комплекса, повышает степень взаимодействия, тем самым уменьшается величина энергетического барьера – энергии активации и увеличивается скорость химической реакции.

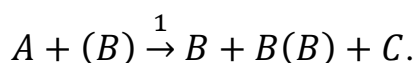
Особенность механизма гетерогенного катализа состоит в том, что образование активированных комплексов на поверхности твердого катализатора сопровождается *адсорбцией* реагирующих веществ и десорбцией продуктов с поверхности. Механизм гетерогенного катализа в принципе не отличается от гомогенного, однако сложнее, и это связано с процессами адсорбции – десорбции.

Прибавление к катализатору вещества, которое само по себе является каталитически недействительным, может иногда сильно повысить активность катализатора. Такие вещества называют *промоторами* или модификаторами. Как правило, эффективность действия промотора зависит от его количества: максимальная активность катализатора наблюдается при определенном составе промотированных катализаторов. Промоторы влияют на состояние поверхности катализатора, они способствуют сохранению активных центров на поверхности и изменяют их распределение по энергиям адсорб-

ции. Промоторы добавляют к катализатору на соответствующей стадии его приготовления. Например, железный катализатор, применяющийся при получении водорода по реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  промотируют введением добавок хрома и тория. Для этого в раствор нитрата железа (II) вводят соответствующее количество бихромата аммония и нитрата тория. В результате их совместной кристаллизации при выпаривании раствора, разложения прокаливанием до оксидов и восстановления водородом получается промотированный железный катализатор. Содержащийся на поверхности катализатор содержит три металла: железо, хром и торий.

От промотирования следует отличать *смешанные катализаторы*, которые состоят из компонентов, каждый из которых обладает каталитической активностью к данной реакции.

*Автокатализом* называют ускорение процесса под действием одного из образующихся в ходе реакции продуктов. Кинетические кривые автокаталитических реакций характеризуются областью индукции, когда в начальный момент времени концентрация образующегося продукта-катализатора еще мала и скорость реакции незначительна, областью самоускорения, когда скорость возрастает, и областью уменьшения скорости реакции, когда происходит расходование реагирующих веществ. Если реакция  $A \rightarrow B + C$  идет по автокаталитическому механизму, то взаимодействие можно представить как



Выражение для скорости данной реакции можно записать в виде

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot (a - x) \cdot x,$$

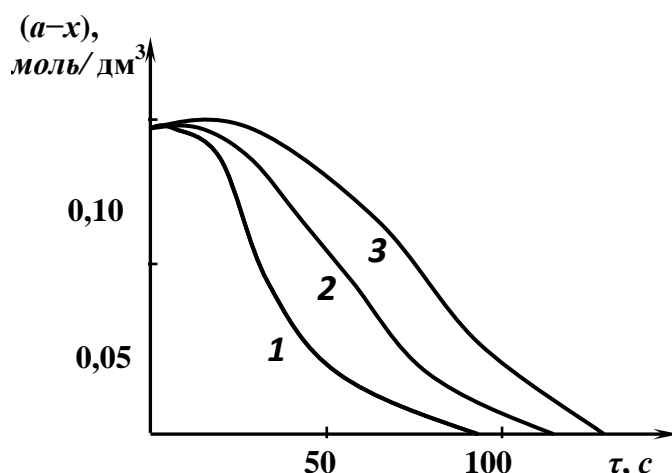
где  $a$  – начальная концентрация исходного вещества  $A$ ;  $(a - x)$  – текущая концентрация и  $x$  – изменение концентрации (убыль)  $A$  ко времени  $\tau$ .

Из стехиометрии реакции убыль вещества  $A$  соответствует количеству образующегося вещества  $B$ . В начальный момент, когда продукт  $B$  отсутствует, автокаталитическая реакция не будет протекать и  $x = 0$ . Добавление даже небольшого количества вещества  $B$  к исходному веществу  $A$  позволяет реакции протекать с возрастающей до некоторого момента скоростью, в этом случае уравнение скорости реакции будет иметь вид  $\frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot (a - x) \cdot (b - x)$ , где  $b$  – начальная концентрация вещества  $B$  и  $b \ll a$ .

Интегральная форма данного уравнения имеет вид

$$k_1 = \frac{1}{(a - b) \cdot \tau} \ln \left[ \frac{a \cdot (b + x)}{b \cdot (a - x)} \right] \cdot (a - x) \cdot (b - x).$$





**Рис. 7.4. Изменение концентрации А:**  
 $a = 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $k_1 = 1$  дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> для  $b$ :  
 1 –  $10^{-3}$  моль/ дм<sup>3</sup>; 2 –  $10^{-4}$  моль/ дм<sup>3</sup>; 3 –  $10^{-5}$  моль/ дм<sup>3</sup>

Кинетические кривые по этому уравнению при заданных значениях  $a$  и  $k_1$  при различных значениях  $b$  показаны на рис. 7.4.

Видно, что значение  $b$  влияет на время достижения максимальной скорости. Это подтверждает роль вещества  $B$  в механизме автокаталитической реакции. Если вещество  $B$  не добавляется, а появляется в ходе реакции, то для характеристики реакции используют понятие периода индукции  $\tau_n$  – время, в течение которого автокаталитическая реакция практически не идет

$$\tau_n = \tau_{1/2} - \frac{1}{a \cdot k_1} \ln \left( \frac{1 - \alpha_n}{\alpha_n} \right) = \tau_{1/2} + \frac{1}{a \cdot k_1} \ln \left( \frac{\alpha_n}{1 - \alpha_n} \right),$$

где  $\alpha_n$  – коэффициент, определяемый из соотношения  $\alpha_n = \frac{x_n}{a}$  и  $x_n$  – количество прореагировавшего вещества  $A$  ко времени  $\tau_n$ ;  $\tau_{1/2}$  – время, в течение которого начальная концентрация вещества  $A$  уменьшается в половину, т. е. когда  $x = a/2$ .



### Лабораторная работа 16

#### Определение порядка химической реакции способом изменения относительного количества реагентов

**Цель работы:** ознакомление с закономерностями протекания гомогенных реакций и одним из методов определения частных и общего порядков реакции.

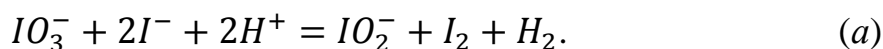
**Задание:** определить общий порядок реакции восстановления йода иодноватым калием.

**Приборы и материалы:** секундомер; химические стаканы – 2 шт.; мерный цилиндр на 100 см<sup>3</sup>; пипетки на 20, 10 и 5 см<sup>3</sup>.

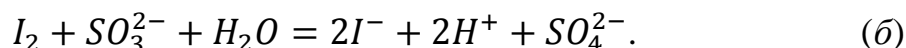


**Реактивы:**  $\text{KIO}_3$  – 0,05M;  $\text{KI}$  – 0,5M;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  – 0,01M;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 0,5M;  $\text{CH}_3\text{COONa}$  – 0,05 M; крахмал; дистиллированная вода.

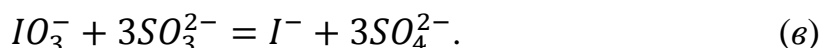
Исследуемая реакция протекает по уравнению



Выделяющийся йод мгновенно вступает во взаимодействие



Кроме того, в смеси протекает медленная реакция, практически не влияющая на исследуемую реакцию



Скорость реакции (а) можно выразить уравнением

$$V = kc_{\text{IO}_3^-}^x \cdot c_{\text{I}^-}^y \cdot c_{\text{H}^+}^z, \quad (г)$$

где  $x$ ,  $y$  и  $z$  – частные порядки реакции.

Общий порядок реакции равен  $n = x + y + z$ .

Для контроля скорости изучаемого взаимодействия удобна сопровождающаяся появлением реакции (б), по ней скорость реакции равна отношению текущей концентрации иона  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{H}^+$  ко времени:  $V = \frac{c_{\text{SO}_3^{2-}}}{\tau}$ . Очевидно, что речь идет об одной скорости и тогда  $kc_{\text{IO}_3^-}^x \cdot c_{\text{I}^-}^y \cdot c_{\text{H}^+}^z = \frac{c_{\text{SO}_3^{2-}}}{\tau}$ , откуда

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{c_{\text{SO}_3^{2-}}}{c_{\text{IO}_3^-}^x \cdot c_{\text{I}^-}^y \cdot c_{\text{H}^+}^z}. \quad (7.12)$$

Если изменять последовательно относительные количества  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{H}^+$ , сохраняя концентрации оставшихся двух видов ионов в знаменателе постоянными при постоянстве концентрации иона  $\text{SO}_3^{2-}$  в числителе, то скорость изучаемой реакции будет изменяться в том же соотношении, в каком изменяется концентрация в соответствии с кинетическим уравнением (с учетом показателя степени).

### Порядок выполнения работы

1. В меньший стакан налить растворы  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и воду, в больший – растворы  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , крахмал и воду в количествах, указанных в первой строчке табл. 7.1.

2. Быстро влить одну смесь растворов в другую (в больший по объему стакан) и включить секундомер. В тот момент, когда раствор приобретет синюю окраску, секундомер отключить и записать его показания в последнюю колонку табл. 7.1.



Таблица 7.1

**Соотношения объемов растворов в опытах  
и экспериментальные данные**

Объемы растворов, см <sup>3</sup>								τ, с,
Малый стакан				Большой стакан				
KIO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COONa	H <sub>2</sub> O	KI	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	крах-мал	
10	20	10	60	20	10	65	5	
20	20	10	50	20	10	65	5	
10	40	10	40	20	10	65	5	
10	20	10	60	40	10	45	5	

3. Повторить то же самое, изменяя объемы растворов в соответствии со второй, третьей и четвертой строками таблицы, всякий раз записывая показания секундомера в момент посинения раствора.

4. Считая первый опыт стандартным, определить частные порядки реакции относительно ионов  $IO_3^-$ ,  $I^-$  и  $H^+$  суммированием, найти общий порядок реакции. Для определения частных порядков необходимо сравнивать время протекания реакции. Двукратное увеличение концентрации того или иного компонента приводит к сокращению времени реакции, при этом уменьшение времени реакции в два раза свидетельствует о первом порядке по данному компоненту, а уменьшение времени в четыре раза – о втором порядке.

5. Рассчитать константу скорости реакции для всех случаев по уравнению (7.2), которое для рассматриваемой реакции принимает вид (7.12).

6. Рассчитать среднеарифметическое значение константы скорости реакции  $k_{ср}$ . Отчет закончить анализом полученных результатов и выводом.

*Пример расчета ионных концентраций*

При расчете ионных концентраций необходимо учитывать разведение растворов по формуле (1.2), не забывая, что общее количество раствора получилось равным 200 см<sup>3</sup>. Концентрацию ионов водорода вычислять по формуле буферной смеси.

