

Учреждение образования Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Факультет биологический
Кафедра химии

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой

химии

_____ Н. И. Дроздова

_____ 2018

СОГЛАСОВАНО

Декан

биологического факультета

_____ В. С. Аверин

_____ 2018

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

специальности I – 31 01 01 02 – «Биология»
(научно – педагогическая деятельность)

Составители:

доцент Макаренко Т. В.

Рассмотрено и утверждено
на заседании кафедры химии
биологического факультета

_____ 2018 г. протокол № _____

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического
совета университета

_____ 2018 г. протокол № _____

Гомель 2018

Содержание

Пояснительная записка	4
1 Теоретический раздел	6
1.1 Перечень теоретического материала	6
Лекция 1: Термохимия.	7
Лекция 2: Понятие об энтропии. Расчет полезной работы.	15
Лекция 3: Химическое равновесие	23
Лекция 4: Термодинамика растворов.	29
Лекция 5: Теории химической кинетики.	36
Лекция 6: Неравновесные явления в растворах электролитов.	47
Лекция 7: Электродные равновесия.	55
Лекция 8: Адсорбция на границе раздела жидкость-газ.	66
Лекция 9: Адсорбция из растворов на твёрдых поверхностях.	73
2 Практический раздел	81
2.1 Перечень лабораторных работ	
Лабораторная работа № 1. Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена.	82
Лабораторная работа № 2. Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей.	95
Лабораторная работа № 3. Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста.	102
Лабораторная работа № 4. Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии с использованием лабораторного комплекса.	116
Лабораторная работа № 5. Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом.	118
Лабораторная работа № 6. Определение среднего коэффициента активности электролита методом потенциометрии.	121
Лабораторная работа № 7. Определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов методом титрования.	124
Лабораторная работа № 8. Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ».	129
Лабораторная работа № 9. Изучение процессов сорбции	139

ионов металлов на ионообменных смолах.	
2.2 Задания к лабораторным работам	145
2.2.1 Задания к лабораторной работе № 1 «Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена» и лабораторной работе № 2 «Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей».	145
2.2.2 Задания к лабораторной работе № 3 «Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста», лабораторной работе № 4 «Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии с использованием лабораторного комплекса», лабораторной работе, № 5 «Определение константы гидролиза солей потенциметрическим методом», лабораторной работе № 6 «Определение среднего коэффициента активности электролита методом потенциометрии» и лабораторной работе № 7 «Определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов методом титрования».	147
2.2.3 Задания к лабораторной работе № 8 «Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ» и лабораторной работе № 9 «Изучение процессов сорбции ионов металлов на ионообменных смолах».	149
3 Контроль знаний	152
3.1 Перечень вопросов к зачету	152
3.2 Критерии оценок по дисциплине	154
4 Вспомогательный раздел	157
4.1 Учебная программа дисциплины	158
4.2 Перечень рекомендуемой литературы	166

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Физическая химия» представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе специальности I – 31 01 01 02 – «Биология» (научно – педагогическая деятельность).

Основная задача ЭУМК – способствовать изучению студентами основных разделов физической химии, формирующих фундаментальную и практическую подготовку специалистов биологического профиля; раскрыть физический смысл химических процессов, рассмотреть химические явления с точки зрения физических законов, научить студентов видеть области применения физических законов для объяснения протекания химических реакций, четко понимать принципиальные возможности предсказания протекания химических процессов в определенном направлении и выбора оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход процесса.

Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи в усвоении представлений о теоретических основах и практическом приложении аналитической, физической и коллоидной химии; в овладении знаниями о физико-химических закономерностях протекания и аналитических особенностях химических реакций; в применении законов аналитической физической и коллоидной химии при решении конкретных теоретических и практических задач; ознакомлении с физико-химическими методами анализа, применении их в практической деятельности специалистов биологического профиля, при решении экологических проблем, в расширении и углублении знаний студентов об особенностях строения и реакционной способности важнейших природных и синтетических соединений, условиях их синтеза, поведении их в растворах.

ЭУМК способствует овладению основными понятиями и законами физической химии; знанию современного состояния науки, места физической химии в системе других наук; методами количественного анализа веществ; ознакомлению с основными достижениями современной химии и перспективами их использования в решении различных проблем; ролью физической химии в изучении биологических объектов; в усвоении представлений о теоретических основах и практическом приложении физической химии; в овладении знаниями о физико-химических закономерностях протекания химических реакций; в применении законов физической химии при решении конкретных теоретических и практических задач.

Организация изучения дисциплины «Физическая химия» на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции

будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов.

ЭУМК направлен на оказание помощи студентам в ознакомлении с приемами применения изученных законов и понятий в практической деятельности; установлении количественного состава веществ; проведении численных расчетов равновесий с участием различных типов реакций; обращении с аналитическим оборудованием, химическими веществами, проведении анализа различных объектов.

ЭУМК включает в себя: титульный лист, пояснительную записку, теоретический раздел, который содержит тексты лекций по физической и коллоидной химии, включающие материал по разделам «Основные понятия, постулаты и фундаментальные уравнения термодинамики», «Термохимия», «Теории химической кинетики», «Электрохимия», «Сорбционные процессы на границе раздела жидкость-газ», «Адсорбция из растворов на твёрдых поверхностях»; практический раздел, который содержит подробное описание лабораторных работ, помогающий студентам приобрести элементарные навыки постановки эксперимента, обращения с измерительными приборами, оценки погрешностей исследования; раздел контроля знаний студентов, включающий вопросы и задачи к зачету по дисциплине, позволяющие определить соответствие результатов учебной деятельности студентов требованиям образовательных стандартов высшего образования и вспомогательный раздел (учебная программа, перечень рекомендуемой литературы. Все разделы ЭУМК в полной мере соответствуют содержанию и объему образовательного стандарта.

Дисциплина «Физическая химия» изучается студентами специальности I 31 01 01 02 – «Биология» дневной формы обучения: 2 курс 4 семестр; заочной формы обучения: 2 курс 4 семестр.

1 Теоретический раздел

1.1 Перечень теоретического материала

Раздел 1 Химическая термодинамика

Тема 1.1 Термохимия.

Тема 1.2 Понятие об энтропии. Расчет полезной работы.

Тема 1.3 Химические равновесия.

Тема 1.4 Термодинамика растворов.

Раздел 2 Химическая кинетика и катализ

Тема 2.1 Теории химической кинетики

Раздел 3 Электрохимия

Тема 3.1 Неравновесные явления в растворах электролитов

Тема 3.2 Электродные равновесия

Раздел 4 Поверхностные явления

Тема 4.1. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ

Тема 4.2 Адсорбция из растворов на твёрдых поверхностях

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 1. Термохимия

1.1 Тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов, их взаимосвязь

1.2 Следствия из закона Гесса, их роль в термохимических расчетах

1.3 Зависимость тепловых эффектов реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа

Изучением теплот химических реакций занимается *термохимия* – один из важнейших разделов химической термодинамики

В термодинамике под энергией понимают меру способности системы совершать работу. Способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров системы называется работой. Способ передачи без изменения внешних параметров называется теплотой, а процесс передачи – теплообменом. Количество энергии, переданное системой с изменением внешних параметров, называется работой A . Работа – способ передачи упорядоченного движения.

Состоянию системы не соответствует какое-либо значение A или Q . Работа A и теплота Q не являются видами энергии, а характеризуют лишь способ передачи энергии, т.е. процесс и являются функциями процесса. Работа A и теплота Q – это две возможные формы передачи энергии от одной системы к другой. В отличие от внутренней энергии U теплота и работа не являются свойствами системы, т.к. передача теплоты или совершение работы осуществляется лишь при взаимодействии системы с внешней средой или другой системой.

Работа $A > 0$, если система совершает работу против сил сопротивления внешней среды, $A < 0$ если она производится над системой. Теплоту и работу измеряем в Дж (кал), причем $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$.

Существует два способа записи теплот химических реакций и, соответственно, две системы знаков: 1) термодинамическая – теплота считается положительной, если она получена системой (процесс эндотермический), и отрицательной, если она отдана системой (процесс экзотермический); 2) термохимическая – теплота положительная, если она выделяется и отрицательная, если она поглощается.

Термодинамика не рассматривает «внутренний мир», т.е. атомную и молекулярную структуру вещества. Ее уравнения справедливы только для описания макроскопических свойств систем. Сопоставляя эти свойства в исходном и конечном состояниях, термодинамика количественно описывает происходящие в системе процессы. Следует отметить, что механизм и скорость протекания реакций термодинамика не рассматривает.

Как известно, абсолютное значение внутренней энергии U определить невозможно, однако для термодинамики это не требуется. Изменение

внутренней энергии ΔU рассчитывается как разности энергий в конечном и начальном состоянии:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где ΔU – изменение внутренней энергии,
 U_2 – энергия в конечном состоянии,
 U_1 – энергия в исходном состоянии.

Тепловой эффект (теплота) химической реакции – это максимальное количество теплоты, выделившейся либо поглотившейся в ходе необратимой реакции, проводимой при $p = \text{const}$ или $V = \text{const}$. Обычно тепловые эффекты приводят в расчете на один пробег реакции. Это означает, что в реакцию вступило такое количество молей каждого из веществ, которое соответствует их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

1.1 Тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов, их взаимосвязь

Химические реакции протекают с выделением или поглощением тепла, т.е. характеризуются определенным тепловым эффектом. Тепловой эффект химической реакции зависит не только от природы и количества веществ, их **агрегатных состояний**, степени кристалличности, но и от условий протекания процесса (P , V , T). Поэтому недостаточно говорить, что тепловой эффект – это количество теплоты, выделяемое (поглощаемое) при необратимом протекании реакции. Для корректности формулировки необходимо соблюдать определенные условия:

1. Или давление, или объем должны быть постоянными (или $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$).
2. Единственной работой, совершаемой системой, является работа расширения.
3. Температура должна быть постоянной ($T = \text{const}$).

Закон Гесса, по которому чаще всего проводят расчет тепловых эффектов процессов, является следствием первого закона термодинамики в применении к химическим процессам при соблюдении первых двух вышеуказанных условий. Третье условие введено для удобства сопоставления тепловых эффектов.

Расчет можно проводить, используя теплоты образования или теплоты сгорания.

Теплота образования – это тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ. Для простых веществ теплота образования равна нулю.

Стандартной теплотой образования называется теплота образования химического соединения из простых веществ, находящихся в стандартных условиях, причем продукты реакции также находятся в стандартных условиях. За стандартные условия приняты: температура 25°C (298 K) и давление 1 атм , $101,3\text{ кПа}$, 760 мм.рт.ст .

Теплота сгорания – это тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом с образованием высших оксидов. Также за *теплоту сгорания* принимают количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании одного моля вещества в потоке кислорода.

За нуль принимаются теплоты сгорания кислорода и продуктов сгорания в их устойчивом состоянии при стандартных условиях, т. е. считают нулевой энергию сгорания газообразных веществ O_2 , N_2 , CO_2 , SO_2 , $\text{H}_2\text{O(ж)}$ и др. негорючих веществ.

В термохимии различают тепловые эффекты реакций при изохорно-изотермическом процессе Q_v и изобарно-изотермическом процессе Q_p . Формулы для расчета тепловых эффектов различных процессов выводят из формулы I закона термодинамики:

$$dQ = dU + A, \quad (1.1)$$

где Q – тепло, сообщаемое системе,
 dU – изменение внутренней энергии,
 A – общая работа.

Изохорно-изотермический режим, $V, T = \text{const}$.

$$Q_v = \Delta U + A = \Delta U + p\Delta V \quad (\text{для макропроцесса}), \quad (1.2)$$

где $p\Delta V$ – работа расширения.

Так как при данных условиях система не совершает работу то $A = 0$,

$$Q_v = \Delta U \quad (1.3)$$

$$\delta Q_v = dU \quad (\text{для элементарного процесса}). \quad (1.4)$$

Таким образом, тепловой эффект изохорно-изотермического процесса равен изменению внутренней энергии термодинамической системы.

Изобарно-изотермический режим, $P, T = \text{const}$.