Для первого опыта концентрации ионов будут равны:

$$\text{для иона } SO_3^{2-} \quad c_{SO_3^{2-}} = \frac{10 \text{ см}^3}{200 \text{ см}^3} \cdot c_{0,SO_3^{2-}} = \frac{10 \text{ см}^3}{200 \text{ см}^3} \cdot 0,01 \text{ M} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M};$$

$$\text{для иона } IO_3^- \quad c_{IO_3^-} = \frac{10 \text{ см}^3}{200 \text{ см}^3} \cdot c_{0,IO_3^-} = \frac{10 \text{ см}^3}{200 \text{ см}^3} \cdot 0,05 \text{ M} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$



для иона  $I^-$   $c_{I^-} = \frac{20 \text{ см}^3}{200 \text{ см}^3} \cdot c_{0,I^-} = \frac{20 \text{ см}^3}{200 \text{ см}^3} \cdot 0,5 \text{ М} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ М};$

для иона  $H^+$   $c_{H^+} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{V_{CH_3COOH}}{V_{CH_3COONa}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{20 \text{ см}^3}{10 \text{ см}^3} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$



## Лабораторная работа 17

### Определение константы скорости восстановления йода пероксидом водорода

**Цель работы:** ознакомление с закономерностями протекания гомогенных реакций первого порядка, освоение экспериментальных и расчетных методов определения константы скорости реакции.

**Задание:** определить константу скорости реакции восстановления йода пероксидом водорода.

**Приборы и материалы:** технические весы; мерный цилиндр на  $500 \text{ см}^3$ ; колба на  $1 \text{ дм}^3$ ; бюретка; пипетки на  $20 \text{ см}^3$  и на  $10 \text{ см}^3$  по 1 шт.; секундомер.

**Реактивы:**  $H_2SO_4$  – 2 М;  $Na_2S_2O_3$  – 0,2 М;  $H_2O_2$  – 0,1 М; KI в порошке; крахмал; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

1. Взять навеску из 2 г йодистого калия и на ее основе в колбе на  $1 \text{ дм}^3$  приготовить  $\sim 400 \text{ см}^3$  раствора, используя дистиллированную воду. Прибавить в колбу пипеткой  $20 \text{ см}^3$  раствора серной кислоты. К смеси растворов прибавить из бюретки  $0,5 \text{ см}^3$  раствора гипосульфита натрия, немного крахмала и быстро влить отмеренные пипеткой  $10 \text{ см}^3$  раствора  $H_2O_2$ . Во время появления первой синей окраски включить секундомер или заметить это время по часам и считать его за начало опыта. Тотчас вновь влить  $0,5 \text{ см}^3$  раствора  $Na_2S_2O_3$  и следить за появлением синей окраски раствора. Время от начала опыта до появления синей окраски является временем опыта, в течение которого идет реакция.

2. После каждого посинения добавлять по  $0,5 \text{ см}^3$  раствора  $Na_2S_2O_3$ , записывая время добавления каждой порции гипосульфита натрия.

**Необходимо быть внимательным и добавлять очередную порцию гипосульфита натрия сразу же после посинения раствора**

Второе и последующие добавления раствора гипосульфита натрия по  $0,5 \text{ см}^3$  являются по сути параллельными опытами, их можно делать 10–12 раз, пока не израсходуется из раствора весь йодистый калий. Результаты работы занести в табл. 7.2.



Таблица 7.2

## Экспериментальные и расчетные данные

Добавление раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1	2	3	...	10
$\tau$ , с					
$k$ , с <sup>-1</sup>					

3. Рассчитать  $k$  по формуле (7.5) и найти её среднеарифметическое значение  $k_{\text{ср}}$ .

4. Отчет закончить анализом результатов и выводом.



### Лабораторная работа 18

#### Определение константы скорости реакции омыления этилацетата щелочью

**Цель работы:** ознакомление с закономерностями протекания гомогенных реакций второго порядка на примере реакции омыления этилацетата щелочью и определение константы скорости реакции.

**Задание:** провести эксперимент по предложенной методике, провести необходимые расчеты, рассчитать значение константы скорости реакции второго порядка и подтвердить расчет нахождением константы скорости графическим методом.

О скорости реакции удобно судить по изменению во времени концентрации щелочи. Уравнение (7.9) относительно концентрации щелочи для данного случая примет вид

$$k = \frac{1}{\tau \cdot c_{\infty}} \ln \frac{(c_0 - c_{\infty}) \cdot c}{(c - c_{\infty}) \cdot c_0},$$

где  $c_{\infty}$  – концентрация щелочи в конце опыта.

**Приборы и материалы:** водяная баня, термометр на 100 °С, 2 колбы на 100 см<sup>3</sup>, 2 пипетки на 50 см<sup>3</sup>, одна – на 10 см<sup>3</sup>, бюретка со штативом, 2 колбы для титрования, секундомер.

**Реактивы:** NaOH – 0,025М; HCl – 0,01М; CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> – 0,01М, фенолфталеин, дистиллированная вода.

#### Порядок выполнения работы

1. Отобрать пипеткой 50 см<sup>3</sup> раствора едкого натра в одну и 50 см<sup>3</sup> раствора этилацетата в другую колбу.

2. Быстро слить их вместе, взболтать и отметить время, считая его за начало опыта.



3. Сразу же отобрать пипеткой  $10 \text{ см}^3$  смеси в колбу для титрования и оттитровать соляной кислотой с фенолфталеином, наблюдая исчезновение розовой окраски индикатора в точке эквивалентности.

4. Еще раз отобрать пробу смеси в колбу для титрования. Поместить эту колбу на водяную баню, температура которой не должна превышать  $70^\circ\text{C}$ . Нагревание для ускорения завершения реакции нужно вести 30–40 мин, после чего оттитровать пробу раствором соляной кислоты. Именно это титрование позволяет определить концентрацию  $c_\infty$ .

5. Отбирать пробы реакционной смеси по  $10 \text{ см}^3$  через 5, 10, 15... мин. от начала опыта и всякий раз определять объем соляной кислоты, расходуемый на оттитровывание щелочи.

6. Результаты измерений записать в табл. 7.3.

**Таблица 7.3**

**Экспериментальные и расчетные данные**

<b><math>\tau</math>, мин</b>						
<b><math>V_{\text{HCl}}</math>, <math>\text{см}^3</math></b>						
<b><math>c_{\text{NaOH}}</math>, М</b>						
<b><math>k</math>, <math>\text{М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}</math></b>						

7. Концентрацию щелочи определить по уравнению (1.1).

8. Рассчитать константу скорости реакции по приведенной выше формуле для каждого титрования и определить ее среднеарифметическое значение  $k_{\text{ср}}$ .

9. Определить константу скорости реакции интегрально-графическим и дифференциально-графическим методами.

10. Дать оценку погрешности опытов, сделать вывод по проделанной работе.



## Лабораторная работа 19

### Исследование кинетики автокаталитической реакции

**Цель работы:** ознакомление с явлением гомогенного автокатализа на примере реакции йодирования ацетона и определение кинетических параметров реакции.

**Задание:** провести эксперимент по предложенной методике.



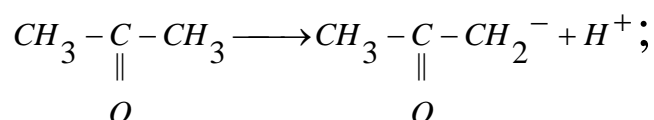
Рассматриваемая реакция йодирования ацетона  $C_3H_6O$  суммарно вы-

ражается уравнением  $CH_3 - \underset{\underset{O}{\parallel}}{C} - CH_3 + I_2 \longrightarrow CH_3 - \underset{\underset{O}{\parallel}}{C} - CH_2I + HI$ . Для ее

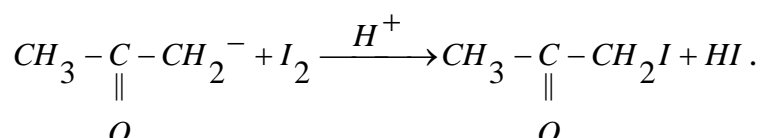
скорости можно записать выражение:  $-\frac{dc_{\text{ац}}}{d\tau} = k \cdot c_{\text{ац}}$ . В разбавленном нейтральном водном растворе рассматриваемая реакция протекает крайне медленно, но процесс каталитически ускоряется кислотами. Так как ионы водорода являются продуктом, то реакцию называют автокаталитической.

На самом деле процесс протекает в две стадии:

1 стадия – реакция энолизации ацетона



2 стадия – взаимодействие йода с энольной формой ацетона



Первая реакция протекает очень медленно, вторая, наоборот, очень быстро и практически до конца, поэтому константа скорости суммарной реакции определяется по выражению  $k = k_1 + k_2 \cdot c_{H^+}$ , где  $k_1$  – константа скорости первой реакции;  $k_2$  – каталитический коэффициент.

Кинетическое уравнение для скорости рассматриваемой реакции в целом можно переписать в виде

$$-\frac{dc_{\text{ац}}}{d\tau} = (k_1 + k_2 c_{H^+}) \cdot c_{\text{ац}}. \quad (a)$$

Так как реакция 2-ой стадии в отсутствие водорода практически не идет, можно принять, что  $k_1 = 0$ , и тогда выражение для скорости реакции примет вид  $-\frac{dc_{\text{ац}}}{d\tau} = k_2 \cdot c_{H^+} \cdot c_{\text{ац}}$ . В последнем выражении произведение  $k_2 \cdot c_{H^+}$  имеет смысл константы скорости автокаталитической реакции

$$k = k_2 \cdot c_{H^+}. \quad (б)$$

Используя понятие убыли вещества  $x$ , кинетическое уравнение можно представить в виде

$$-\frac{dc_{\text{ац}}}{d\tau} = k_2 \cdot (c_{0,H^+} + x) \cdot (c_{0,\text{ац}} - x), \quad (в)$$

где  $c_{0,H^+}$  и  $c_{0,\text{ац}}$  – начальные концентрации ионов водорода и ацетона. Видно, что  $x$  можно представить как увеличение концентрации катализатора.



Интегральная форма кинетического уравнения реакции имеет вид

$$k_2 = \frac{1}{((c_{0,H^+} + c_{0,ac}) \cdot \tau)} \ln \left[ \frac{c_{0,ac} \cdot (c_{0,H^+} + x)}{c_{0,H^+} \cdot (c_{0,ac} - x)} \right]. \quad (2)$$

**Приборы и материалы:** термостат, термометр, часы, реакционная мерная колба на 250 см<sup>3</sup>, химический стаканчик на 100 см<sup>3</sup>, бюретка с колбой для титрования, пипетки: на 25 см<sup>3</sup> – 6 шт.

**Реактивы:** I<sub>2</sub> – 0,05 М; HCl – 1М; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O – 1М; NaHCO<sub>3</sub> – 0,1М; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,0005М, крахмал, дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

1. Измерить температуру рабочего пространства термостата. Она должна соответствовать 40 °С и не изменяться во время опытов.

2. В мерную колбу отобрать пипетками по 25 см<sup>3</sup> раствора йода и раствора соляной кислоты.

3. К полученной смеси прилить дистиллированной воды в таком количестве, чтобы уровень раствора в колбе находился ниже метки примерно на 3–5 см (не доливать воды 30–35 см<sup>3</sup>). Раствор перемешать и поместить в термостат.

4. В отдельный стаканчик отобрать пипеткой 25 см<sup>3</sup> раствора ацетона и тоже поместить его в термостат.

5. В колбу для титрования **заранее** влить 25 см<sup>3</sup> раствора бикарбоната натрия для поддержания рН среды.

**Не следует забывать, что делать это нужно  
перед каждым титрованием**

6. Спустя 10–15 минут, когда растворы примут рабочую температуру, быстро влить раствор ацетона в мерную колбу и осторожно довести объем раствора до метки. Время сливания растворов заметить по часам и считать его за начало опыта. Тотчас сухой пипеткой отобрать 25 см<sup>3</sup> реакционной смеси и поместить пробу в подготовленную по п. 5 колбу для титрования.

7. Оттитровать пробу раствором гипосульфита натрия в присутствии крахмала. Количество раствора гипосульфита натрия *n* в мл, соответствующее полному обесцвечиванию раствора в точке эквивалентности, записать в табл. 7.4.

**Таблица 7.4**

### Экспериментальные и расчетные данные

τ, мин	n, см <sup>3</sup>	x, моль/дм <sup>3</sup>	c <sub>0,ac</sub> – x	c <sub>0,H<sup>+</sup></sub> + x	k <sub>2</sub>
~ 1					
5...					
и т.д.					
c <sub>0,ac</sub> = ; c <sub>0,H<sup>+</sup></sub> = .					



8. Вторую пробу взять через 5 мин от начала опыта, последующие – через каждые 10 мин. Всего взять 8–10 проб, всякий раз титруя их раствором гипосульфита натрия в присутствии крахмала для определения концентрации йода.

9. Показать результаты, занесенные в табл. 7.4, преподавателю.

10. Рассчитать убыль концентрации йода по формуле  $x = \frac{n_0 - n}{25} \cdot c_{Na_2S_2O_3}$ , где  $n$  – данные из табл. 7.4;  $n_0$  – объем раствора гипосульфита натрия, который должен был пойти на титрование в момент начала реакции (замерить его экспериментально невозможно, поэтому находят из графика  $n = f(\tau)$  экстраполяцией линии на ординату при  $\tau = 0$ ).

11. Заполняя последующие колонки рабочей таблицы, нужно помнить, что начальные концентрации ионов водорода и ацетона определяются с учетом разведения по формуле (1.3). Для удобства заполнения таблицы их значения можно записать в нижней строке таблицы.

12. Вычислить  $k_2$  по уравнению (з) и  $k$  по уравнению (б). Построить график зависимости  $k = f(c_{H^+})$ , где  $c_{H^+} = c_{0,H^+} + x$ .

13. Рассчитать скорость реакции по уравнению (в) и построить график, показывающий её изменение во времени.

14. Построить график зависимости  $c_{ac} = f(\tau)$ , где  $c_{ac} = c_{0,ac} - x$ . Определить скорость процесса в 3–4 точках дифференциально – графическим методом (методом касательных). Полученные значения скорости нанести на график  $V = f(\tau)$ , построенный по п. 12, и оценить величину отклонений.

15. Провести анализ результатов работы и закончить отчет выводом.



## Лабораторная работа 20

### Изучение зависимости скорости химической реакции от температуры

**Цель работы:** изучение влияния температуры на скорость химической реакции и ознакомление с методикой определения кинетических констант уравнения Аррениуса.

**Задание:** провести эксперименты по предложенной методике, рассчитать усредненные константы скорости при разных температурах; построить зависимость  $\ln k = f(T^{-1})$  и по тангенсу угла наклона определить энергию активации химической реакции.

Исследуемая реакция протекает по уравнению



За скоростью протекания процесса удобно следить по изменению концентрации йода, оттитровывая его раствором гипосульфита натрия с использованием крахмала в качестве индикатора.



**Приборы и материалы:** термостат, термометр, часы, реакционная колба, бюретка на штативе с колбой для титрования, пипетки на 10 см<sup>3</sup> – 3 шт., на 5 см<sup>3</sup> – 1 шт.

**Реактивы:** KI – 0,02 М; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,0005М; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,25М; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – 0,05 М; крахмал; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

#### *Часть 1. Опыт при комнатной температуре*

1. Отмерить в колбу пипетками по 10 см<sup>3</sup> растворов персульфата аммония и серной кислоты, влить 5 см<sup>3</sup> раствора йодида калия и заметить по часам, считая его за начало опыта.

2. Через 5 минут от начала опыта отобрать из реакционной смеси пробу 10 см<sup>3</sup> и оттитровать её раствором гипосульфита натрия до полного обесцвечивания (индикатор – крахмал). Через 10 минут от начала опыта повторить отбор пробы в 10 см<sup>3</sup> и также оттитровать её. Результаты титрования записать в табл. 7.5.

#### *Часть 2. Влияние температуры на кинетические закономерности*

3. Отмерить в колбу пипетками по 10 см<sup>3</sup> растворов персульфата аммония и серной кислоты и поместить её в термостат.

4. Когда раствор примет температуру термостата, влить в него 5 см<sup>3</sup> раствора йодида калия и вернуть колбу в термостат. Заметить по часам время вливания и считать его за начало опыта.

5. Через 5 минут от начала опыта отобрать из реакционной смеси пробу в 10 см<sup>3</sup> и оттитровать её раствором гипосульфита натрия до полного обесцвечивания (индикатор – крахмал). Для замедления реакции во время определения концентрации йода в колбу для титрования следует налить холодной воды.

6. Через 10 минут от начала опыта ещё раз отобрать пробу в 10 см<sup>3</sup> и также оттитровать её.

7. То же самое проделать, повышая температуру в соответствии с заданием преподавателя.

8. Результаты записать в табл. 7.5.

**Таблица 7.5**

#### Экспериментальные и расчетные данные

Температура опыта, $t$ °C	$\tau$ , мин	$V_{Na_2S_2O_3}$ , см <sup>3</sup>	$c_{I_2}$ , М	$k, \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}\right)^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
$t_1$	5			
	10			
$t_2$	5			
	10			
$t_3$	5			
	10			



9. Рассчитать константу скорости реакции для всех шести случаев по формуле (7.7). При расчете учесть, что убыль концентрации  $x$  равна концентрации йода, рассчитанной по данным титрования (табличные значения). Начальные концентрации персульфата аммония и йодида калия определить с учетом разведения:

$$c_{(NH_4)_2S_2O_8} = \frac{10 \text{ см}^3}{25 \text{ см}^3} \cdot 0,05 \text{ М} = 0,02 \text{ М} \text{ и } c_{KI} = \frac{5 \text{ см}^3}{25 \text{ см}^3} \cdot 0,02 \text{ М} = 0,004 \text{ М}.$$

10. Найти среднее из двух значений константы скорости реакции при каждой температуре и записать результаты в табл. 7.6.

**Таблица 7.6**

<b>T, К</b>	<b><math>k, \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}\right)^{-1} \cdot \text{МИН}^{-1}</math></b>	<b>1000/T</b>	<b>lnk</b>

11. Построить график зависимости  $\ln k = f(E^{-1})$  и графически определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Методологический подход аналогичен представленному на рис. 4.1.

12. Определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель расчетным путем и сравнить полученные результаты с найденными графически.

13. Определить относительную ошибку в определении энергии активации по формуле  $\varepsilon = \frac{\Delta x}{x} \cdot 100 \%$ , считая за  $x$  значение, полученное графически,  $\Delta x$  – разность величин, найденных аналитически и графически.

14. Вычислить энтропию активации изучаемой реакции и температурный коэффициент реакции  $\gamma$  по уравнению (7.8).



## Лабораторная работа 21

### Определение константы скорости гетерогенной реакции

**Цель работы:** ознакомление с особенностями кинетики гетерогенных взаимодействий.

**Задание:** определить константу скорости реакции выщелачивания мрамора соляной кислотой.

**Приборы и материалы:** часы; магнитная мешалка с мешальной палочкой; мерный цилиндр на 150–200 см<sup>3</sup>; реакционный стакан; брусок мрамора геометрически правильной формы; бюретка на 25 см<sup>3</sup>; колба на 100 см<sup>3</sup>; пипетки: на 50 см<sup>3</sup> – 1 шт.; на 10 см<sup>3</sup> – 2 шт.

**Реактивы:** NaOH – 0,1М; HCl – ~0,1 М; метилоранж; дистиллированная вода.



### Порядок выполнения работы

1. Определить концентрацию рабочего раствора соляной кислоты. Для этого в колбу для титрования отобрать пипеткой  $10 \text{ см}^3$  исходного раствора кислоты и оттитровать с метилоранжем щелочью до перехода розового цвета в желтый в точке эквивалентности. Заметить объем щелочи, пошедший на титрование, и рассчитать концентрацию кислоты по формуле (1.1).

2. Налить в реакционный стакан с помощью цилиндра  $150 \text{ см}^3$  раствора соляной кислоты и опустить в раствор мешальную палочку.

3. Установить реакционный стакан с мешальной палочкой на магнитную мешалку и погрузить в раствор брусок мрамора, укрепленный на штативе. Включить магнитную мешалку и заметить время, считая его за начало опыта.

4. Через 5 минут от начала опыта отобрать из реакционной смеси пипеткой на  $10 \text{ см}^3$  пробу для титрования, отключив предварительно перемешивание. После отбора пробы опустить брусок мрамора в раствор так, чтобы выдерживалось постоянство площади реакционной поверхности. После этого тотчас включить магнитную мешалку.

5. Провести титрование отобранной пробы щелочью с метилоранжем. Результаты титрования записывать в табл. 7.7.

6. Последующие пробы отбирать с интервалом в 5 минут, всякий раз титруя их щелочью и не забывая добавлять индикатор.

**Таблица 7.7**

#### Экспериментальные и расчетные данные

Опыт	$\tau$ , мин	$V_{\text{NaOH}}$ , $\text{см}^3$	$c_{\text{HCl}}$ , М	$k$ , $\text{мин}^{-1}$
1	5			
2	10			
3	15			
4...	20 и т. д.			

**Не забывать после каждого отбора пробы опускать брусок мрамора в раствор так, чтобы площадь контакта его с раствором оставалась постоянной**

7. Определить концентрацию кислоты во всех пробах.

8. Считая, что растворение мрамора протекает по механизму реакции первого порядка, по уравнению (7.5) рассчитать константу скорости реакции для всех случаев титрования. Определить среднее значение константы скорости реакции  $k_{\text{ср}}$ .

9. Определить константу скорости реакции интегрально-графическим или дифференциально-графическим методами.





10. Сравнить рассчитанное значение  $k_{\text{ср}}$  с найденным графически. Найти относительную ошибку графически определенной константы скорости реакции, считая значение  $k_{\text{ср}}$  за исходное.

11. Провести анализ полученных результатов и закончить отчет выводом.



## Лабораторная работа 22

### Изучение влияния температуры на скорость гетерогенной реакции

**Цель работы:** изучение зависимости скорости гетерогенного взаимодействия от температуры, вычисление константы скорости реакции и установление области ее протекания.

**Задание:** по экспериментально найденным значениям констант скорости реакции при различных температурах определить энергию активации гетерогенной реакции.

Ознакомление с методикой определения кинетических параметров гетерогенного взаимодействия, таких как энергия активации, можно провести на примере выщелачивания мрамора соляной кислотой. Исследуемая реакция протекает по уравнению



Как и в предыдущей работе, за скоростью протекания процесса удобно следить по снижению концентрации соляной кислоты во времени, титруя пробы реакционной смеси раствором щелочи с использованием в качестве индикатора раствора метилоранжа.