В этом случае система производит работу расширения:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$\begin{aligned} Q_p &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$U + pV = H, \quad (1.6)$$

где H – энтальпия термодинамической системы.

$$Q_p = \Delta H \text{ (для макропроцесса)}, \quad (1.7)$$

$$\delta Q_p = dH \text{ для элементарного процесса)}. \quad (1.8)$$

Таким образом, тепловой эффект изобарно-изотермического процесса равен изменению энтальпии термодинамической системы.

Энтальпия H – свойство вещества, также как и внутренняя энергия U , зависит от природы и массы вещества, от условий его существования, является функцией состояния системы, так как:

1) $\Delta H = H_2 - H_1$,

2) $\oint dH = 0$. В круговом процессе ее значение равно нулю.

Физический смысл энтальпии можно объяснить и следующим образом. Если нагревать газ при постоянном давлении, для сохранения постоянства давления газ будет расширяться, расходуя часть поглощенной теплоты. Следовательно, изменение энтальпии – это совокупность изменения внутренней энергии и количества теплоты, которое расходуется на расширение системы.

Изменение энтальпии во многих случаях может быть легко измерено, вследствие чего эта функция находит широкое при термодинамических исследованиях, особенно для процессов, протекающих при постоянном давлении. Абсолютное значение энтальпии не может быть вычислено с помощью уравнений термодинамики, так как оно включает в себя абсолютную величину внутренней энергии.

Необходимо помнить, что при $\Delta H < 0$ тепловой эффект (Q_p) выделяется, а при $\Delta H > 0$ тепловой эффект (Q_p) поглощается.

Для химической термодинамики наиболее интересны химические реакции, протекающие с участием газообразных веществ. В этом случае

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V,$$

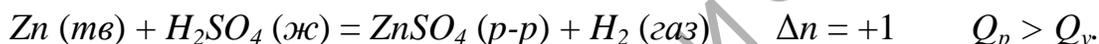
$$pV = nRT, \text{ (уравнение состояния идеального газа), тогда}$$

$$Q_p = Q_v + p\Delta V = Q_v + \Delta nRT, \quad (1.9)$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ в процессе реакции,
 T – температура, К,
 R – универсальная газовая постоянная.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (1.10)$$

Например:



Если все вещества участники реакции находятся в конденсированном состоянии (жидкие или твердые вещества $\Delta V \approx 0$), то $\Delta H \approx \Delta U$ и тепловые эффекты Q_p и Q_v примерно равны между собой.

1.2 Следствия из закона Гесса, их роль в термохимических расчетах

Уравнения химических реакций вместе с тепловыми эффектами называются термохимическими уравнениями и с ними можно оперировать как с алгебраическими уравнениями.

В основе термохимии лежит закон Гесса (закон постоянства сумм теплот реакций), открытый русским ученым, академиком Гессом, на основе анализа экспериментальных данных, в 1836-1840 гг. Закон Гесса гласит: *тепловой эффект химической реакции не зависит от пути и числа промежуточных стадий, а определяется лишь природой и состоянием исходных веществ и конечных продуктов.*

Закон Гесса является следствием первого закона термодинамики в применении к химическим процессам.

Из закона Гесса вытекает несколько следствий. Следствие первое, позволяющее определить ΔH любых химических реакций через теплоты образования. В термохимии для каждого элемента в качестве стандартного выбирается состояние простого вещества, устойчивого при стандартных условиях, теплота образования которого условно принимается за нуль (например газы H_2 , O_2 , N_2 , графит и ромбическая S , белое олово и др.). Теплота

образования ΔH_{298}° при стандартных условиях имеет размерность кДж/моль, ккал/моль.

Согласно **первому** следствию из закона Гесса: *тепловой эффект любой химической реакции равен разности между суммами теплот образования конечных и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.*

В общем случае для любой химической реакции при $p = \text{const}$ (изобарный процесс)

$$\Delta H_{298, \text{х.р.}}^{\circ} = \sum (n \Delta H_{298}^{\circ})_{\text{продуктов р-ции}} - \sum (n \Delta H_{298}^{\circ})_{\text{исходных в-в}}, \quad (1.11)$$

где n – число молей вещества, участвующего в процессе.

Во многих случаях теплоту образования экспериментально определить нельзя. Тогда ее рассчитывают по тепловым эффектам других термохимических реакций.

Согласно **второму** следствию из закона Гесса: *тепловой эффект любой химической реакции равен разности между суммами теплот сгорания исходных веществ и конечных продуктов, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.*

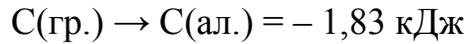
$$\Delta H_{298, \text{сг.х.р.}}^{\circ} = \sum (n \Delta H_{298, \text{сг}}^{\circ})_{\text{исходных в-в}} - \sum (n \Delta H_{298, \text{сг}}^{\circ})_{\text{продуктов р-ции}} \quad (1.12)$$

Особенно большое значение теплоты сгорания имеют для определения тепловых эффектов химических реакций, в которых участвуют органические соединения. Теплота сгорания пищевых продуктов в живом организме является источником энергии, за счет которых осуществляются жизнедеятельность. Химические превращения пищевых веществ в организме, как и химические реакции вне организма, подчиняются одним и тем же термохимическим законам. Например, при сжигании одного моля глюкозы в калометрической бомбе выделяется ≈ 673 ккал тепла, причем точно такое же количество тепла освобождает организм человека при окислении одного моля глюкозы.

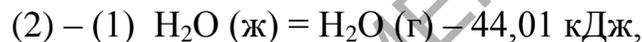
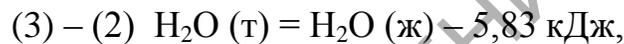
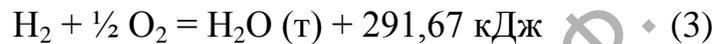
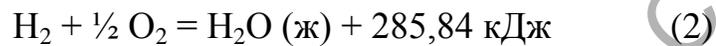
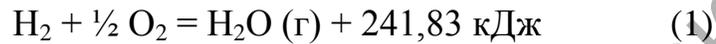
Другие следствия из закона Гесса:

3) Тепловой эффект химического соединения равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования (Закон Лавуазье-Лапласа). Следствие – тепловой эффект кругового процесса должен быть равен 0

4) Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разница между их тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.



5) Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разница между их тепловыми эффектами представляет процесс перехода из одного конечного состояния в другие.



1.3 Зависимость тепловых эффектов реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа

Для количественной оценки теплоты, которую получает тело при нагревании, используется понятие теплоемкости.

Теплоемкость – это количество теплоты, соответствующее изменению температуры единицы количества вещества на один градус.

Теплоемкостью системы называется отношение количества тепла, сообщенного системе в каком-либо процессе, к соответствующему изменению температуры

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial \Delta T} \right)_V. \quad (1.13)$$

$$C_P = \frac{dQ_P}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial \Delta T} \right)_P. \quad (1.14)$$

Молярная (молярная) теплоемкость – это количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на один градус.

Удельная теплоемкость – это количество теплоты, необходимое для нагревания одного грамма вещества на один градус.

Размерность энтропии совпадает с размерностью теплоемкости:

$$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \quad \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Однако физический смысл энтропии и теплоемкости различен:

- 1) теплоемкость характеризует количество теплоты, необходимое для нагревания вещества на 1 (один) градус;
- 2) энтропия характеризует количество рассеянной энергии, отнесенное к 1 (одному) градусу.

Пусть имеет место необратимая химическая реакция $A \rightarrow B$ если она протекает при

$$1) V = \text{const} \quad Q_V = \Delta U \text{ (изохорный процесс);}$$

$$2) p = \text{const} \quad Q_P = \Delta H \text{ (изобарный процесс).}$$

Беря производные по температуре, можно записать

$$(1.15) \quad \frac{dQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U_B}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U_A}{\partial T} \right)_V = C_V^B - C_V^A = \Delta C_V.$$

$$\frac{dQ_P}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_P = C_P^B - C_P^A = \Delta C_P. \quad (1.16)$$

где C_V – мольная изохорная теплоемкость,

C_P – мольная изобарная теплоемкость (кал/моль·К, Дж/моль·К).

Для идеальных газов справедливо уравнение Майера:

$$\Delta C_P - \Delta C_V = R. \quad (1.17)$$

Итак, изменение теплового эффекта с температурой равно разности теплоемкостей веществ участников реакции. Эти соотношения представляют уравнение Кирхгофа (1858) в дифференциальной форме. Для практических целей последнее уравнение интегрируют

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT. \quad (1.18)$$

Для расчета ΔH_{T_2} надо знать ΔH_{T_1} и иметь данные по теплоемкости всех участников реакции в интервале температур от T_1 до T_2 . Значения ΔC_P для

определенного интервала температур табулированы и рассчитываются по закону Гесса:

$$\Delta C_{P,x.p.}^0 = \sum (n\Delta C_P^0)_{\text{продуктов } p-u.} - \sum (n\Delta C_P^0)_{\text{исходных в-в}} \quad (1.19)$$

Характер изменения ΔH с температурой зависит от того, как изменяется ΔC_p . Грубое приближение решения уравнения Кирхгофа имеет место когда $\Delta C_p = 0$, в этом случае тепловой эффект реакций от температуры не зависит. Если $\Delta C_p = \text{const}$, то

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1). \quad (1.20)$$

В сравнительно узком интервале температур выполняется равенство для газов $\Delta C_p \approx \Delta C_{p,298}$, для твердых и жидких веществ в достаточно широком температурном интервале $\Delta C_p \approx \Delta C_{p,298}$.

Для точного решения уравнения Кирхгофа учитывается зависимость теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$. Во всех случаях интегрирования в пределах от T_1 до T_2 обычно полагают, что $T_1 = 298^\circ \text{K}$ (25°C), $\Delta H_{T_1} = \Delta H_{298}^0$.

Уравнение Кирхгофа применимо также к агрегатным и полиморфным химическим превращениям.

Лекция 2. Понятие об энтропии. Расчет полезной работы

2.1 Расчет изменения энтропии в различных равновесных процессах

2.2 Тепловая теорема Нернста, постулат Планка. Абсолютное значение энтропии

2.3 Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы

В середине XIX века Р. Клаузиус на основе второго закона термодинамики показал, что существует такая величина, которая является функцией состояния и изменение которой для обратимого изотермического процесса равно приведённой теплоте. Эта величина называется энтропией и обозначается символом S (изменение энтропии ΔS). Энтропия характеризует количество рассеянной энергии, отнесенное к 1 градусу. Согласно выражению Р. Клаузиуса: «Энтропия – способность к превращению».

Наиболее просто ΔS определяется для обратимых изотермических процессов. Здесь изменение энтропии равно тепловому эффекту процесса, делённому на абсолютную температуру:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (2.1)$$

Для элементарного процесса:

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.2)$$

Распространение выражения $\frac{dQ}{T} = dS$ на все системы и есть **II закон** термодинамики.

Изменение энтропии (ΔS) в каком-нибудь процессе зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от пути перехода:

$$\Delta S = S_2 - S_1. \quad (2.3)$$

Энтропию S обычно выражается в Дж/моль·К, кал/моль·К; (последнюю размерность сокращённо часто называют энтропийной единицей, э.е.).

Энтропия – это функция состояния, так как ее изменение удовлетворяет двум условиям:

1) $\Delta S = S_2 - S_1$,

2) $\oint dS = 0$. В круговом процессе ее значение равно нулю.

В общем случае при $T = \text{const}$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{или} \quad \delta Q \leq TdS, \quad (2.4)$$

где знак $=$ относится к равновесному процессу,
знак $>$ – к неравновесному процессу.

Данное неравенство Клаузиуса – это аналитическое выражение второго закона термодинамики через энтропию. В реальных процессах энтропия изолированной системы возрастает и достигает максимального значения в состоянии равновесии.

Величина изменения энтропии ΔS используется для выяснения возможности самопроизвольного протекания процесса (в изолированных системах), а также для расчета химических равновесий.

2.1 Расчет изменения энтропии в различных равновесных процессах

На вопрос о том, пойдет ли данный процесс (химическая реакция) самопроизвольно, и какими параметрами будет характеризоваться система, когда в ней установится термодинамическое равновесие, можно получить ответ с помощью *второго закона термодинамики*. *Второй закон термодинамики –*

критерий, определяющий принципиальную возможность и направление протекания процесса.