**Приборы и материалы:** магнитная мешалка с мешальной палочкой и регулируемым подогревом, цилиндр на 150–200 дм<sup>3</sup>, реакционный стакан, брусок мрамора геометрически правильной формы, штатив с бюреткой и колба для титрования, часы, термометр, пипетки на 50 см<sup>3</sup> – 1 шт., на 10 см<sup>3</sup> – 1 шт.

**Реактивы:** HCl – ~0,1 М; NaOH – 0,1 М; метилоранж, дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

1. Определить исходную концентрацию рабочего раствора соляной кислоты. Для этого отобрать пипеткой 10 см<sup>3</sup> исходного раствора кислоты в колбу для титрования и оттитровать с метилоранжем щелочью до перехода в точку эквивалентности розовой окраски раствора ионов в желтую. Заметить объем щелочи, пошедший на титрование, и рассчитать концентрацию кислоты по уравнению (1.1). Повторить титрование 2–3 раза, чтобы убедиться в отсутствии ошибок при титровании.



2. Налить в реакционный стакан с помощью цилиндра  $50\text{ см}^3$  раствора соляной кислоты и опустить в раствор мешальную палочку. Установить стакан с мешальной палочкой на магнитную мешалку и погрузить в раствор брусок мрамора, укрепленный на штативе.

3. Установить регулятор автоподогрева на первое деление, опустить в раствор термометр. После стабилизации показаний термометра, когда температура раствора примет заданное значение, включить магнитную мешалку и заметить время, считая его за начало опыта. Записать показания термометра в табл. 7.8.

4. Через 5 и 10 мин от начала опыта отобрать из реакционной смеси пипеткой на  $10\text{ см}^3$  пробы для титрования, отключая предварительно перемешивание. После отбора проб опустить брусок мрамора в раствор так, чтобы выдерживалось постоянство площади реакционной поверхности. После отбора проб тотчас включать магнитную мешалку с автоподогревом.

5. Титрование отобранных проб проводить с индикатором метилоранжем. Записать результат в табл. 7.8.

6. Перевести регулятор автоподогрева на следующее деление.

7. Для проведения опыта при другой температуре вновь налить в реакционный стакан  $50\text{ см}^3$  раствора соляной кислоты и сделать все то же самое, что указано в п. 6 – установить стакан на магнитную мешалку, опустить мешальную палочку и погрузить в раствор мраморный брусок.

**Таблица 7.8**

**Экспериментальные и расчетные данные**

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	$c_{\text{HCl}}, \text{М}$	$k, \text{мин}^{-1}$
$t_1$	5			
	10			
$t_2$	5			
	10			
$t_3$	5			
	10			

8. Опустить в раствор термометр и после стабилизации показаний термометра включить магнитную мешалку. Записать в табл. 7.8 показания термометра.

9. Отобрать пробы раствора пипеткой на  $10\text{ см}^3$  через 5 и 10 минут от начала опыта. Оттитровать их щелочью, не забывая об индикаторе. Записать результаты в табл. 7.8.



10. Еще раз повторить опыт, переведя регулятор автоподогрева на третье деление.

11. Вычислить концентрацию соляной кислоты по формуле (1.1).

12. Считая реакцию протекающей по первому порядку, рассчитать константы скорости реакции по уравнению (7.5) для всех случаев титрования и заполнить столбец со значениями  $k$  во всех строчках табл. 7.8. Найти среднее из двух значений константы скорости реакции для каждой температуры. Результаты занести в табл. 7.9.

**Таблица 7.9**

**Экспериментальные и расчетные данные**

$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$k, \text{мин}^{-1}$	$1/T$	$\ln k$
$t_1$				
$t_2$				
$t_3$				

13. Построить график зависимости  $\ln k = f(1/T)$  и по тангенсу угла наклона линейной зависимости графически определить кажущуюся энергию активации гетерогенного взаимодействия.

14. Определить энергию активации расчетным путем и сравнить результаты с найденными графически. Найти относительную ошибку определения.

15. По полученному значению кажущейся энергии активации определить область протекания гетерогенного взаимодействия.



**Лабораторная работа 23**  
**Изучение реакции гидратации уксусного ангидрида**

**Цель работы:** ознакомление с нехимическим методом исследования закономерностей протекания реакции, определение константы скорости реакции.

**Задание:** освоить кондуктометрический метод анализа для наблюдения за изменениями количественных характеристик реакции во времени, провести расчет константы скорости реакции.

Рассматриваемая реакция гидратации уксусного ангидрида  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{COOH}$  принадлежит к классу псевдомолекулярных. В разбавленном водном растворе она протекает как реакция первого порядка и практически до конца.

Константу скорости реакции можно рассчитать по уравнениям (7.5) для уксусного ангидрида или (7.6) для уксусной кислоты. Однако кондук-



тометрический метод позволяет наблюдать за ходом реакции без отбора проб. Концентрацию в кинетических уравнениях можно заменить на электрическую проводимость раствора, так как изменение последней во времени пропорционально изменению концентрации образующейся уксусной кислоты.

Если удельная электрическая проводимость раствора в начальный момент реакции равна  $\kappa_0$ , а ко времени  $\tau$  равна  $\kappa$ , то в конце опыта она перестает изменяться и принимает значение  $\kappa_\infty$ . Тогда уравнение (7.5) примет вид

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\kappa_\infty - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa}.$$

**Приборы и материалы:** кондуктометр с электролитической ячейкой, мерная колба на 50 см<sup>3</sup>, секундомер, пипетка на 10 см<sup>3</sup> с делениями.

**Реагенты:** (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O – 2М; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

1. В мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> с помощью пипетки влить 6 см<sup>3</sup> раствора уксусного ангидрида.

2. Быстро и при энергичном встряхивании довести дистиллированной водой объем раствора до метки и сразу же включить секундомер. Время включения секундомера – это время начала реакции.

3. Перелить полученный раствор в электролитическую ячейку и произвести замер электролитической проводимости раствора.

4. Произвести два–три измерения с интервалом в 30 с, четыре–пять измерений через 1 мин, два–три измерения через 5 мин., два–три измерения через 10 мин. Последний замер сделать через час от начала опыта. Минут через пять его повторить, чтобы убедиться, что электрическая проводимость раствора перестала изменяться. Результаты измерений записать в табл. 7.10.

**Таблица 7.10**

### Экспериментальные и расчетные данные

<b><math>\tau</math>, мин</b>					
<b><math>\kappa</math>, мкСм</b>					
<b><math>k</math>, мин<sup>-1</sup></b>					

5. Результат показать преподавателю.

6. Электрическую проводимость раствора в начальный момент реакции  $\kappa_0$  находят экстраполяцией. Для этого нужно построить график  $\kappa = f(\tau)$  по опытным данным и довести полученную линию до пересечения с ординатой при  $\tau = 0$ . Отрезок на ординате будет равен  $\kappa_0$ .



7. Рассчитать константу скорости реакции по приведенной выше формуле и определить ее среднеарифметическое значение  $k_{\text{ср}}$ .

8. Найти константу скорости реакции интегрально-графическим методом. Для этого расчетное уравнение переписать в виде уравнения прямой линии типа  $y = a + bx$  относительно  $\tau$ :

$$\tau = \frac{1}{k} \ln(\kappa_{\infty} - \kappa_0) - \frac{1}{k} \ln(\kappa_{\infty} - \kappa).$$

9. Константу скорости реакции при этом можно найти дважды: по тангенсу угла наклона в виде  $\left(-\frac{1}{k}\right)$  и по отрезку на ординате, равному  $\frac{1}{k} \ln(\kappa_{\infty} - \kappa_0)$ .

10. Сравнить значение  $k_{\text{ср}}$  со значением  $k$ , найденным графическим методом.

11. Отчет закончить анализом полученных результатов и выводом.



### Лабораторная работа 24 Исследование кинетических особенностей разложения пероксида водорода в присутствии катализатора

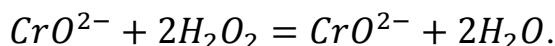
**Цель работы:** изучение кинетики гомогенной каталитической реакции на примере разложения пероксида водорода в присутствии  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  волюмометрическим методом и определение кинетических параметров.

**Задание:** освоить волюмометрический метод исследования кинетических закономерностей, рассчитать кинетические характеристики.

Разложение водного раствора пероксида водорода по реакции

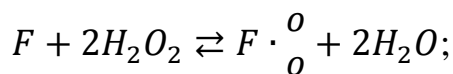


в обычных условиях характеризуется невысокой скоростью. Присутствие катализатора ускоряет процесс. Если в качестве катализатора использовать хромат калия, то взаимодействие проходит по реакции

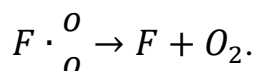


Каталитическое разложение пероксида водорода является процессом внутримолекулярной рекомбинации атомов кислорода, передаваемых от молекул пероксида водорода катализатору. Общая схема катализа выглядит следующим образом ( $F$  – катализатор):

I. Передача активных атомов кислорода катализатору



II. Рекомбинация атомов кислорода в промежуточном продукте



При этом скорость каталитической реакции выражается уравнением

$$V = k \cdot c_{CrO^{2-}} \cdot \frac{K \cdot c_{H_2O_2}}{1 + c_{H_2O}^2}.$$

где  $K$  – константа равновесия образования промежуточного продукта  $CrO^{2-}$ ,  $k$  – константа скорости его необратимого разложения.

Порядок данной реакции зависит от температуры: при 0 °С порядок ниже первого; при 25 °С процесс довольно точно следует первому, а при 50 °С приближается ко второму порядку.

**Приборы и материалы:** термостат, установка для изучения каталитической реакции, стеклянная палочка, водяная баня, цилиндр, пипетка на 1 см<sup>3</sup> с делениями.

**Реактивы:** K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> – 0,5 М; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 30 %; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

1. Отмерить цилиндром 90 см<sup>3</sup> раствора хромата калия, залить его в реакционный сосуд 1 (рис. 7.5) и поместить сосуд в термостат, нагретый до 40 °С. Уравнительный сосуд 3 и бюретку 2 заполнить водой. Уровень воды в бюретке установить на уровне верхнего крана.

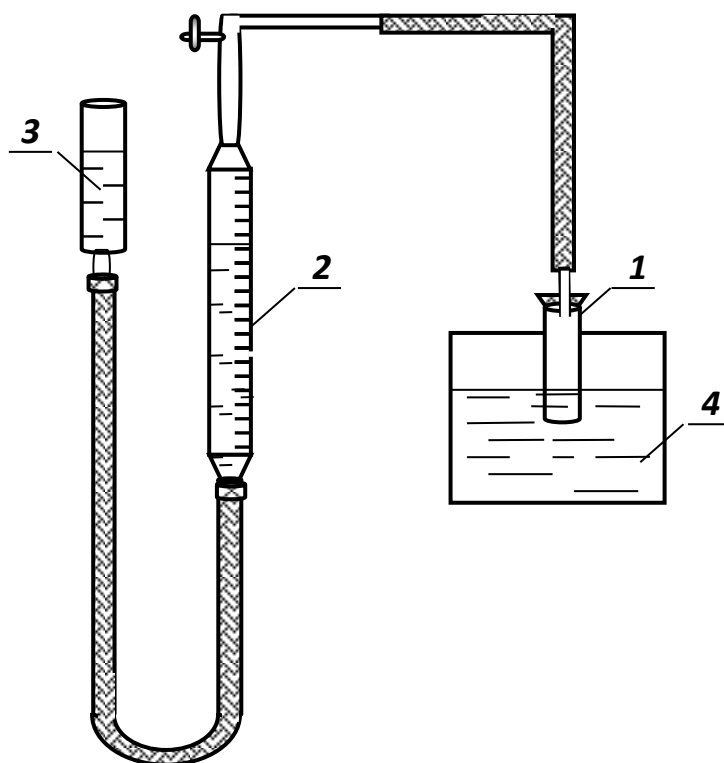


Рис. 7.5. Схема установки

2. После 30 минут термостатирования влить в реакционный сосуд 0,5 см<sup>3</sup> пероксида водорода. Смесь тщательно перемешать стеклянной палочкой и закрыть реакционный сосуд пробкой.





3. В течение 1–2 минут верхний кран держать открытым для вытеснения воздуха кислородом, выделяющимся из реакционного сосуда, затем его закрыть, соединив реакционный сосуд с газовой бюреткой. Установить одинаковые уровни жидкости в бюретке и уравнительном сосуде и произвести первое измерение. Записать показание уровня воды в бюретке, отметить время по часам.

4. Отмечать уровень воды в бюретке через 2–5 мин. При каждом следующем измерении поддерживать одинаковым уровень воды в бюретке и уравнительном сосуде. Результаты записывать в табл. 7.11.

**Таблица 7.11**

**Экспериментальные и расчетные данные**

Время от начала реакции, мин	Уровень воды в бюретке, см <sup>3</sup>	Объем выделившегося газа, см <sup>3</sup>	$k$ , мин <sup>-1</sup>

5. Через 40–50 мин (после того, как реакция прекратится), реакционный сосуд поместить в кипящую водяную баню и выдержать в ней до полного разложения перекиси водорода (около 30 мин). Реакция считается законченной, если уровень газа в бюретке перестанет изменяться.

**При кипячении реакционной смеси уравнительный сосуд  
поддерживать в наиболее высоком положении**

6. После полного разложения перекиси водорода реакционный сосуд охладить до температуры термостата, выдержать в нем в течение 25–30 минут и при равенстве уровней жидкости в бюретке и уравнительном сосуде еще раз замерить уровень жидкости в бюретке.

7. При обработке экспериментальных данных за начало реакции принимать третье или четвертое измерение, т. е. измерение в условиях установившегося режима.

8. Рассчитать константу скорости реакции по уравнению первого порядка, подставив вместо концентраций раствора объемы газа, выделяющегося в реакции:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V},$$

где  $V_{\infty}$  – объем кислорода, выделившейся после разложения всего пероксида водорода (определяется как разность между объемом, определенным после кипячения, и объемом в момент, принятый за начало реакции);  $V$  – объем кислорода, выделившийся ко времени прохождения реакции  $\tau$ .



9. Рассчитать среднеарифметическое значение константы скорости реакции  $k_{\text{ср}}$ .

10. Определить константу скорости реакции графически, используя дифференциальную и интегральную форму кинетического уравнения.

11. Сравнить рассчитанное значение  $k_{\text{ср}}$  с найденными графически по п. 11 и найти относительную ошибку.

12. Отчет закончить анализом полученных результатов и выводом.



### Контрольные вопросы и задания по теме

1. Что такое скорость химической реакции, механизм реакции?
2. В чем заключаются понятия о молекулярности реакции, о частном и общем порядках химической реакции?
3. Как определить порядок реакции по экспериментальным данным расчетными и графическими приемами?
4. Как экспериментально определить общий порядок реакции по изменению относительного количества реагента?
5. Каковы основные представления о механизме химических реакций?
6. Каковы возможности и особенности исследования кинетических закономерностей химических реакций физическими и химическими методами?
7. Каковы кинетические особенности исследуемой реакции?
8. В чем заключаются интегральные способы расчета константы скорости реакции по опытным данным?
9. По каким признакам осуществляется кинетическая классификация химических реакций?
10. Какие основные представления используются в формальной (феноменологической) кинетике?
11. Какой вид имеет дифференциальная и интегральная формы кинетического уравнения реакции первого порядка?
12. В чем состоят дифференциальные и интегральные способы расчета константы скорости реакции по опытным данным?
13. Каковы кинетические особенности реакций второго порядка?
14. Какие химические методы используются при изучении кинетических закономерностей реакции?
15. В чем различие истинной и средней скорости химической реакции?
16. В чем заключается суть расчетов константы скорости реакции второго порядка дифференциальным и интегральным способом?
17. Каковы графические приемы определения константы скорости реакции второго порядка по опытным данным?
18. Какие способы определения погрешности эксперимента используются в химической кинетике?.



19. Какие кинетические особенности имеют гетерогенные процессы?
20. В чем состоит физическая суть понятия лимитирующей стадии гетерогенной химической реакции?
21. Какие существуют области протекания гетерогенного процесса и в чем их особенности?
22. Как влияет температура на скорость гетерогенного процесса?
23. Каковы кинетические особенности исследуемой гетерогенной реакции?
24. Как определить кинетические параметры гетерогенной реакции?
25. Каково влияние температуры на скорость гомогенного процесса?
26. Каково влияние температуры на скорость гетерогенного процесса?
27. В чем состоит суть графического определения энергии активации по опытным данным.
28. В чем состоит суть расчетных способов определения предэкспоненциального множителя и энергии активации реакции по опытным данным.
29. Что означает понятие катализа?
30. Каковы основные представления о механизме каталитической реакции?
31. Какие известны формы каталитического воздействия на реакционный процесс?
32. Какие механизмы гомогенного катализа вы знаете?
33. Какие способы используются для изучения кинетических особенностей автокаталитических реакций.



## 8. Адсорбционное равновесие

### 8.1. Общие закономерности поверхностных явлений

На примерах уравнения для энергии Гиббса (2.11), которое часто называют объединенным уравнением 1 и 2 начал термодинамики, видно усложнение описания системы. Изменения количества вещества в системе приводит к появлению слагаемого, учитывающего химический потенциал, и уравнение принимает вид (4.3). Появление заряженных частиц в системе приводит к учету электрохимического потенциала, уравнение (6.1) включает уже 4 слагаемых. С учетом значимости поверхностных явлений уравнение (2.11) приобретает еще одно слагаемое, включающее поверхностное натяжение  $\sigma$  и площадь поверхности  $s$ :

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (8.1)$$

где  $G$  – свободная энергия Гиббса системы;  $S$  – энтропия;  $p, V$  и  $T$  – давление, объем и температура;  $\varphi$  – электрический потенциал;  $q$  – количе-

ство электричества;  $\mu_i$  – химический потенциал и  $n_i$  – число молей  $i$ -го компонента.

Для изобарно-изотермических условий ( $\Delta p = 0$ ,  $\Delta T = 0$ ) при постоянстве количества вещества ( $dn_i = 0$ ) и количества электричества ( $dq = 0$ ) величина  $\sigma ds$  приобретает смысл удельной поверхностной энергии  $dG_s = \sigma ds$ . Изменение этой величины, а в целом и полной энергии  $dG$ , сопровождается различными поверхностными явлениями: смачивание, капиллярность, адсорбция, использование поверхностно-активных веществ, коагуляция, седиментация и др. Перечисленные явления лежат в основе различных технологических, в том числе металлургических процессов.

Из уравнения (8.1) следует термодинамическое определение поверхностного натяжения как производной энергии Гиббса по поверхности полной  $\sigma = \frac{dG}{ds}$  или частной  $\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p, n_i, q}$ , если постоянства указанных параметров нет. Размерность поверхностного натяжения  $[\sigma] = \text{Дж/м}^2$ .

Кроме рассмотренной термодинамической трактовки поверхностному натяжению можно дать и другие характеристики – силовую и энергетическую. Физическая сущность поверхностного натяжения проявляется в том, что поверхностные частицы (атомы или молекулы) обладают избыточной энергией. На молекулу внутри жидкости действуют силы притяжения со стороны соседних молекул, поэтому в глубине жидкости межмолекулярные силы скомпенсированы и их равнодействующая  $P$  равна нулю (рис. 8.1).

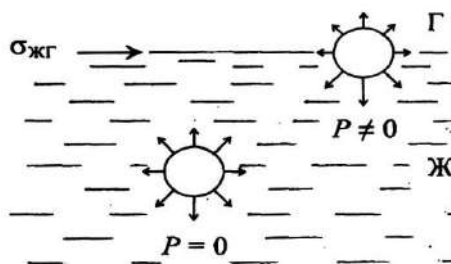



Рис. 8.1. Схема образования поверхностного натяжения

На поверхности молекула испытывает притяжение только со стороны жидкости (взаимодействием с молекулами газовой фазы можно пренебречь), поэтому равнодействующая межмолекулярных сил  $P$  не равна нулю и направлена вглубь жидкости. Это приводит к тому, что поверхностные молекулы втягиваются в жидкость, а на поверхности возникает сила, действующая по касательной к границе раздела фаз. Она удерживает поверхностный слой молекул в растянутом состоянии, который напоминает упругую пленку, стремящуюся сократить свою поверхность. Эта сила, отнесенная к единице длины контура, ограничивающего данную поверх-



ность, и называется поверхностным натяжением  $\sigma$ . В размерностях силы поверхностное натяжение измеряется в Н/м ( $1 \text{ Дж/м}^2 = 1 \text{ Н/м}$ ).

Поскольку поверхностное натяжение связано с энергией разрыва межмолекулярных связей, то оно ими и обусловлено. Чем сильнее взаимодействие молекул в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение. Таким образом, поверхностное натяжение является макроскопической мерой стремления поверхности раздела к сокращению и интегральной характеристикой сил, действующих в поверхностном слое.

Для твердых тел дело обстоит иначе, измерение поверхностного натяжения твердых тел представляет определенные трудности. У твердых тел имеется кристаллическая структура и осуществить обратимое изменение площади поверхности раздела фаз без изменения структуры обычно не удастся, поэтому чаще рассматриваются механические напряжения, механическая прочность; для анализа процессов на поверхности рассматривается энергия поверхности, связанная со строением поверхностного слоя и т. д. Важным при этом оказывается то, что реальная поверхность твердого тела имеет сложный рельеф и состоит из выступов, впадин, участков различной кривизны. Силовое поле и локальные значения поверхностной энергии оказываются различными на этих участках, что приводит к сложным механизмам поверхностных явлений.

Один из методов экспериментального определения поверхностного натяжения (метод Ребиндера) основан на пропорциональности в уравнении Лапласа для поверхностного натяжения  $\sigma$ , радиуса капилляра  $r$  и давления  $P$  в пузырьке газа. В методе Ребиндера измеряется давление, при котором происходит проскок газового пузырька из капилляра, опущенного в жидкость. В момент проскакивания пузырька измеряемое давление будет равно капиллярному, в радиус кривизны поверхности – радиусу капилляра. В опыте радиус капилляра измерить практически невозможно, поэтому проводят относительные измерения: определяют давление  $P_0$  в газовом пузырьке, проскакивающем через жидкость с известным поверхностным натяжением (эту жидкость называют стандартной), а затем – давление  $P$  в газовом пузырьке, проскакивающем через жидкость с определяемым поверхностным натяжением. В качестве стандартной жидкости обычно используется дистиллированная вода, а для точных измерений – бидистиллят.