В отличие от других параметров (P, V, T, ΔH, ΔU), характеризующих состояние системы и измеряемых экспериментально, ΔS может быть вычислено только на основании равновесного процесса. Для этого необходимы опытные данные, которые используют при вычислении ΔH (это теплоемкости веществ и теплоты фазовых превращений).

В основе расчета лежит интегрирование уравнения:

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$
$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.5)$$

Решение правой части уравнения зависит от характера термодинамического процесса.

Рассмотрим изменение энтропии в некоторых часто встречающихся случаях:

1. *Энтропия фазового перехода (плавление, испарение и др.).*

Поскольку T=const, то

$$\Delta S_{\text{фп}} = \frac{\Delta Q_{\text{фп}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T}. \quad (2.6)$$

2. *Энтропия сжатия-расширения n молей идеального газа (T=const)*

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 2,303nR \lg \frac{V_2}{V_1} = 2,303nR \lg \frac{P_1}{P_2}. \quad (2.7)$$

3. *Энтропия изобарного процесса*

При p=const

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \cdot dT. \quad (2.8)$$

Если в данном температурном интервале $C_p = \text{const}$, то

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 \cdot nC_p \lg \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.9)$$

4. *Энтропия изохорного процесса.*

При $V = \text{const}$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = 2,303 \cdot nC_V \lg \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.10)$$

5. Если в системе, состоящей из идеального газа изменяется одновременно несколько параметров, то

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = 2,303nC_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,303nR \lg \frac{V_2}{V_1} = \\ &2,303nC_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,303nR \lg \frac{p_1}{p_2}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

6. *Энтропия смешения идеальных газов.*

Пусть смешивание идет при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$,

V_1 —объем одного газа,

V_2 —объем другого газа.

Энтропия каждого из газов меняется так:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1},$$

$$\Delta S = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Полное изменение энтропии:

$$\Delta S_{\text{общ.}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2,303n_1 R \lg \frac{V_1 + V_2}{V_1} + 2,303n_2 R \lg \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (2.12)$$

7. *Изменение энтропии в результате проведения химических реакций* можно рассчитать, зная абсолютные значения энтропии всех участвующих в реакции веществ.

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum (nS_{298}^0)_{\text{продуктов р-ции}} - \sum (nS_{298}^0)_{\text{исходных в-в}}. \quad (2.13)$$

Энтропия и термодинамическая вероятность.

Второй закон термодинамики не абсолютный закон природы, а статистический закон, который соблюдается с высокой степенью точности для значительных количеств молекул, и применим тем в меньшей степени, чем меньше размеры термодинамической системы.

Наблюдаемое состояние системы (макроскопическое), которое характеризуется определенными термодинамическими параметрами, может существовать при различном положении молекул, т.е. оно реализуется разными микросостояниями. Одно и то же макросостояние возможно при различных микросостояниях, соответствующих данному макросостоянию. Вероятность каждого макросостояния пропорциональна числу микросостояний W . Это число W называется термодинамической вероятностью. Для описания микросостояний необходимы сведения о положении конкретной молекулы в пространстве и распределении энергии между ними. По физическому смыслу термодинамическая вероятность $W \geq 1$, т.е. единственное микросостояние соответствует макросостоянию.

Л. Больцман выдвинул гипотезу о том, что процессы бывают самопроизвольными в тех случаях, когда конечное состояние более вероятно, чем начальное, т.е. конечное состояние может быть реализовано большим числом микросостояний. Самопроизвольный процесс в изолированной системе характеризуется возрастанием энтропии. Термодинамическая вероятность, как и энтропия, является мерой стремления системы к равновесию.

Установление статистической природы второго закона дало возможность Л. Больцману определить статистический смысл энтропии, связав ее с термодинамической вероятностью W .

$$S = K \ln W, \quad (2.14)$$

где K – константа Больцмана $K = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К,

R – универсальная газовая постоянная,

N_A – число Авогадро.

Из уравнения Больцмана следует, что энтропия – мера неупорядоченности состояния системы. Изменения, происходящие в системе при поглощении теплоты можно рассматривать как связанные с увеличением термодинамической вероятности W , т.е. с увеличением числа микросостояний, отвечающих новому макросостоянию. Формула Больцмана показывает, что возрастание энтропии соответствует переходу к состоянию с большей вероятностью и наоборот. Уравнение Больцмана, выделенное на основе молекулярно-кинетической теории, не противоречит постулату Планка.

Величина энтропии сложным образом отражает всю совокупность свойств соединения в данном агрегатном состоянии. Она зависит от молекулярной массы – для родственных веществ увеличивается с ее ростом; от агрегатного состояния – увеличивается при переходе от твердого тела → к жидкости и газу; от кристаллического строения (например, графит, алмаз); от изотопного состава (H_2 и D_2 , H_2O и D_2O), от строения молекул (н-бутан и изобутан).

2.2 Тепловая теорема Нернста, постулат Планка. Абсолютное значение энтропии

В отличие от внутренней энергии и энтальпии для энтропии можно определить абсолютные значения S , значит, энтропия имеет точку отсчёта. Эта возможность непосредственно не вытекает из второго закона термодинамики, а появляется лишь при использовании постулата Планка, называемого также третьим законом термодинамики.

Чтобы понять смысл третьего начала термодинамики (постулат Планка) рассмотрим пример изменения энтропии процесса, протекающего при температуре около абсолютного нуля. Используем для расчетов две кристаллические модификации металлического олова – низкотемпературную $\alpha - Sn$ и высокотемпературную $\beta - Sn$ (обычное белое олово). Они находятся в равновесии при $14^\circ C$ ($287 K$), теплота равновесного превращения 497 кал/моль , тогда энтропия перехода одной формы в другую рассчитывается по формуле:

$$\Delta S(\beta - Sn \rightarrow \alpha - Sn) = \frac{-497}{287} = -1,73 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot K}.$$

Возьмем $\beta - Sn$ при $0 K$, нагреем до температуры $287 K$ равновесно превратим $\beta - Sn$ в $\alpha - Sn$, а затем охладим $\alpha - Sn$ до абсолютного нуля, тогда суммарное изменение энтропии будет:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_0^{287} \frac{C_p(\beta - Sn)}{T} dT + \frac{-497}{287} + \int_{287}^0 \frac{C_p(\alpha - Sn)}{T} dT = 12,32 - 1,73 - 10,55 \\ &= 0,04 \pm 0,1. \end{aligned}$$

Изменение энтропии в пределах ошибок опыта равно нулю, а отсюда следует, что энтропии $\alpha - Sn$ и $\beta - Sn$ одинаковы.

Результатом обобщения экспериментальных данных стала тепловая теорема Нернста, которая гласит: **вблизи нуля по шкале Кельвина все процессы протекают без изменения энтропии (или с ничтожно малым изменением)**. Математическое выражение теоремы Нернста имеет следующий вид:

$$\lim \Delta S = 0, \quad (2.15)$$

$$T \rightarrow 0 \text{ К.}$$

М. Планк расширил тепловую теорему Нернста, считая, что при $T_0 = 0 \text{ К}$, не только $\Delta S = 0$, но и $S = 0$, тогда

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ К.}} S = 0, \quad (2.16)$$

Постулат Планка: энтропия идеального кристаллического тела при абсолютном нуле равна нулю или энтропия правильно образованного (совершенного) кристалла любого индивидуального вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Это положение не относится к стеклам, растворам, дефектным кристаллам, но и для них энтропия при 0 К очень мала. Для них энтропия при 0 К ничтожно мала, но не равна 0 ($S > 0$). В реальных кристаллах присутствуют ничтожные примеси, наблюдаются дефектные структуры, при этом энтропия мала, но $S > 0$.

Постулат Планка позволяет ввести понятие абсолютной энтропии вещества (S_T^0), т.е. энтропии отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$. За начало отсчета можно принять $S_0 = 0$. Третий закон термодинамики позволяет вычислить абсолютное значение энтропии для веществ в любом агрегатном состоянии, если известны экспериментальные значения теплоемкостей от 0 К до данной температуры, а также теплоты и температуры фазовых переходов.

Уравнение для вычисления энтропии вещества в газообразном стандартном состоянии будет иметь вид:

$$\Delta S_T^0 = \int_0^{T_{\text{плав}}} \frac{C_p(\text{ТВ})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{плав}}^0}{T_{\text{плав}}} + \int_{T_{\text{плав}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p(\text{жид})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип}}^0}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p(\text{газ})}{T} dT. \quad (2.17)$$

При расчете изменения энтропии в химической реакции, проходящей при любой другой температуре T , используют уравнение:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_0^{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.18)$$

Значение абсолютной энтропии вещества используют для расчёта изменения энтропии в химических реакциях по следствию закона Гесса.

Постулат Планка оказался очень важным для химиков, т.к. появилось начальная точка отсчета ($S_0 = 0$ при $T_0 = 0$) и можно вычислить абсолютное значение S при любой температуре. Обычно значение S рассчитывают для вещества в стандартном состоянии ($p_0 = 1 \text{ атм}$, $T = 298 \text{ К}$), и табулируют.

2.3 Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы

Известно, что математическое выражение первого закона термодинамики для макро- и микропроцессов имеет следующий вид:

$$\Delta U = Q - A, \quad (2.19)$$

$$dU = \delta Q - pdV. \quad (2.20)$$

С учетом полезной работы последнее выражение можно представить так:

$$dU = \delta Q - pdV - \delta A', \quad (2.21)$$

поскольку для обратимого термодинамического процесса:

$$\delta Q = TdS, \quad (2.22)$$

то
$$\delta A' = TdS - pdV - dU. \quad (2.23)$$

В результате получается объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы $\delta A'$.

Проведем анализ объединенного уравнения первого и второго законов для двух наиболее характерных типов термодинамических процессов.

Для изохорно-изотермического процесса.

а) $V, T = const,$

$$\delta A'_{V,T} = -d(U - TS). \quad (2.24)$$

Обозначим $U - TS = F.$

Тогда
$$\delta A' = -dF, \quad (2.25)$$

$$A' = -\Delta F_{V,T}. \quad (2.26)$$

Для изобарно-изотермического процесса.

б) $P, T = const,$

$$\delta A'_{p,T} = -d(U + pT + TS), \quad U + pV = H. \quad (2.27)$$

Обозначим $H - TS = G,$

тогда
(2.28)

$$\delta A' = -\Delta G_{p,T}$$

$$A' = -\Delta G_{p,T} \quad (2.29)$$

Таким образом, полезная работа изохорно-изотермического процесса равна убыли свободной энергии Гельмгольца $A' = -\Delta F_{V,T}$, полезная работа изобарно-изотермического процесса равна убыли свободной энергии Гиббса $A' = -\Delta G_{p,T}$.

Лекция 3. Химические равновесия

3.1 Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа, константа равновесия

3.2 Уравнение изотермы химической реакции изохорно-изотермических процессов

3.3 Зависимость константы равновесия от температуры и давления

3.1. Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа, константа равновесия

На смещение химического равновесия влияют: а) температура; б) давление; в) концентрация; г) электрические и магнитные поля, другие факторы.

Химическая термодинамика позволяет количественно выразить эти влияния.

Пусть химическая реакция:



протекает самопроизвольно в изобарно-изотермических условиях (p и $T = \text{const}$), причем A, B, C, D – идеальные газы. P_A, P_B, P_C, P_D парциальное давление компонентов при протекании процесса практически не меняется. Тогда расчет энергии Гиббса для процесса будет следующий:

$$\Delta G_{p,T} = G_{\text{пр.}} - G_{\text{исх.в-в}} = cG_c + dG_d - aG_a - bG_b, \quad (3.1)$$

где G – энергия Гиббса.

Можно рассчитать энергию Гиббса по формуле:

$$dG = SdT + Vdp. \quad (3.2)$$

Так как давление прямо пропорционально количеству вещества, а участники наших процессов газообразные вещества, расчеты будем проводить, используя давление. В изотермических условиях при $T = \text{const}$ для идеального газа:

$$G - G_T^0 = nRT \ln \frac{p}{p^0}. \quad (3.3)$$

При $p^0 = 1$ атм уравнение принимает вид:

$$G = G_T^0 + nRT \ln p. \quad (3.4)$$

Комбинируя уравнения (3.3) и (3.4) получим:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \right)_{\text{нер.}}, \quad (3.5)$$

Индекс «нер.» в уравнении указывает, что давления компонентов равны их парциальным давлениям в неравновесной газовой смеси.