Отношение поверхностного натяжения стандартной жидкости к давлению в пузырьке, который через нее проскакивает, называют константой капилляра  $K = \frac{\sigma_0}{P_0}$ . При известной величине поверхностного натяжения  $\sigma_0$  и измеренных давлениях  $P_0$  и  $P$  для стандартной и исследуемой жидкости поверхностное натяжение последней определяется основной расчетной формулой данного метода



$$\sigma = \sigma_0 \frac{P}{P_0} \text{ или } \sigma = K \cdot P. \quad (8.2)$$

Если значение  $\sigma_0$  известно с высокой точностью, то величина поверхностного натяжения определяемой жидкости тоже будет точной. Метод Ребиндера дает точность определения поверхностного натяжения до  $0,01 \text{ мДж/м}^2$ . Расчет по формуле (8.2) необходимо проводить с учетом влияния температуры на поверхностное натяжение (табл. 8.1).

**Таблица 8.1**

**Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры**

Т, К		273	283	293	298	303	313	323	333
$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	75,62	74,22	72,75	71,96	71,15	69,55	67,91	66,17	65,21


Установка для определения поверхностного натяжения состоит из рабочего сосуда с капилляром, дополнительного сосуда (делительной воронки), предназначенного для создания пузырьков газа на кончике капилляра, манометра и системы шлангов (рис. 8.2).



**Рис. 8.2. Установка для определения поверхностного натяжения**

Для того чтобы определить поверхностное натяжение, нужно измерить давление воздуха в пузырьке, который образуется на кончике капилляра, по-





груженного в жидкость, срывается с него и разрывает поверхность жидкость при схлопывании. Это давление определяют с помощью манометра.

В тщательно промытый (вместе с капилляром) рабочий сосуд нужно залить дистиллированной воды и закрыть его пробкой, в которую вмонтирован капилляр.

Уровень заливаемой воды должен обеспечить небольшое погружение среза капилляра, при этом в капилляре должна быть видна вода (1–2 мм), однако капилляр не должен быть слишком утопленным в жидкость. Для создания разряжения в рабочем сосуде в делительную воронку заливается вода и открывается кран, скорость истечения воды из делительной воронки регулируют так, чтобы время проскока пузырька воздуха в капилляре составляло 10–20 секунд.

В момент проскакивания пузырька воздуха из капилляра через поверхность жидкости происходит изменение давления в системе, которое фиксируется по максимальной разности уровней жидкости в манометре. Рекомендуется брать отсчет по самому верхнему уровню в одной трубке манометра и самому нижнему в другой и записывать сумму этих показаний. После этого закрыть кран делительной воронки, а затем повторить опыт, вновь формируя пузырьки воздуха, срывающиеся с кончика капилляра. Необходимо проводить измерение давления не менее трех раз, всякий раз записывая их в таблицу (брать в расчет среднее значение).

Необходимо следить за герметичностью соединения сосуда и пробки, в которую вмонтирован капилляр. Все описанные действия по подготовке рабочего сосуда к работе и измерениям распространяются на работу с любыми другими жидкостями. При замене раствора одного ПАВ на другой необходимо тщательно промывать сосуд и капилляр водой. Промывание проводить до тех пор, пока показания на манометре не будут соответствовать показаниям для воды, полученным в начале работы.

При расчете поверхностного натяжения формула (2.5) используется в виде  $\sigma = K \cdot P$ . Константу капилляра определяют отдельно, в начале или в конце работы, предварительно тщательно промыв капилляр.

## 8.2. Адсорбционные теории

Среди поверхностных явлений большое значение имеет *адсорбция* – широко распространенное явление, связанное со снижением поверхностного натяжения. Адсорбция (от лат. *ad* – на и *sorbeo* – поглощаю) представляет собой процесс самопроизвольного концентрирования вещества в поверхностном слое, в результате чего уменьшается поверхностное натяжение. При адсорбции происходит самопроизвольное перераспределение компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой. Явление адсорбции необходимо отличать от явления *абсорбции* – поглощения газа, представляющего объемный процесс.

При адсорбции более плотную фазу называют *адсорбентом*, вещество, которое перераспределяется между поверхностью и объемом – *адсорбатом*.

При физической адсорбции для количественного описания обычно используются:

– избыточная (гиббсовская) адсорбция  $\Gamma_i$ , которая показывает избыток  $i$ -го компонента в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объеме:

$$\Gamma_i = \frac{c_i^s - c_i^V}{s_{1,2}},$$

где  $c_i^s$ ,  $c_i^V$  – концентрация  $i$ -го компонента в поверхностном слое и в объеме фазы;  $s_{1,2}$  – площадь поверхностного слоя;

– абсолютная адсорбция  $A_i$ , которая показывает количество (или массу) вещества  $m_i^s$  в поверхностном слое площадью  $s_{1,2}$ :

$$A_i = \frac{m_i^s}{s_{1,2}}.$$

Размерность избыточной адсорбции  $[\Gamma_i] = \text{моль/м}^2$ , размерность абсолютной адсорбции –  $[A_i] = \text{моль/м}^2$  или  $\text{кг/м}^2$ .

На практике величину избыточной адсорбции определяют экспериментально по изменению концентрации в объеме  $V$  до адсорбции  $c_0$  и после установления адсорбционного равновесия  $c_{\text{равн.}}$ , относя его к единице поверхности  $s$  или единице массы  $m$  адсорбента:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_{\text{равн.}}) \cdot V}{s} \text{ или } \Gamma = \frac{(c_0 - c_{\text{равн.}}) \cdot V}{m}.$$

Особых сил, вызывающих адсорбцию, не существует. Адсорбция молекул на поверхности происходит за счет сил притяжения со стороны поверхностных частиц – сил Ван-дер-Ваальса.

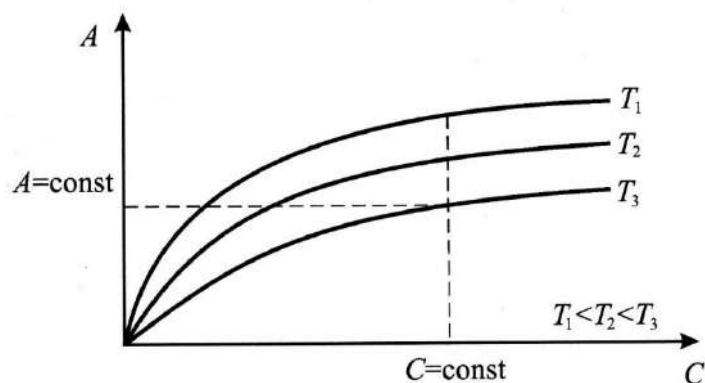
Для молекулярных растворов, не склонных к диссоциации или ассоциации растворенного вещества фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса принимает известный вид

$$\Gamma = -\frac{c}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (8.3)$$

Применять уравнение Гиббса в таком виде можно только при достаточно малых концентрациях раствора, не более  $0,1 \text{ кмоль/м}^3$ .

Уравнение Гиббса характеризует избыточную адсорбцию в зависимости от концентрации, температуры и поверхностного натяжения раствора. Пользуясь этим уравнением и зная изотерму поверхностного натяже-

ния, т. е. зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации растворенного вещества при постоянной температуре  $\sigma(c)$ , доступную экспериментальному определению, можно получить *изотерму адсорбции* данного компонента – зависимости  $\Gamma = f(c)$  или  $A = f(c)$ , называемые изотермами адсорбции (рис. 8.3).

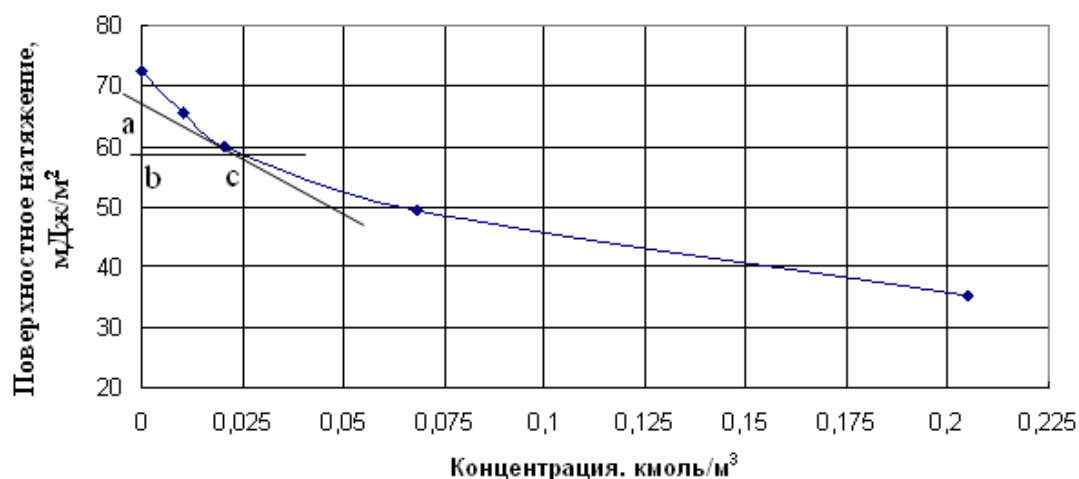


**Рис. 8.3. Изотермы адсорбции при различных температурах**

Изотермы адсорбции несут информацию о свойствах системы и о характере влияния на них различных параметров.

Чтобы рассчитать величину адсорбции, нужно продифференцировать зависимость  $\sigma(c)$  при разных концентрациях и подставить значения производных  $\frac{d\sigma}{dc}$  в уравнение (8.3). Производить дифференцирование возможно двумя путями – графически и аналитически.

В приведенном ниже примере показано графическое дифференцирование методом касательных.



**Рис. 8.4. Пример нахождения производной уравнения Гиббса**

Аналитическое дифференцирование проще проводить с использованием программы Excel. Как и в рассмотренном выше случае, строится изотерма поверхностного натяжения и подбирается уравнение для ее описа-

ния. В зависимости от значения коэффициента аппроксимации  $R^2$  вся изотерма может быть поделена на отдельные участки и для каждого участка уравнение  $\sigma = f(c)$  подбирается отдельно и дифференцируется оно тоже отдельно. Например, для описания изотермы поверхностного натяжения по рис. 8.4 с коэффициентом аппроксимации 0,983 получено уравнение  $y = 1129x^2 - 401,8x + 70,23$  или  $\sigma = 1129c^2 - 401,8c + 70,23$ . Дифференцируем уравнение по концентрации  $d\sigma = (2 \cdot 1129c - 401,8)dc = (2258c - 401,8)dc$ , откуда  $\frac{d\sigma}{dc} = 2258c - 401,8$ .

Запишем уравнение Гиббса  $\Gamma = -\frac{c}{R \cdot T} \cdot (2258c - 401,8)$ , подставим в него нужную концентрацию и значения других величин:

$$\Gamma = -\frac{0,02060}{8,31 \cdot 293} \cdot (2258 \cdot 0,0206 - 401,8).$$

После расчетов имеем результат  $\Gamma = 3,1 \cdot 10^{-3}$ , однако с учетом того, что размерность поверхностного натяжения составляет мДж/м<sup>2</sup>, окончательно для адсорбции имеем  $\Gamma = 3,1 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.