Уравнение (3.5) называется уравнением изотермы химической реакции, или **изотермой Вант-Гоффа**.

Если $p_A = p_B = p_C = p_D = 1$ атм., то

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_T^0, \quad (3.6)$$

где ΔG_T^0 – стандартное изменение энергии Гиббса.

При $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ (изобарно-изотермический процесс) в условиях термодинамического равновесия $\Delta G_{p,T} = 0$. В этом состоянии давления всех компонентов – равновесные, т.е.

$$\left(\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \right)_{\text{равн.}} = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}}. \quad (3.7)$$

Правая часть уравнения (3.7) зависит только от температуры T . Следовательно, и левая часть является постоянной, т.е. константой при постоянной температуре. Она называется константой равновесия K_p .

$$K_p = \left(\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \right) = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}}. \quad (3.8)$$

Константа равновесия может быть выражена через равновесные давления компонентов:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}. \quad (3.9)$$

Уравнение (3.9) является частным случаем изотермы химической реакции. Связь константы равновесия K_p с изменением энергии Гиббса показывает уравнение:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p. \quad (3.10)$$

После оценки ΔG_T^0 термодинамическим способом можно рассчитать константу равновесия, не проводя эксперимента по уравнению:

$$\Delta G_{p,T} = RT \left[\ln \left(\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \right)_{\text{нер.}} - \ln K_p \right]. \quad (3.11)$$

Если известна K_p , то можно оценить знак выражения в квадратных скобках последней формулы:

а) Первая величина в формуле (3.11) ($\ln \left(\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \right)_{\text{нер.}}$) меньше второй величины ($\ln K_p$), тогда энергия Гиббса ($\Delta G_{p,T}$) меньше нуля, реакция самопроизвольно протекает слева направо;

б) Первая величина в формуле больше второй величины, $\Delta G_{p,T} > 0$, протекает обратная химическая реакция;

в) Сумма в скобках равна нулю, $\Delta G_{p,T} = 0$, имеет место состояние химического равновесия.

3.2 Уравнение изотермы химической реакции изохорно-изотермических процессов

При $T=\text{const}$, и $V=\text{const}$ (изохорно-изотермический процесс), константа равновесия (K_c) выражается через равновесные концентрации компонентов.

Так как полезная работа равна нулю ($\delta A' = 0$), то расчет энергии Гельмгольца проводят по формуле:

$$dF = -SdT - pdV, \quad (3.12)$$

где F – энергии Гельмгольца.

Для одного моля идеального газа уравнение (3.12) можно записать в следующем виде:

$$dF = -\frac{RT}{V} dV. \quad (3.13)$$

Проинтегрировав уравнение (3.13) в пределах от F_0 до F и от V_0 до V получим выражение:

$$F - F^0 = RT \ln \frac{C}{C_0}. \quad (3.14)$$

При исходной концентрации $C_0 = 1$ моль/дм³ и $C = 1$ моль/дм³ идеального газа:

$$F = F^0 + RT \ln C. \quad (3.15)$$

По аналогии с уравнением (3.11) имеем:

$$\Delta F_{V,T} = \Delta F_T^0 + RT \ln \left(\frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \right) \text{нер.}, \quad (3.16)$$

где ΔF_T^0 – изменение энергии Гельмгольца при стандартных условиях.

Уравнение (3.16) также называется уравнением **изотермы химической реакции**. В условиях химического равновесия при $\Delta F_{V,T} = 0$:

$$\Delta F = -RT \ln K_c, \quad (3.17)$$

где $K_c = \left(\frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \right)_{\text{равн.}}$, выраженная через равновесные концентрации компонентов.

Полученные соотношения для констант K_p и K_c выражают **закон действующих масс Гульдберга и Вааге**.

Связь между K_p и K_c может быть установлена через уравнение состояния идеального газа:

$$pV = nRT, \quad p = \frac{n}{V}RT = cRT, \quad (3.18)$$

следовательно
$$K_p = K_c(RT)^{(c+d)-(a+b)}. \quad (3.19)$$

$K_p = K_c$, когда химическая реакция идет без изменения числа молей в газовой фазе, т. е. при $c + d = a + b$.

Учитывая уравнение (3.17) получим

$$\Delta F_{V,T} = RT \left[\ln \left(\frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} \right)_{\text{нер.}} - \ln K_c \right]. \quad (3.20)$$

Из уравнения изотермы (3.9) следует, что

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p. \quad (3.21)$$

Уравнение (3.21) является частным случаем уравнения изотермы химической реакции.

Согласно изотерме химической реакции:

а) Если $K < 1$, $\Delta G_T^0 > 0$, реакция не протекает самопроизвольно в стандартных условиях. Принципиальная осуществимость процесса определяется знаком ΔG (в таблицах приводится значение ΔG^0);

б) $\Delta G^0 \gg 0$, можно сказать что, $\Delta G > 0$, тогда реакция невозможна при любых разумных составах исходных веществ и равновесие смещается в сторону распада химического соединения;

в) $\Delta G^0 \ll 0$, т.е. K_p очень велика и реакция осуществима не только в стандартных условиях, но и в любых других условиях.

Расчет K_p по таблицам стандартных величин.

Константа равновесия K_p может быть рассчитана из термодинамических данных при стандартных условиях по формуле:

$$\lg K_p = \frac{-\Delta H_{298}^0}{4,576T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,576} - \frac{1}{4,576} \int_{298}^T \Delta C_p dT + \frac{1}{4,576} \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (3.22)$$

При расчете константы равновесия возможны три случая приближения:

- 1) Если $\Delta C_p = 0$, тогда ограничиваются двумя первыми слагаемыми;
- 2) Если $\Delta C_p = \Delta C_{p298}$, тогда

$$\lg K_p = \frac{-\Delta H_{298}^0}{4,576T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,576} + \frac{\Delta C_p}{4,576} M_o, \quad (3.23)$$

где $M_o = \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$.

Величины M_o протабулированы (в зависимости от T) в справочниках физико-химических величин.

3) ΔC_p – зависит от температуры и применяется первая расчетная формула (3.22).

Ниже приведены величины универсальной газовой постоянной R (в различных размерностях)

$$1) R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$2) R = 8,314 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$3) R =$$

$$1,987 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$4) R =$$

$$0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

3.3. Зависимость константы равновесия от температуры и давления

Для получения зависимости константы равновесия от температуры, уравнение изотермы (3.11) подставляют в уравнение Гиббса-Гельмгольца для изобарно-изотермического потенциала (3.24):

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H_{P,T} + T \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_p. \quad (3.24)$$

Учитывая, что в уравнение (3.11) величина $\left\{ \ln \left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) \text{нер.} \right\}$ от температуры не зависит, получим следующее выражение:

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_p = R \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} - R \ln K_p - RT \left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p. \quad (3.25)$$

Подстановка последнего выражения и уравнения (3.11) в уравнение Гиббса-Гельмгольца даёт **уравнение изобары химической реакции**:

$$\left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H_{P,T}}{RT^2}. \quad (3.26)$$

Аналогично можно получить уравнение **изохоры химической реакции** (3.27), подставляя уравнение (3.20) в уравнение Гиббса-Гельмгольца для изобарно-изотермического потенциала (3.24):

$$\left[\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right]_V = \frac{\Delta U_{V,T}}{RT^2}. \quad (3.27)$$

Оба уравнения (3.26) и (3.27) были выведены Вант –Гоффом. Из уравнения изобары химической реакции следует:

- Если $\Delta H < 0$, реакция экзотермическая, K_p с ростом температуры уменьшается, а равновесие смещается справа налево;
- Если $\Delta H > 0$, реакция эндотермическая, K_p растёт с увеличением температуры, а равновесие смещается слева направо;
- Если $\Delta H = 0$, то K_p не зависит от температуры.

При интегрировании последних уравнений нужно знать зависимость ΔH и ΔU от температуры. При небольших изменениях температуры, ΔH и ΔU – величины постоянные, получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B, \quad (3.28)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta U}{RT} + B', \quad (3.29)$$

где B и B' – постоянные интегрирования.

Если известны K_p для нескольких температур, то построив график в координатах $\lg K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ можно определить тепловой эффект химической реакции и постоянную интегрирования.

Влияние давления на химическое равновесие.

Константа равновесия, выраженная через давление K_p , не зависит от общего давления в системе. Известно, что $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$, где Δn – изменение числа молей вещества при протекании реакции в газовой фазе. Следовательно, константа равновесия, выраженная через концентрацию K_c , не зависит от давления. Таким образом, для реакций, участники которых ведут себя как идеальные газы, K_p и K_c от давления не зависят. Однако, состав равновесной смеси может зависеть от давления. При изменении общего давления в равновесной смеси парциальные давления участников реакции изменяются в одинаковое число раз. Если $\Delta n \neq 0$, состав смеси при изменении давления станет неравновесным, пойдет реакция и равновесие сместится. Выход продуктов реакции при равновесии удобно характеризовать величиной K_N

$$K_N = \frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}, \quad (3.30)$$

где N – мольные доли участников реакции.

Связь между K_p и K_N осуществляется через уравнение

$$K_N = K_p \cdot p^{-\Delta n}, \quad (3.31)$$

где p – общее давление газовой смеси.

Если взять натуральный логарифм от обеих частей уравнения (3.31) и продифференцировать по общему давлению при $T = const$, получим

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial p}\right)_T = \frac{-\Delta n}{P} = \frac{-\Delta V}{RT}, \quad (3.32)$$

где ΔV – изменение объема в результате реакции.

Таким образом, если $\Delta n > 0$ повышение давления приводит к уменьшению K_N , т. е. при повышении давления равновесие химической реакции смещается в сторону уменьшения объема (иллюстрация известного принципа Ле Шателье).

Лекция 4. Термодинамика растворов

4.1 Температуры замерзания и кипения растворов

4.2 Второй закон Рауля, применение. Криоскопия и эбулиоскопия

4.3 Осмос и осмотическое давление. Биологическое значение осмотического давления

4.1 Температуры замерзания и кипения растворов

Затвердевание раствора при охлаждении происходит обычно не при одной температуре, а на протяжении некоторого интервала температур. Температурой начала кристаллизации раствора называется температура, при которой кристаллы растворителя находятся в равновесии с раствором данного состава. Температуру начала кристаллизации называют также температурой замерзания раствора. Опыт показывает, что разбавленный раствор замерзает при температуре более низкой, чем чистый растворитель. Например, солёная морская вода замерзает не при 0°C , а при несколько более низкой температуре.

Введем для характеристики температур замерзания растворов величину понижения температуры замерзания $\Delta t_{\text{зам.}}$, определяя ее как разность между температурами замерзания чистого растворителя $t_{\text{зам.}}^0$ и раствора $t_{\text{зам. p-ра}}$:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = t_{\text{зам.}}^0 - t_{\text{зам. p-ра}}. \quad (4.1)$$

Из расчетов следует, что понижение температуры замерзания пропорционально понижению давления пара и, следовательно, понижению температуры замерзания пропорционально концентрации раствора.

Опыт подтверждает этот вывод, причем для каждого данного растворителя коэффициент пропорциональности K является величиной постоянной. Он называется молекулярным понижением температуры замерзания или **криоскопической постоянной** (от греческого “криос” – холод). Так, например, для воды $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$, для бензола $K_{\text{C}_6\text{H}_6} = 5,10$.

Растворы, в которых происходит электролитическая диссоциация, вследствие увеличения числа частиц всегда дают систематические отклонения, обнаруживая большее понижение температуры замерзания, чем следует из приведенной формулы. Это способствует большему понижению давления их насыщенного пара. Значит температура замерзания зависит от константы и степени диссоциации вещества.

Если рассматривать растворы нелетучего вещества в летучих растворителях, то температура кипения таких растворов всегда выше температуры кипения чистого растворителя при том же давлении. Повышение температуры кипения будет в общем тем большим, чем выше концентрация раствора, и для разбавленных растворов его можно считать пропорциональным концентрации.

А любая жидкость – чистая или раствор – кипит при той температуре, при которой давление насыщенного пара ее становится равным внешнему давлению. При этом

$$\Delta t_{\text{кип.}} = t_{\text{кип.р-ра}} - t_{\text{кип.}}^0 \quad (4.2)$$

Для растворов температуры кипения являются более высокими, чем для чистого растворителя, и разность между ними будет тем большей, чем выше концентрация раствора. Повышение температуры кипения пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, повышение температур кипения пропорционально концентрации раствора. Для каждого данного растворителя коэффициент пропорциональности E является величиной постоянной, он называется **эбулиоскопической постоянной**. Для воды $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$, для бензола $E_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2,64$. Соотношение хорошо соблюдается также только для разбавленных растворов. Растворы, в которых происходит электролитическая диссоциация, показывают систематические отклонения всегда в сторону большего повышения температуры кипения, чем рассчитанные по формуле.

Охлаждение разбавленного раствора вещества приводит к тому, что при определенной температуре ($t_{\text{замерзания}}$) из него начинает выделяться твердый растворитель. Благодаря понижению давления пара над растворами (по сравнению с чистым растворителем) их точка кипения повышается ($\Delta t_{\text{кип.}} = t_{\text{кип.р-ра}} - t_{\text{кип.}}^0 > 0$), а точка замерзания понижается по сравнению с чистым растворителем ($\Delta t_{\text{зам.}} = t_{\text{зам.}}^0 - t_{\text{зам.р-ра}} < 0$).

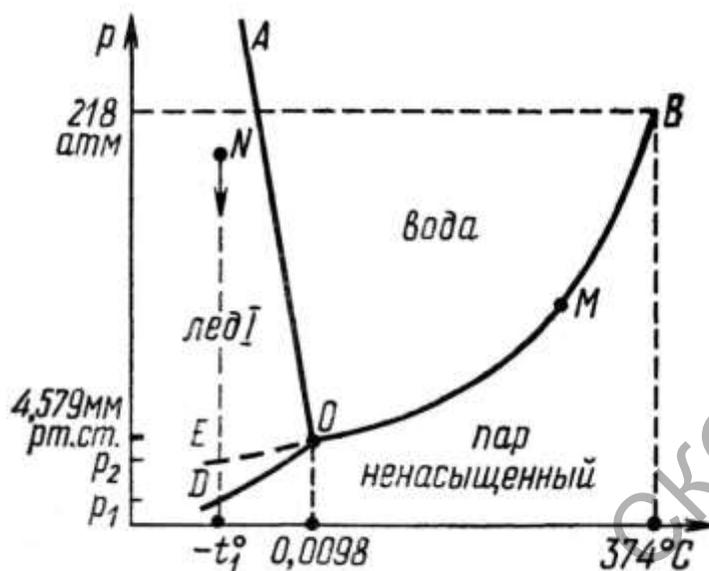


Рис. 4.1 Фазовая диаграмма воды

На фазовой диаграмме (рис.4.1) приведена зависимость давления пара воды (ОА) и водных растворов (O_1C_1 , O_2C_2) от температуры. Из диаграммы следует, что чем больше концентрация раствора, тем ниже над ним давление пара.

Любая жидкость замерзает при той температуре, при которой она имеет такое же давление пара, как и твердая фаза. Любая жидкость закипает тогда, когда давление ее паров равно внешнему давлению.

Если $p = 760$ мм, изобара пересекает кривые OA_1 , O_1C_1 и O_2C_2 в точках $A_1C_1C_2$, показывающих что температура кипения растворов тем больше, чем выше концентрация.

4.2 Второй закон Рауля, применение. Криоскопия и эбулиоскопия

Математическое выражение второго закона Рауля имеет вид:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot m; \quad \Delta t_{\text{кип}} = E \cdot m, \quad (4.3)$$

где K – криоскопическая константа, град/моль,

E – эбулиоскопическая константа, град/моль

m – моляльная концентрация растворенного вещества.

Согласно второму закону Рауля: понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов прямо пропорционально моляльной концентрации неэлектролита и не зависит от его природы.

Определяя экспериментально $\Delta t_{\text{зам}}$ и $\Delta t_{\text{кип}}$ растворов берут произвольные небольшие навески растворённого вещества $B - g_B$ и растворителя $A - g_A$. Тогда моляльная концентрация раствора равна:

$$m = \frac{1000g_F}{g_A M_B}, \quad (4.4)$$

Тогда

$$\Delta t_{\text{зам.}} = \frac{1000g_B K}{g_A M_B}; \quad (4.5)$$

$$\Delta t_{\text{кип.}} = \frac{1000g_B E}{g_A M_B}. \quad (4.6)$$

Из приведенных формул (4.5 и 4.6) на основе второго закона Рауля можно определить молярную массу растворенного вещества M_B , например:

$$M_B = \frac{1000g_B K}{\Delta t_{\text{зам.}} g_A} \quad \text{и} \quad M_B = \frac{1000g_B E}{\Delta t_{\text{кип.}} g_A}. \quad (4.7)$$

При $m = 1$, $K = \Delta t_{\text{зам.}}$ и $E = \Delta t_{\text{кип.}}$. Следовательно, K характеризует моляльное $\Delta t_{\text{зам.}}$ раствора, E – моляльное $\Delta t_{\text{кип.}}$ раствора.

K и E – величины условные (рассчитаны для моляльного раствора по данным разбавленных растворов). Обе константы характерны для данного растворителя, они не зависят от природы и концентрации растворенного вещества при стандартных условиях, табулированы в справочниках. Могут быть рассчитаны по формулам:

$$K = \frac{RT_0^2 M_A}{\Delta H_{\text{пл.}} 1000}; \quad E = \frac{RT_0^2 M_A}{\Delta H_{\text{исп.}} 1000}, \quad (4.8)$$

где $\Delta H_{\text{пл.}}$ – энтальпия плавления растворителя,
 $\Delta H_{\text{исп.}}$ – энтальпия испарения растворителя.

Изменение температуры кипения зависит от природы растворителя и концентрации растворенного вещества, но не зависит от природы растворенного вещества.

Криоскопия – метод, основанный на измерении $\Delta t_{\text{зам.}}$ растворов. Служит в биологии и химии для определения суммарной концентрации клеточного сока растений, концентрации почвенных растворов, молярной массы растворенного вещества M_B и т. д.

Эбулиоскопия – метод, основанный на измерении $\Delta t_{\text{кип.}}$ растворов, также используется на практике для вышеуказанных целей.

Первый и второй законы Рауля справедливы для разбавленных растворов неэлектролитов. В случае электролитов число частиц в растворе за счет электролитической диссоциации резко возрастает и в расчетные формулы следует вводить поправки.

Если n – число ионов, образующихся из одной молекулы в растворе электролита, N – число молекул растворенного вещества, α – степень диссоциации, то общее число всех частиц (молекул и ионов) в растворе составляет:

$$N \cdot \alpha n + N(1 - \alpha) = N \cdot [1 + \alpha(n - 1)] = N_i, \quad (4.9)$$

тогда
$$1 + \alpha(n - 1) = i,$$

где i – изотонический коэффициент, коэффициент Вант – Гоффа.

Таким образом в случае растворов электролитов уравнение второго закона Рауля имеет вид:

$$\Delta t_{\text{зам}} = iKm; \quad \Delta t_{\text{кип}} = iEm, \quad (4.10)$$

$$i = \frac{\Delta t_{\text{зам}}}{K \cdot m}; \quad i = \frac{\Delta t_{\text{кип}}}{E \cdot m}. \quad (4.11)$$

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

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}. \quad (4.12)$$

4.3 Осмос и осмотическое давление

Пусть раствор и чистый растворитель разделены полупроницаемой мембраной. В системе идет процесс, который приводит к выравниванию химических потенциалов компонентов (раствора и растворителя). При этом молекулы растворителя будут самопроизвольно проходить через мембрану в раствор, что приведет к разбавлению раствора. Это явление впервые было открыто аббатом Нолле в 1748 г. и получило название осмоса.

Для изучения явления осмоса высокомолекулярных растворенных веществ используют естественные природные плёнки, полупроницаемые целлофановые пленки; для низкомолекулярных веществ – пленки ферроцианида меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и др.

Проникновение растворителя в раствор и его разбавление можно предотвратить, если к раствору приложить некоторое давление P (рис.4.2). Давление, которое необходимо приложить к раствору для предотвращения явления осмоса (т.е. для приведения системы в состояние равновесия), называется *осмотическим давлением* (обозначается буквой π).

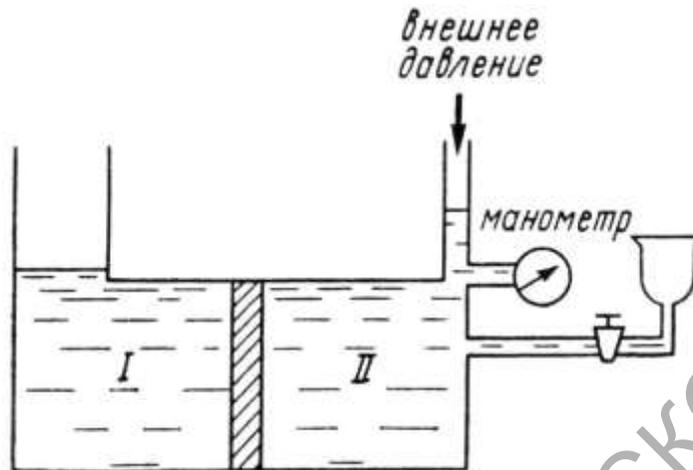


Рис. 4.2 Схема осмометра

Если к раствору приложить более высокое давление (больше осмотического), химический потенциал растворителя в растворе станет больше, чем в чистом растворе и растворитель будет переходить из отдела II (раствор) в отдел I (растворитель):

$$\mu^{\text{II}}(T, p_2) > \mu^{\text{I}}(T, p_1). \quad (4.13)$$

Это явление известно под названием обратный осмос (используется на практике для деминерализации воды).

Осмотическое давление раствора рассчитывается по формуле:

$$\pi = RT \frac{n_B}{V} = C_B \cdot RT, \quad (4.14)$$

где C_B – молярность растворенного вещества,
 π – осмотическое давление раствора.

Последнее уравнение применимо в области малых концентраций. Впервые его предложил Вант-Гофф в 1884 г. на основе анализа экспериментальных данных по осмотическому давлению растворов сахара.

$$\mu_A^{\text{I}} = \mu_A^0 + RT \ln P_A^0 - \text{уравнение химического потенциала растворителя для прямого осмоса};$$

$$\mu_A^{\text{II}} = \mu_A^0 + RT \ln P_A - \text{уравнение химического потенциала для растворителя в растворе};$$

$$\text{Следовательно, } \Delta\mu = \mu_{II} - \mu_I = RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} < 0. \quad (4.15)$$

Этим неравенством определяется направление переноса растворителя через мембрану из растворителя в раствор (прямой осмос).

Биологическое значение осмотического давления.

Значение осмоса для растений, животных организмов и человека огромно. Благодаря осмотическому давлению наблюдается тургор клеток, т.е. клетки сохраняют упругость вследствие наличия полупроницаемой мембраны – оболочки клетки. При помещении клетки в дистиллированную воду происходит набухание, разрыв клеток – лизис. В растворах с высокой концентрацией солей происходит сморщивание клеток (потеря воды) – плазмолиз. Плазмолиз – явление, которое используется при консервировании пищевых продуктов путем добавления больших количеств соли или сахара. При этом микроорганизмы подвергаются плазмолизу и становятся нежизнеспособными.

Осмотическое давление основных биологических жидкостей организма человека (крови, лимфы, тканевых жидкостей) составляет 7,7 атм (37°C). Физиологические растворы – изотонические (0,15М (0,9% р-р) NaCl) – изотоничны крови, имеют такое же осмотическое давление.

Осмотическое давление в тканях растений средней полосы составляет 5-20 атм., растений пустынь достигает 170 атм. Растение может нормально развиваться лишь тогда, когда осмотическое давление клеточного сока больше π почвенного раствора. Осмотическое давление – главная сила, которая обеспечивает движение воды в растениях и подъем её от корней до вершины растений.