Найденные графическим и аналитическим дифференцированием значения адсорбции немного отличаются и это можно объяснить: для графического дифференцирования неточным проведением касательной, для аналитического – выбором не совсем удачного уравнения  $\sigma = f(c)$ . В последнем случае можно использовать деление изотермы на участки с подбором для их описания уравнений с коэффициентом аппроксимации 0,99. При работе с Excel для выбора уравнения лучше всего использовать полиномиальную функцию и постоянно указывать режимы «Показывать уравнение на диаграмме» и «Поместить на диаграмму величину достоверности аппроксимации».

При построении касательной к изотерме поверхностного натяжения необходимо соблюдать определенные правила и исходить из того, что по определению касательная является перпендикуляром к радиусу окружности. Поэтому при проведении касательной всякий раз нужно мысленно представлять участок кривой графика вблизи выбранной точки частью окружности (центр ее оказывается за пределами графика и его можно только воображать).

Поверхностно-активными (ПАВ) называют вещества, добавление которых приводит к понижению поверхностного натяжения в системе. Молекулы ПАВ способны накапливаться в поверхностном слое и тем самым снижать поверхностное натяжение растворителя. Перераспределение их между объемной и поверхностной фазами обеспечено особым (ассиметричным или дифильным) строением молекул. Молекулы ПАВ состоят из

полярной ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{CNS}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) и неполярной (или углеводородного радикала) частей (рис. 8.5).



Рис. 8.5. Схематическое изображение молекулы ПАВ

Для границы водный раствор углеводорода – воздух неполярная часть (углеводородный радикал или цепь) оказывается родственной к неполярной фазе (воздуху) и выталкивается в воздух; хорошо гидратирующаяся полярная группа обуславливает родственность молекул ПАВ по отношению к воде и втягивается в нее, то есть обе части родственны контактирующим фазам. Процесс концентрирования на поверхности молекул ПАВ протекает самопроизвольно и сопровождается снижением поверхностной энергии (поверхностного натяжения), так как поверхностное натяжение самого ПАВ меньше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя. Замена молекул растворителя в поверхностном слое на молекулы ПАВ является энергетически выгодной.

Адсорбция происходит не только в водных растворах. Одно и то же вещество может быть поверхностно активным для одного растворителя и поверхностно неактивным для другого, например, октан ( $\sigma = 21,78 \text{ мДж/м}^2$ ) и октанол ( $\sigma = 27,53 \text{ мДж/м}^2$ ) являются ПАВ для воды, но октанол – поверхностно инактивен для октана.

В зависимости от концентрации и характера взаимодействия адсорбированных молекул ПАВ строение адсорбционных слоев может быть различным – пластинчатым, трубчатым, везикулярным и др. При малых концентрациях ПАВ молекулы с не очень длинными радикалами ( $n < 12$ ) образуют газообразные слои. В этом случае радикалы лишены возможности взаимодействовать между собой (рис. 8.6).

На границе вода – воздух полярная группа дифильной молекулы ПАВ втягивается в воду, а неполярный углеводородный радикал выталкивается в неполярную фазу – воздух. Эти радикалы как бы распластаны по поверхности, свободно по ней передвигаются, не взаимодействуя друг с другом. Такое состояние адсорбционного слоя подобно двумерному газу, при этом молекулы передвигаются по поверхности только в двух измерениях.

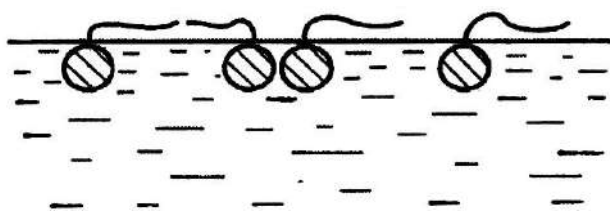


Рис. 8.6. Газообразный адсорбционный слой ПАВ

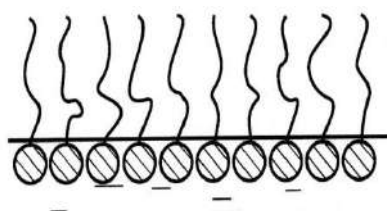


Рис. 8.7. Модель молекулярного частокола

С ростом концентрации ПАВ число молекул в поверхностном слое увеличивается и они приобретают вертикальную ориентацию («частокол»). В таких конденсированных слоях возникает плотно упакованный (насыщенный) мономолекулярный слой (рис. 8.7).

При вертикальной ориентации в состоянии молекулярного частокола изменение длины цепи не изменяет площади, занятой молекулой в поверхностном слое, следовательно, не изменяет числа молекул, приходящихся на единицу площади. В адсорбционном слое к достижению состояния насыщения поверхность воды оказывается сплошь покрытой углеводородными цепями. Значение поверхностного натяжения воды при этом уменьшается, приближаясь к значению, характерному для чистого ПАВ на границе с воздухом. Такой слой количественно характеризуется величиной предельной адсорбции  $\Gamma = \Gamma_{\max}$  (или  $\Gamma_{\infty}$ ). Предельная адсорбция  $\Gamma_{\infty}$  представляет собой число молей вещества, адсорбирующегося на единице поверхности, при условии образования плотно упакованного мономолекулярного (насыщенного) слоя.

Если заполнение поверхностного слоя имеет мономолекулярный характер, изотерма гиббсовской адсорбции имеет вид кривой, плавно переходящей в плато – горизонтальный участок, когда достигается это предельное значение и при увеличении концентрации величина адсорбции далее остается постоянной (рис. 8.8). Однако на самом деле известно большое количество других форм изотерм.

Для описания изотерм по рис. 8.8 используют уравнение Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \text{ или } \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{k \cdot c}{1 + k \cdot c},$$

где  $K$  и  $k$  – константы.

Приведенные уравнения являются основными в теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Чаще используется первый вариант, так как в случае адсорбции ПАВ обычно рассчитывают величину  $A$ , поскольку при этом абсолютная и гиббсовская адсорбции практически одинаковы ( $A = \Gamma$ ).

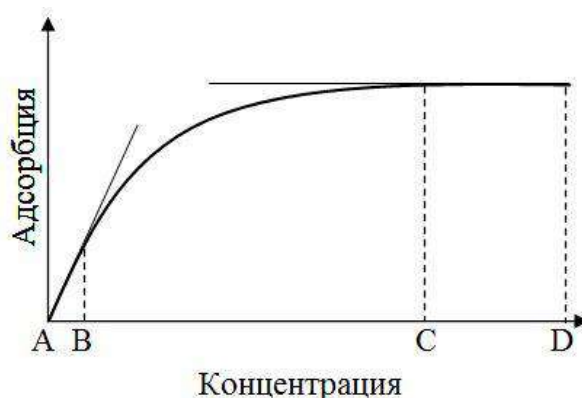


Рис. 8.8. Изотерма мономолекулярной адсорбции





Для определения постоянных параметров проводят преобразование (линеаризацию) уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{K \cdot \Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{c} \quad (8.4)$$

Представляя экспериментальные данные в осях  $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{c}\right)$  по отрезку, отсекаемому на оси ординат при  $\frac{1}{c} = 0$ , определяют величину  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$ . Тангенс угла наклона прямой позволяет определить отношение  $\frac{1}{K \cdot \Gamma_{\infty}}$  и рассчитать адсорбционную константу  $K$ . Размерность адсорбционной константы  $[K] = \text{м}^3/\text{кмоль}$ .

При графическом дифференцировании изотермы поверхностного натяжения после проведения касательной  $ac$  проводят и горизонталь  $bc$ . Эти линии отсекают на ординате отрезок  $ab$ , численно равный величине  $c \cdot \frac{d\sigma}{dc}$ . Обычно его обозначают через  $Z$ , тогда адсорбция определится выражением  $\Gamma = \frac{Z}{R \cdot T}$ .

При построении графиков вручную надо обращать внимание на такие практические особенности как усреднение данных. Линию изотермы нужно проводить плавно, располагая между точками, а не отдельными прямыми линиями между соседними точками.

Рассмотренные теории Гиббса и Ленгмюра являются важными теоретическими моделями, содержащими фундаментальные основы термодинамического описания адсорбции. Вместе с тем, существует много других уравнений, пригодных для описания адсорбции.



## Лабораторная работа 25

### Исследование адсорбции ПАВ на границе жидкость – воздух

**Цель работы:** ознакомление с методом определения поверхностного натяжения раствора – методом максимального давления в пузырьке газа, проскакивающем через жидкость; исследование зависимости поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного вещества; изучение адсорбции ПАВ на границе жидкость – воздух и вычисление некоторых характеристик адсорбции.

**Задание:** построить изотерму поверхностного натяжения раствора ПАВ (по заданию преподавателя); по изотерме поверхностного натяжения методом касательных рассчитать адсорбцию при двух концентрациях, построить зависимость адсорбции от концентрации в обратных осях; найти значение предельной адсорбции и рассчитать константу уравнения Ленгмюра; записать уравнение Ленгмюра с найденными коэффициентами

и по нему вычислить несколько значений адсорбции; построить изотерму адсорбции.

**Приборы и материалы:** установка для измерения поверхностного натяжения методом максимального давления в пузырьке, термометр, колба для приготовления растворов на 500 мл, мерные колбы на 50 мл – 5 шт., химические стаканы.

**Реактивы:**  $C_3H_7OH$  – 0,5 М;  $C_4H_9OH$  – 0,5 М;  $C_5H_{11}OH$  – 0,5 М; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы

1. Определить температуру подготовленной для опыта воды и записать ее в протокол.

2. Определить константу капилляра (см. описание экспериментального определения поверхностного натяжения).

3. В мерные колбы № 1 и № 2 отмерить по 50 мл исходного раствора одного из спиртов (по заданию преподавателя).

4. Растворы меньших концентраций необходимо готовить разбавлением. Рекомендуется такая последовательность. Вылить исходный раствор из мерной колбы № 2 в колбу с надписью «Для приготовления растворов». Заполнить дистиллированной водой мерные колбы № 2 – № 5. Воду из колбы № 2 перелить в колбу «Для приготовления растворов», перемешать и отобрать в мерную колбу № 2 с помощью чистого стаканчика 50 мл полученного раствора. В колбу «Для приготовления растворов» вылить воду из мерной колбы № 3, перемешать и залить в нее уже разбавленный раствор. Также поступить с водой из мерных колб № 4 и № 5. В результате в мерных колбах окажутся растворы с концентрациями в диапазоне от 0,5 до 0,03125 М.

5. Все описанные ранее действия по подготовке рабочей установки к измерениям давления газа в пузырьке распространяются на работу с любыми жидкостями. При измерении поверхностного натяжения в серии полученных растворов определение надо начинать с наиболее разбавленного раствора. Так можно избежать изменения концентрации растворов из-за присутствия остатков растворов больших концентраций. Даже небольшие изменения концентрации раствора могут значительно повлиять на измеряемую величину поверхностного натяжения. Записать полученные данные по величине давления в пузырьке для первого раствора в табл. 8.2.

**Таблица 8.2**

#### Изучение адсорбции на границе жидкость – воздух

$c$ , М	$P$ , мм	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$Z$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\frac{1}{c}$ , м <sup>3</sup> /кмоль	$\frac{1}{P}$ , кмоль/м <sup>2</sup>
0,03125					
...					
0,25					

Экспериментальные данные представить преподавателю.