Высокоорганизованные животные и человек имеют постоянное осмотическое давление крови. Понижение его при введении больших количеств воды или в результате потери солей (изоосмия) может сопровождаться рвотой, судорогами и привести к гибели организма. Повышение осмотического давления (за счет большого количества солей) приводит к перераспределению воды, она скапливается там, где откладывается избыток солей (появляются отеки). Локальные изменения осмотического давления могут быть большими.

Гипертонические растворы имеют большее по сравнению с кровью осмотическое давление. Хирургические повязки (например, марля, смоченная гипертоническими растворами) используются для заживления ран, их применение основано на явлениях осмоса.

Лекция 5. Теории химической кинетики

5.1 Скорость химических реакций, влияние природы реагирующих веществ на скорость реакций. Основной постулат химической кинетики

5.2 Зависимость скорости химических реакций от температуры. Энергия активации, уравнение Аррениуса. Способы определения энергии активации

5.3 Краткие сведения о катализе

5.1 Скорость химических реакций, влияние природы реагирующих веществ на скорость реакций. Основной постулат химической кинетики

Скоростью химической реакции называется изменение количества (концентрации) одного из реагирующих веществ за единицу времени в единице объема. При $V = \text{const}$ скорость реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ за единицу времени. Различают среднюю и истинную скорость химической реакции.

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (\text{гомогенная}). \quad (5.1)$$

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dc}{dt}. \quad (5.2)$$

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta n}{\Delta t \Delta S} \quad (\text{гетерогенная}), \quad (5.3)$$

где c – концентрация реагирующих веществ, моль/л;

t – время, с;

n – количество вещества;

S – площадь поверхности реагирующих веществ.

Размерность скорости реакции $v \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3 \text{с}}$. Знак \pm ставятся в формулах, так как скорость реакции всегда величина положительная, а с течением времени концентрация исходных веществ снижается (рис. 5.1). Скорость химической реакции может быть определена по изменению концентрации любого участника реакции.

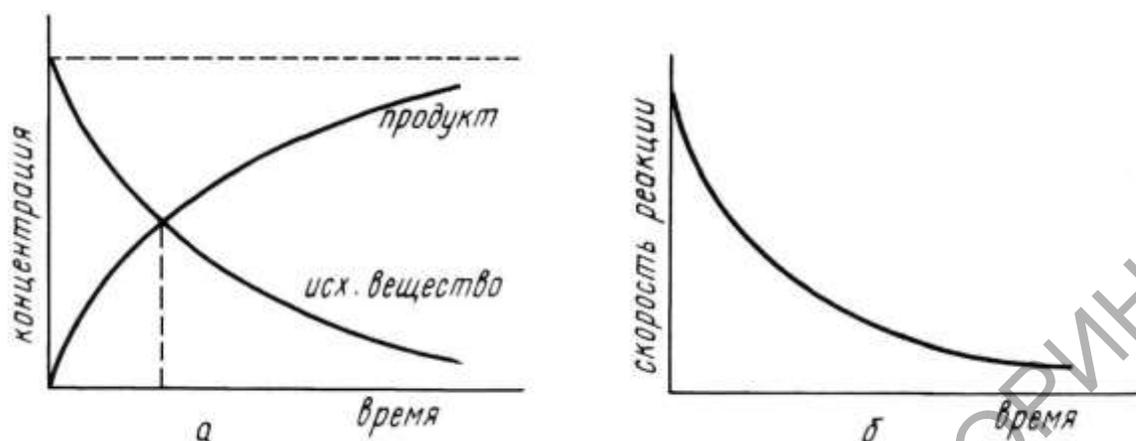


Рис. 5.1 Кинетические кривые (а) и зависимость скорости реакции от времени (б)

В настоящее время не существует каких-либо теоретических обобщений, которые позволили бы предсказать скорость химической реакции на основании химических формул реагентов и принадлежности их к определенному классу химических соединений. Однако отмечены следующие тенденции:

1. Взаимодействие органических веществ с малополярными ковалентными связями протекает медленнее, чем взаимодействие неорганических и некоторых органических веществ с ионными и полярными ковалентными связями и обычно не доходит до состояния равновесия.

2. Гомогенные реакции (кроме твердофазных) протекают быстрее, чем гетерогенные. Механизм осуществления гетерогенных реакций по сравнению с гомогенными сложнее. Включают три обязательные стадии: а) приближение реагентов к поверхности раздела фаз; б) собственно химическую реакцию, которая может включать несколько стадий; в) отвод продуктов реакции от поверхности раздела фаз.

Основной постулат химической кинетики, закон действующих масс.

Количественная зависимость скорости химических реакций от концентрации реагирующих веществ выражается основным постулатом химической кинетики – законом действующих масс (ЗДМ). Это правило в несколько иной форме было предложено Н.Н. Бекетовым (1865). Однако авторами ЗДМ являются норвежские математики К. Гульдберг и П. Вааге (1867).

Закон действующих масс гласит: скорость протекания гомогенной химической реакции при $T = \text{const}$ равна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые целочисленные степени, отвечающие стехиометрическим коэффициентам, стоящим перед веществами в уравнении химической реакции:

$aA + bB + \dots \rightarrow$ продукты реакции,

$$v = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (5.4)$$

где k – константа скорости реакции;

показатель степени a определяет порядок реакции по веществу А;

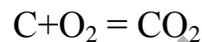
показатель степени b определяет порядок реакции по веществу В;

сумма $a+b$ определяет общий порядок химической реакции.

Для реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

$$v = k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3. \quad (5.5)$$

В выражении ЗДМ не используют концентрации твердых веществ



$$v = k \cdot [O_2].$$

Если $C_A = C_B = 1$ моль/л $v = k$ т.е. константа скорости численно равна скорости реакции, если концентрации реагирующих веществ равны $1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$.

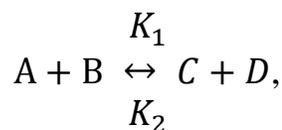
ЗДМ безоговорочно справедлив лишь для простейших односторонних реакций.

Константа скорости k показывает реакционную активность частиц и не зависит от концентрации, но будет зависеть от:

- 1) наличия катализатора,
- 2) природы реагирующих веществ,
- 3) температуры.

Константа равновесия, кинетический вывод для константы равновесия.

Пусть имеет место гомогенная химическая реакция:



$$v_{\text{пр}} = K_1 \cdot C_A \cdot C_B. \quad (5.6)$$

$$v_{\text{обр}} = K_2 \cdot C_C \cdot C_D. \quad (5.7)$$

В состоянии равновесия

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}, \quad (5.8)$$

тогда

$$K_1 \cdot C_A \cdot C_B = K_2 \cdot C_C \cdot C_D. \quad (5.9)$$

Выражение для расчета константы равновесия будет иметь вид:

$$K_{\text{равн}} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B}, \quad (5.10)$$

где $K_{\text{равн}}$ – константа равновесия.

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса. Она выражается как через равновесные концентрации, так и через равновесные давления.

5.2 Зависимость скорости химических реакций от температуры

Эксперименты показывают, что с увеличением температуры скорость большинства химических реакций быстро растет (K увеличивается).

Например, реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

- а) при температуре 15-25 °С протекает очень медленно, поэтому общепринятыми методами ее не удастся обнаружить;
- б) при температуре 400 °С продолжается около 80 суток;
- в) при температуре 500 °С завершается за 2 часа;
- г) при температуре 600 °С взаимодействие происходит в форме взрыва (десятитысячные доли секунды).

Этот пример наглядно показывает насколько резко возрастает скорость химической реакции при увеличении температуры.

Голландский ученый Я.Х. Вант-Гофф (1884) на основании наблюдений и анализа существующих данных сформулировал приближённое правило:

При повышении температуры на каждые 10 °С скорость гомогенной химической реакции увеличивается в 2-4 раза. В математической форме это правило может быть представлено следующим образом:

$$\gamma = \frac{K_{t+10}}{K_t} = 2-4, \quad \text{для небиологических систем} \quad (5.11)$$

Для биологических систем $\gamma = 1,5-3,0$.

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (5.12)$$

$$K_{t_2} = K_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (5.13)$$

где γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Это означает, что при увеличении температуры на 100 °С при $\gamma=2$ скорость реакции возрастает в $2^{10} \approx$ в 1000 раз, при $\gamma=4$ в $4^{10} \approx$ 1млн. раз.

Для большинства биохимических реакций γ варьирует от 1,5 до 3,0. Поэтому, например, если при заболевании температура человеческого тела поднялась от 36,5 до 39,5, то это означает увеличение скорости происходящих биохимических процессов в 1,13–1,39 раз, т.е. на 13–39%.

Правило Вант-Гоффа носит весьма приближенный характер и служит для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции. Значение γ часто выходит за пределы 2–4, а для конкретных химических реакций γ может меняться в различных интервалах температур:

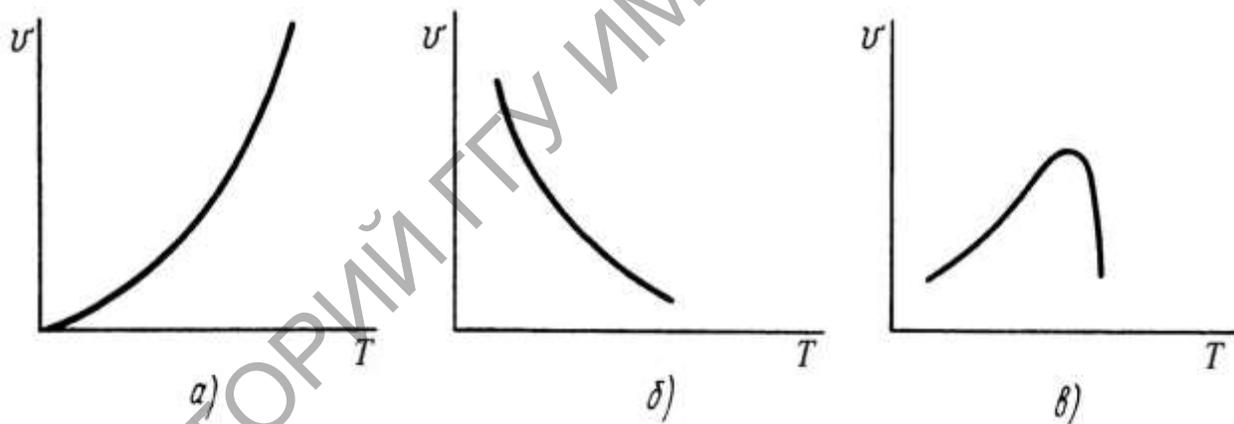


Рис. 5.2 Зависимость скорости различных типов реакций от температуры: а) обычная одностадийная реакция; б) обратимая реакция; в) ферментативная реакция.

Течение большинства биохимических процессов осуществляется в температурном интервале 273 ... 323К, температурный оптимум у животных еще меньше 308 ... 315К.

Энергия активации, уравнение Аррениуса.

Известно, что одним из необходимых условий химических превращений является столкновение молекул. Однако одного этого условия недостаточно, т.к. только при повышении температуры скорость процесса возрастает.

Аррениус высказал мысль, что реакционноспособными являются не все, а только активные молекулы N^* . Согласно теории Аррениуса соударения будут эффективными только тогда, когда встречающиеся молекулы обладают некоторым избытком энергии по сравнению со средней энергией молекул в системе при данной температуре. Молекулы, несущие в себе эту избыточную энергию называются активными, а сам избыток энергии – энергией активации. С.А. Аррениус (1889) предложил эмпирическое уравнение, связывающее константу скорости с температурой

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E^*}{RT^2}, \quad (5.14)$$

отсюда

$$\ln K = \frac{A}{T} + B, \quad (5.15)$$

где $A = -\frac{E^*}{R}$,

E^* – энергия активации, кал/моль,

R – универсальная газовая постоянная, кал/моль·К.

По тангенсу угла наклона графика зависимости $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ к оси абсцисс можно определить величину энергии активации химической реакции:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{A}{2,303} = -\frac{E^*}{4,516}. \quad (5.16)$$

Следовательно, тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в нужной точке определяет величину энергии активации химической реакции (рис.5.3). Однако для сложных реакций не получается линейной зависимости и уравнение Аррениуса не выполняется. В этих случаях эффективная энергия активации изменяется с температурой и ее находят, используя уравнение Аррениуса.

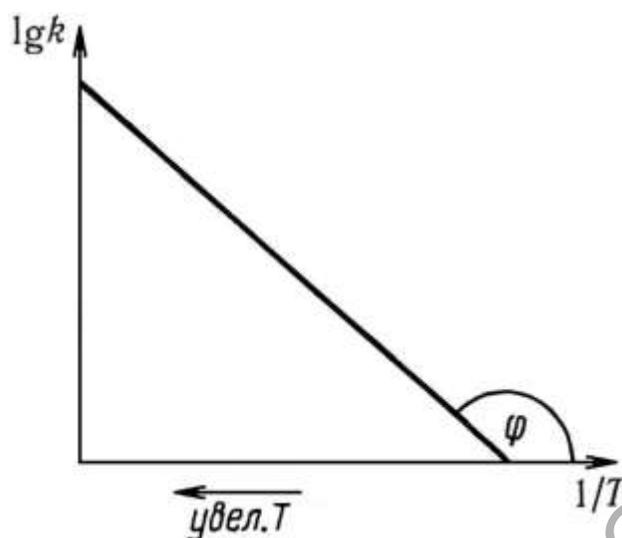


Рис. 5.3 График зависимости $lgk=f\left(\frac{1}{T}\right)$

По физическому смыслу E^* – можно определить как некоторую избыточную энергию по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой они должны обладать, чтобы их столкновение привело к химической реакции ($E^* \approx 10-100$ ккал/моль (50–250 кДж/моль)). Таким образом, E^* – это энергетический и активационный барьер реакции, определяемый природой реагирующих веществ и катализатора.

Если бы каждое соударение приводило к химическому взаимодействию, то реакции проходили бы мгновенно. Следовательно, на практике не все соударения эффективны. Реагируют только молекулы, обладающие повышенной энергией. Для каждой реакции характерна определённая величина энергии активации, которая рассчитывается на моль реагирующего вещества.

Итак, скорость химической реакции обусловлена не общим числом столкновений молекул, а числом столкновений активных молекул. Соотношение между активными и неактивными молекулами определяется законом распределения Максвелла–Больцмана:

$$N^* = N \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (5.17)$$

где e – основание натурального логарифма, равное 2,71.

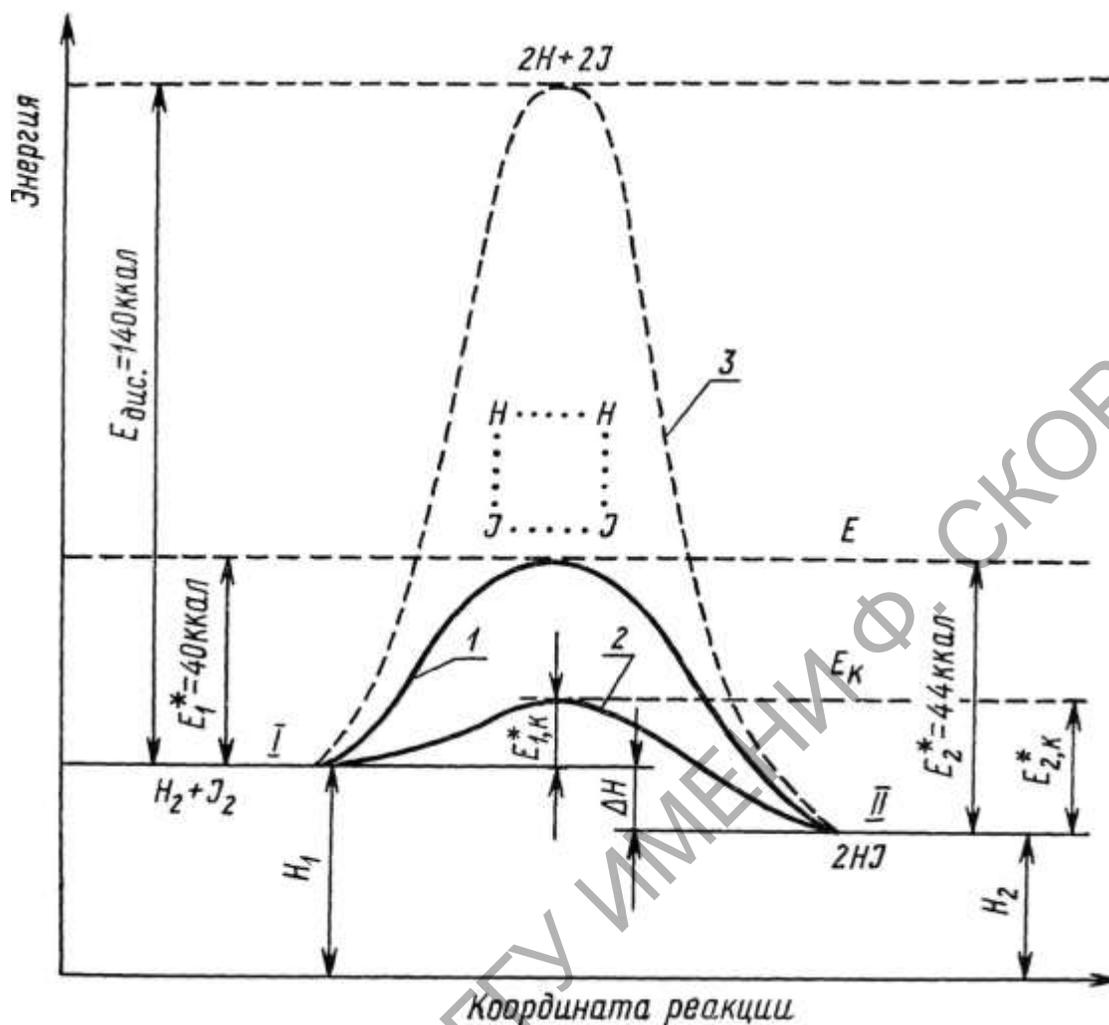


Рис. 5.4 Изменение энергии в ходе реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$. Кривые процесса: 1 – некаталитического; 2 – каталитического; 3 – диссоциации молекул на атомы.

Однако не каждое столкновение активных молекул приводит к химической реакции, так как для ее протекания необходима определенная пространственная ориентация молекул.

$$z^* = p \cdot Z \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (5.18)$$

где z^* – число активных столкновений,
 Z – общее число столкновений молекул,
 p – стерический фактор.

Сблизившиеся молекулы взаимодействуют не моментально, перераспределение энергии требует определенного времени и молекулы могут разойтись не прореагировав.

Энергетические изменения в системе реагирующих веществ можно изобразить схемой, представленной на рисунке 5.4.

Химическую реакцию можно представить, как переход системы из энергетического состояния I в энергетическом состоянии II, сопровождающийся тепловым эффектом ΔH . Установлено, что реакция протекает *через переходное состояние с образованием активного комплекса*. Активный комплекс характеризуется наличием до конца не разрушенных исходных связей и начавших образовываться новых связей. Основные энергетические затраты в хим. реакции идут на образование активного комплекса.

Например, для реакции $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ активным комплексом является молекула H_2I_2 . В активном комплексе «полуразорвавшиеся» старые связи (H...H и I...I) «полуобразовавшиеся» новые (H...I). Образованные активные комплексы энергетически более выгодно, чем полный распад исходных молекул на атомы $E_1^* < E_{\text{дис}}$ (рис. 5.4). Как следует из графика, тепловые эффекты прямой ΔH_1 и обратной ΔH_2 реакции можно выразить не только через H_1 и H_2 , но через E^* :

$$\Delta H_1 = (E_1^* - E_2^*) < 0, \Delta H_2 = (E_2^* - E_1^*) > 0. \quad (5.19)$$

При сопоставлении двух одноступенчатых реакций A и B, исходя из термодинамических законов, можно утверждать, что реакция A более предпочтительная, если $\Delta G_A < \Delta G_B$. Но если $E_1^* > E_2^*$, то порядок их протекания будет обратным.

Высокое значение E^* для любой химической реакции является нежелательным, так как на пути к её осуществлению стоит высокий энергетический барьер. Преодолеть этот барьер может только небольшая доля от общего числа молекул и если с помощью специальных мер не повысить эту долю активных молекул N^* , скорость реакции будет небольшой.

Установлено, что в ходе химического процесса разрыв химических связей в молекулах исходных веществ и образование новых химических связей в продуктах реакции необходимо рассматривать не обособленно, а в их взаимном влиянии. Обычно первой ступенью практически любой химической реакции является образование непрочного промежуточного соединения АК (активированного комплекса). АК не является химическим соединением в подлинном смысле слова. В нем еще не исчезли первоначально существующие в молекулах исходных веществ связи между атомами и не вполне оформились новые химические связи. Однако электронные оболочки атомов в молекулах исходных веществ уже определенным образом деформированы и прежние связи ослаблены.

Образование такого активированного комплекса требует меньших затрат энергии, чем разрыв связей в молекулах исходных веществ, так как теперь

этому разрыву содействует наметившиеся наведения новых связей. При этом и энергетический эффект образования молекул конечного продукта путем распада активированного комплекса будет тоже меньше. Таким образом, образование непрочного активного комплекса АК приводит к уменьшению высоты энергетического активационного барьера.

Способы определения энергии активации.

Существует несколько способов определения энергии активации:

а) *графический способ* (на основании уравнения Аррениуса) путем построения зависимости $lgk = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

$$lgk = -\frac{E^*}{2,303R} \cdot lgk_0. \quad (5.20)$$

б) *расчетный способ*. Для этого нужно знать константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 ,

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E^*}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right). \quad (5.21)$$

$$E^* = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} (\ln K_1 - \ln K_2). \quad (5.22)$$

$$lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E^*}{4,576} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right). \quad (5.23)$$

$$E^* = \frac{4,576 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} lg \frac{K_2}{K_1}. \quad (5.24)$$

5.3 Краткие сведения о катализе

Катализаторы – это вещества, которые резко изменяют скорость химической реакции, сами оставаясь в химически неизменном виде.

Первые наблюдения катализа изучили Г.Р. Кирхгофф, Л.Ж. Тенар, Й. Я. Берцелиус, Н. Клеман и др.

Действие катализатора эффективно, когда реакция термодинамически возможна ($G < 0$). Катализаторы не расходуются в процессе реакции и в уравнении не фигурируют, однако принимают участие в промежуточных превращениях.

Различают положительный катализ (ускорение реакций) и отрицательный катализ (замедление реакций). Обычно термин «катализ» относят именно к

положительному катализу, а отрицательный называют *ингибированием*. Соответственно «отрицательные катализаторы» называются *ингибиторами*.

По агрегатному состоянию веществ, участвующих в химической реакции, различают гомогенный и гетерогенный катализ. Гомогенный катализ протекает в одной фазе, например реакции кислотно-основного катализа, биохимические процессы под влиянием ферментов. Если катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах, то катализ называется гетерогенным, например контактный способ производства серной кислоты.

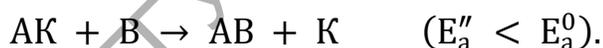
Катализатор не способен влиять на положение равновесия, так как он одинаково хорошо ускоряет как прямую, так и обратную реакции. Однако благодаря катализатору равновесие устанавливается быстрее.

Важное свойство катализаторов заключается в способности повышать избирательность или *селективность* протекания реакций.

Одна из главных причин положительного катализа – направить реакцию по пути, характеризующимся более низким активационным барьером. Катализатор выступает в роли реагента-посредника в образовании активного комплекса. Пример:



гомогенная реакция (E_a^0 – энергия активации)



Данная схема упрощена. Важно то, что химическая реакция с участием катализатора проходит через промежуточные стадии, каждая из которых характеризуется меньшей высотой активационного барьера, чем в случае реакции без катализатора.

Промоторы – сами не являются катализаторами, но повышают их активность.

Среди веществ, которые не следует путать с катализаторами, необходимо упомянуть *инициаторы* химических реакций. В отличие от катализаторов, инициаторы расходуются в ходе реакции, но их требуется очень немного, поскольку они служат всего лишь «спусковым крючком» начала химического процесса. Например, полимеризацию этилена можно осуществить в присутствии небольшого количества вещества-инициатора, способного распадаться с образованием свободных радикалов – частиц с неспаренным электроном. Такой активный радикал (например, $RO\cdot$), присоединяясь к единственной молекуле этилена, способен вызвать множество последующих реакций присоединения других молекул этилена.