6. Выполнение задания необходимо начинать с построения изотермы поверхностного натяжения спирта. Для этого необходимо вычислить поверхностное натяжение растворов при температуре опытов по формуле (8.2). Если графики выполняются вручную, при выборе масштаба абсциссы от нулевой точки откладывается отрезок 10–12 см, который соответствует концентрации раствора 0,5 М. Последующие концентрации будут соответствовать левым половинкам исходного отрезка. При выборе масштаба поверхностного натяжения отсчет на оси ординат можно начинать с  $\sim 30$  мДж/м<sup>2</sup>, откладывая по 2–5 см на каждые 10 мДж/м<sup>2</sup> вплоть до 80 мДж/м<sup>2</sup>.

7. На компьютере масштабирование выполняется автоматически, поэтому после построения графика рекомендуется продолжить работу и подобрать уравнение (линию тренда) изотермы. При необходимости и для более точных расчетов рекомендуется «кусочная» аппроксимация, т. е. надо найти несколько уравнений для отдельных участков кривой с целью последующего дифференцирования изотермы как минимум в пяти точках.

По полученным изотермам можно определить поверхностную активность спиртов. Для этого необходимо провести касательные к начальному участку изотерм и довести их до пересечения с осями графика.

8. Для вычисления адсорбции нужно выбрать две точки на изотерме поверхностного натяжения и провести к ним касательные, доводя до пересечения с ординатой. Одновременно провести горизонтали через выбранные точки до пересечения с ординатой, определить отрезки  $Z_1$  и  $Z_2$ , записать их значения в табл. 8.2 напротив соответствующих концентраций. Вычислить обратные значения величин адсорбций и концентраций. При расчете адсорбции по формуле  $\Gamma = \frac{Z}{R \cdot T}$  использовать значение газовой постоянной равным  $R = 8,314 \cdot 10^6 \frac{\text{мДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$ .

9. По величине адсорбции при двух концентрациях построить прямую в осях  $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{c}\right)$  в соответствии с уравнением (8.4) и определить константу уравнения Ленгмюра. Методологический подход определения аналогичен представленным на рис. 4.1 и далее на стр. 47, 83–85, 99.

10. Записать уравнение Ленгмюра с определенными константами и использовать его для расчета величин адсорбции при других концентрациях, задавая из значения произвольно.

11. По полученным результатам построить изотерму адсорбции.

12. Отчет должен завершаться анализом полученных результатов и выводом.



## Контрольные вопросы и задания по теме

1. Какова причина возникновения избыточной поверхностной энергии?
2. Что называется поверхностным натяжением? От чего зависит величина поверхностного натяжения? Единицы измерения поверхностного натяжения.
3. В чем заключаются причины самопроизвольности поверхностных явлений?
4. Какие поверхностные явления связаны с уменьшением величины межфазной поверхности?
5. Что такое адсорбция и от чего она возникает?
6. Какие вещества называются поверхностно-активными, поверхностно-инактивными? В чем состоят особенности строения молекул этих веществ и их адсорбции?
7. Как зависит поверхностное натяжение от концентрации поверхностно-активного вещества в растворе?
8. Как графически и аналитически можно определить предельную адсорбцию?
9. Какие участки имеются на изотерме Ленгмюра? Какие математические уравнения характеризуют каждый участок?
10. Каковы основные положения теории Ленгмюра? Как с помощью теории Ленгмюра можно объяснить ступенчатую адсорбцию?



### Библиографический список

1. Физическая химия / А.Г. Стромберг [и др.]. – М. : Высш. шк., 2010. – 528 с.
2. Физическая химия / П. Эткинс [и др.]. – М. : Мир, 2007. – 494 с.
3. Современная термодинамика / И. Пригожин [и др.]. – М. : Мир, 2009. – 461 с.
4. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин [и др.]. – М. : Химия, КолосС, 2015. – 672 с.
5. Романовский Б.К. Основы химической кинетики. – М. : Издательство «Экзамен», 2006. – 415 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Барона. – М. : Аз-book, 2009. – 240 с.
7. Тюрин Ю.Н. Анализ данных на компьютере : учеб. пособие / Ю.Н. Тюрин, А.А. Макаров. – М. : ИД «Форум», 2011. – 366 с.
8. Короткова Е.И. Планирование и организация эксперимента / Е.И. Короткова. – Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2010. – 123 с.



## Приложение А

### Основные единицы измерения физических величин

Величина	Размерность	Единица	
		наименование	обозначение
Длина	$L, l$	метр	м
Масса	$M, m$	килограмм	кг
Время	$\tau$	секунда	с
Термодинамическая температура	$T, \theta$	Кельвин	К
Количество вещества	$N, n$	моль	моль
Сила тока	$I$	Ампер	А
Сила света	$J$	Кандела	Кд





## Приложение Б

### Множители и приставки для образования десятичных, кратных и дольных единиц и их наименования

Приставка		Множи- тель	Приставка		Множи- тель
наимено- вание	обозначе- ние		наименова- ние	обозначе- ние	
экса	Э	$10^{18}$	деци	д	$10^{-1}$
пэта	П	$10^{15}$	санتي	с	$10^{-2}$
тера	Т	$10^{12}$	милли	м	$10^{-3}$
гига	Г	$10^9$	микро	мк	$10^{-6}$
мега	М	$10^6$	нано	н	$10^{-9}$
кило	к	$10^3$	пико	п	$10^{-12}$
гекто	г	$10^2$	фемто	ф	$10^{-15}$
дека	да	$10^1$	атто	а	$10^{-18}$



## Приложение В

### Некоторые фундаментальные физические константы

Величина	Обозначение	Значение	Размерность
Элементарный заряд	$e$	$1,602177 \cdot 10^{-19}$	Кл
Число Авогадро	$N_A$	$6,02 \cdot 10^{23}$	моль <sup>-1</sup>
Постоянная Планка	$h$	$6,626 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Постоянная Больцмана	$k_B$	$1,380662 \cdot 10^{-23}$	Дж/К
Постоянная Фарадея	$F$	96485,31	Кл/моль
Газовая постоянная	$R$	8,31441	Дж/(моль·К)
Электрическая постоянная	$\varepsilon_0$	$8,8549 \cdot 10^{-12}$	Ф/м
Ускорение свободного падения	$g$	9,80665	м/с <sup>2</sup>



## Приложение Г

### Греческий алфавит

Обозначение букв	Название букв	Обозначение букв	Название букв
Α, α	альфа	Ν, ν	ню
Β, β	бета	Ξ, ξ	кси
Γ, γ	гамма	Ο, ο	омикрон
Δ, δ	дельта	Π, π	пи
Ε, ε	эпсилон	Ρ, ρ	ро
Ζ, ζ	дзета	Σ, σ	сигма
Η, η	эта	Τ, τ	тау
Θ, θ	тэта	Υ, υ	ипсилон
Ι, ι	иота	Φ, φ	фи
Κ, κ	каппа	Χ, χ	хи
Λ, λ	ламбда	Ψ, ψ	пси
Μ, μ	мю	Ω, ω	омега



## Приложение Д

### Атомные массы элементов

Название элемента	Символ элемента	Атомная масса	Название элемента	Символ элемента	Атомная масса
Азот	N	14,0067	Медь	Cu	63,546
Алюминий	Al	26,9815	Молибден	Mo	95,94
Аргон	Ar	39,9480	Мышьяк	As	74,9216
Барий	Ba	137,34	Натрий	Na	22,9898
Бериллий	Be	9,0122	Неон	Ne	20,179
Бор	B	10,811	Никель	Ni	58,71
Бром	Br	79,904	Олово	Sn	118,69
Ванадий	V	50,9415	Платина	Pt	195,09
Висмут	Bi	208,9804	Ртуть	Hg	200,59
Водород	H	1,00797	Рубидий	Rb	85,47
Вольфрам	W	183,80	Свинец	Pb	207,19
Галлий	Ga	69,72	Селен	Se	78,96
Гелий	He	4,0026	Сера	S	32,064
Германий	Ge	72,50	Серебро	Ag	107,868
Железо	Fe	55,847	Скандий	Sc	44,9559
Золото	Au	196,967	Сурьма	Sb	118,60
Иод	I	126,9044	Таллий	Tl	204,30
Калий	K	39,102	Тантал	Ta	180,947
Кадмий	Cd	112,41	Титан	Ti	47,90
Кальций	Ca	40,08	Углерод	C	12,01115
Кислород	O	15,994	Фосфор	P	30,9738
Кобальт	Co	58,9332	Фтор	F	18,9984
Кремний	Si	28,086	Хлор	Cl	35,453
Криптон	Kr	83,80	Хром	Cr	51,996
Литий	Li	6,939	Цезий	Cs	132,9054
Магний	Mg	24,305	Цинк	Zn	65,37
Марганец	Mn	54,9380			



## Приложение Е

### Правила техники безопасности

Работа в лаборатории «Физическая химия» требует выполнения правил по технике безопасности, общих для химических лабораторий.

До начала работы в лаборатории обучающийся получает от преподавателя общий инструктаж по технике безопасности и расписывается в журнале, указывая полностью свои фамилию, имя и отчество. В течение семестра при необходимости обучающийся получает дополнительный инструктаж при выполнении некоторых работ (без росписи в журнале).

Во время работы обучающийся должен:

- 1) выполнять только свою работу;
- 2) не пробовать никаких реактивов на вкус; нюхать вещества можно, лишь направляя к себе пары движением руки;
- 3) все пролитое или просыпанное тотчас же нужно убрать;
- 4) осторожно обращаться со стеклянной посудой; использовать только чистую посуду;
- 5) при работе с электроприборами и установками не оставлять их без присмотра; не допускать перекручивания проводов;
- 6) при отключении электрического прибора осторожно вытягивать вилку правой рукой, придерживая розетку левой рукой; руки при этом должны быть сухими.

После завершения экспериментальной работы необходимо вымыть посуду и убрать свое рабочее место.

Обязательно показать преподавателю экспериментальные результаты и, если нужно, расчетные данные. Только после этого обучающийся имеет право покинуть лабораторию.



**Приложение Ж**  
**Образец оформления титульного листа**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Институт высоких технологий  
Кафедра химии и пищевой технологии им. профессора Тутуриной В.В.

**Название работы – прописными буквами**

Отчет по лабораторной работе  
по физической химии

Выполнил  
Студент группы \_\_\_\_\_ И.О. Фамилия  
(дата) \_\_\_\_\_  
подпись

Принял  
Должность \_\_\_\_\_ И.О. Фамилия  
(дата) \_\_\_\_\_  
подпись

Иркутск – 201\_\_





Учебное издание

**Яковлева**  
**Ариадна Алексеевна**  
**Соболева**  
**Вероника Геннадьевна**  
**Филатова**  
**Елена Геннадьевна**

# **Физическая химия для металлургов**

Учебное пособие

Редактор Л.С. Кривоносова  
Допечатная подготовка О.Н. Вагнер

Подписано в печать 5.06.2019. Формат 60 х 90 / 16.  
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 8,5.  
Тираж 300 экз. Зак. 105. Поз. плана 36.

Отпечатано в типографии Издательства  
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный  
исследовательский технический университет»  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83