Каталитические яды – действие их связано чаще всего с химическим разрушением активных комплексов или с блокировкой поверхности активных центров.

Автокатализ – химические процессы ускоряются по мере накопления продуктов реакции, являющихся для них катализаторами. Впервые явление автокатализа обнаружил Н.А. Меншуткин (1882). Возмущающие факторы – ультрафиолетовый и инфракрасный свет, радиоактивное излучение, действие ВЧ – электрических разрядов, ультразвука и др.

Лекция 6. Неравновесные явления в растворах электролитов

6.1 Понятие об электропроводности растворов. Удельная, эквивалентная электропроводность, их зависимость от концентрации

6.2 Подвижность ионов

6.3 Механизм влияния ионов атмосферы на электропроводность растворов, закон квадратного корня Кольрауша

6.1 Понятие об электропроводности растворов. Удельная, эквивалентная электропроводность, их зависимость от концентрации

Впервые электропроводность была использована для твёрдых тел. В растворах ионы находятся в хаотическом движении, но при наложении электрического поля, они приобретают направленное движение и перенос электронов идёт по проводникам второго рода, которыми являются электролиты.

В отсутствии внешнего электрического поля ионы в растворе электролитов находятся в хаотическом броуновском тепловом движении. Однако при наложении электрического поля они приобретают направленное движение, и перенос электричества в растворах электролитов осуществляется ионами, т.е. электролиты это – проводники II рода.

Количественно способность любого проводника проводить электричество характеризуется удельной электропроводимостью.

Подобно проводникам I рода (металлам) растворы электролитов подчиняются закону Ома, согласно которому сопротивление проводника прямо пропорционально напряжению на концах его и обратно пропорционально силе тока в цепи:

$$R = \frac{U}{I}, \quad (6.1)$$

где U – напряжение электрического поля, В,

I – сила тока, А,

R – сопротивление проводника, Ом.

В то же время, сопротивление проводника зависит от его природы, сечения и длины

$$R = \frac{\rho l}{S}, \quad (6.2)$$

где R – сопротивление, Ом,

l – длина проводника, см,

S – сечение проводника, см²,

ρ – коэффициент пропорциональности.

Коэффициент пропорциональности ρ (Ом·см), равный сопротивлению проводника при $l=1$ см и $S=1$ см², называется *удельным сопротивлением*. Величина, обратная удельному сопротивлению, называется *удельной электропроводностью*:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}). \quad (6.3)$$

Подставив значение R из уравнения (6.2) в выражение закона Ома, получим:

$$\rho \frac{l}{S} = \frac{U}{I}. \quad (6.4)$$

Откуда

$$\frac{1}{\rho} = \frac{I/S}{U/l}. \quad (6.5)$$

Отношение $\frac{I}{S} = j$ представляет собой плотность тока, т. е. количество электричества, проходящее через единицу площади (через 1 см²); $\frac{U}{l} = E$ – градиент электрического потенциала на единицу длины проводника, т. е. напряженность электрического поля. Следовательно, закону Ома можно придать вид

$$\kappa = \frac{j}{E}. \quad (6.6)$$

Если градиент потенциала E равен 1 в/см, то

$$\kappa = j. \quad (6.7)$$

т.е. **удельная электропроводность** численно равна плотности тока, проходящего через проводник при градиенте потенциала, равном 1 в/см.

Таким образом, *удельная электропроводность раствора по физическому смыслу представляет собой количество электричества, проходящего в 1 сек через 1 см³ раствора, заключенного между параллельными электродами площадью 1 см² и находящимися на расстоянии 1 см, при градиенте потенциала поля 1 в/см.*

Электропроводность растворов электролитов зависит в первую очередь от природы электролита и растворителя и является функцией следующих факторов:

- 1) концентрации ионов;
- 2) скорости их движения, которая зависит от валентности и радиусов гидратированных ионов;
- 3) вязкости и диэлектрической постоянной растворителя;
- 4) температуры.

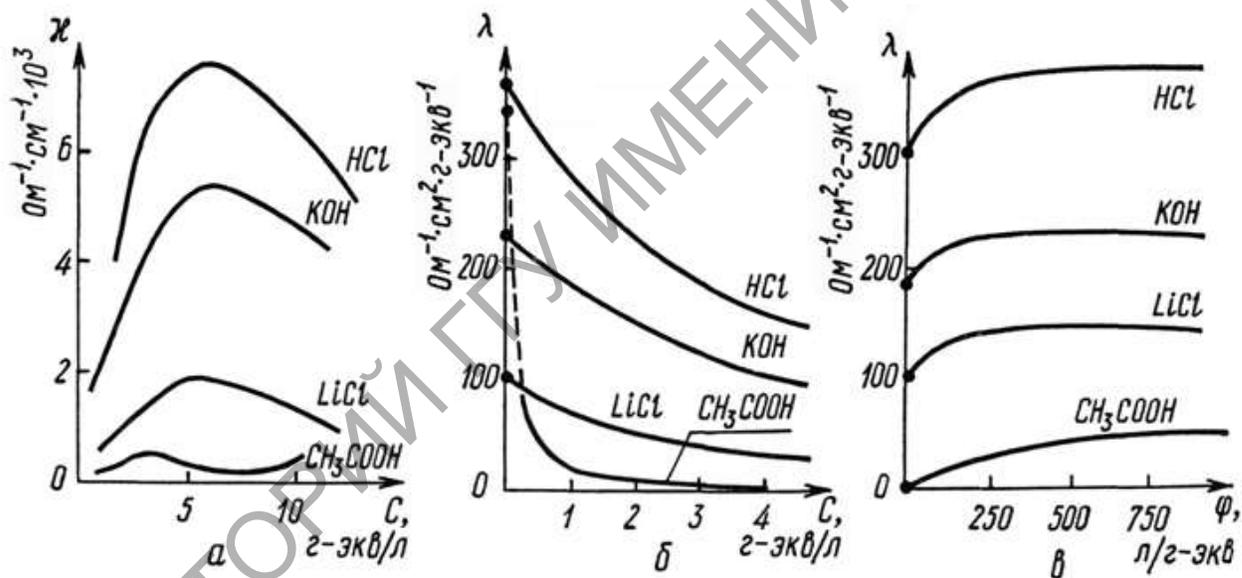


Рис. 6.1 Зависимость электропроводности растворов электролитов:
 а – удельной от концентрации ($\kappa = f(C)$);
 б – эквивалентной от концентрации ($\lambda = f(C)$);
 в – эквивалентной от разведения ($\lambda = f(\varphi)$).

Обнаружить какие-либо простые закономерности зависимости κ от концентрации раствора не удалось (рис. 6.1а) по той простой причине, что с разбавлением меняется степень диссоциации слабых электролитов или межионное взаимодействие в растворах сильных электролитов. Пересчитав, можно найти удобную величину - *эквивалентную электропроводность λ* , введенную в науку Э. Х. Ленцем.

Физический смысл эквивалентной электропроводности состоит в следующем: она численно равна электропроводности раствора, содержащего 1 г-эquiv электролита и заключенного между параллельными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см, при градиенте потенциала поля 1 в/см.

Эквивалентная и удельная электропроводность связаны между собой соотношением

$$\lambda = \kappa \cdot \varphi 1000 \text{ или } \lambda = \kappa \frac{1}{C} 1000, \quad (6.8)$$

где φ – разведение раствора.

Значение κ относится к 1 см раствора, то разведение также выражают в кубических сантиметрах, вводя множитель 1000. Разведение связано с концентрацией раствора обратным соотношением $\varphi = 1/C$, где C – концентрация, г-эquiv/л. Из формулы (6.8) вытекает размерность λ , равная $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-эquiv}^{-1}$.

Таким образом, определив экспериментально удельную электропроводность раствора электролита, можно рассчитать эквивалентную электропроводность.

Эквивалентная электропроводность при разбавлении может только возрастать: для слабых электролитов в результате увеличения степени диссоциации, а для сильных – вследствие ослабления межионного взаимодействия. *Межионное взаимодействие при неравновесных процессах*, в частности при явлении электропроводности, *отражает так называемый коэффициент электропроводности f_λ* , в случае отсутствия межионного взаимодействия $f_\lambda = 1$. Коэффициент электропроводности f_λ , отличается от коэффициента активности f , который характеризует межионное взаимодействие только равновесных процессов.

6.2 Подвижность ионов, закон Кольрауша

В бесконечно разбавленных растворах эквивалентная электропроводность достигает предела и от концентрации больше не зависит, так как в растворах слабых электролитов наступает полная диссоциация ($\alpha = 1$), а в растворах сильных электролитов межионное взаимодействие исчезает.

Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов называется электропроводностью при бесконечном разведении и обозначается λ_∞ (или λ_0).

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении, согласно закону независимого движения ионов Кольрауша, равна сумме предельных подвижностей ионов

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}, \quad (6.9)$$

Подвижность связана с абсолютной скоростью движения ионов v :

$$\lambda^{+} = v^{+} F, \quad \lambda^{-} = v^{-} F, \quad \lambda_{\infty}^{+} = v_{\infty}^{+} F, \quad \lambda_{\infty}^{-} = v_{\infty}^{-} F, \quad (6.10)$$

где F – число Фарадея, $96487 \text{ к} \approx 96500 \text{ к}$.

Под абсолютной скоростью движения иона v , понимают скорость перемещения его в электрическом поле с градиентом потенциала 1 в/см. Размерность $v \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1} - \text{в}^{-1}$. Величина абсолютной скорости движения иона при прочих равных условиях (температура, вязкость среды, градиент поля) зависит от концентрации раствора и достигает предельного значения в бесконечно разбавленных растворах, т. е. при $\varphi \rightarrow \infty$, $v^{+} \rightarrow v_{\infty}^{+}$, $v^{-} \rightarrow v_{\infty}^{-}$. Так как скорость движения ионов очень мала, то используют величины в F раз большие – подвижности λ^{+} и λ^{-} .

Подвижность также называется эквивалентной электропроводностью ионов. Она измеряется в тех же единицах, что и эквивалентная электропроводность электролита ($\text{Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г-экв}^{-1}$). Подвижности ионов зависят от концентрации, особенно в растворах сильных электролитов, в которых межйонное взаимодействие велико ($f_{\lambda} < 1$). Предельные подвижности ионов λ_{∞}^{+} и λ_{∞}^{-} достигаются при бесконечном разведении ($\varphi \rightarrow \infty$, $f_{\lambda} \rightarrow 1$), их значения приводятся в справочной литературе.

Зависимость эквивалентной электропроводности от степени диссоциации и межйонного взаимодействия описывается уравнением:

$$\lambda = \alpha f_{\lambda} (\lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}) = \alpha f_{\lambda} \lambda_{\infty}. \quad (6.11)$$

В растворах слабых электролитов число ионов, участвующих в переносе электричества, определяется степенью диссоциации α . В концентрированных растворах слабых электролитов α весьма мала, поэтому и число ионов в растворе также мало и практически отсутствует межйонное взаимодействие. При сильном разбавлении растворов α возрастает и увеличивается число ионов в растворе, однако межйонные расстояния так велики, что взаимодействие ионов также отсутствует ($f_{\lambda} = 1$). Таким образом, в растворах слабых электролитов при любых разведениях ионы обладают предельной подвижностью λ_{∞}^{+} и λ_{∞}^{-} и эквивалентная электропроводность зависит только от степени диссоциации α :

$$\lambda = \alpha (\lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}) = \alpha \lambda_{\infty}. \quad (6.12)$$

Следовательно, отношение электропроводностей будет отвечать степени диссоциации слабых электролитов:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (6.13)$$

Это уравнение называют формулой Аррениуса, на практике его используют для определения степени диссоциации растворов электролитов.

Для слабого электролита, диссоциирующего по схеме $AB \leftrightarrow A^+ B^-$, используя закон разведения Оствальда и учитывая формулу (6.13.), можно определить константу диссоциации через эквивалентную электропроводность по формуле:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty}-\lambda)} C, \quad (6.14)$$

где C – молярная концентрация электролита, моль/л.

Согласно теории Дебая-Хюккеля, сильные электролиты в растворах полностью диссоциированы на ионы ($\alpha = 1$) и межионные взаимодействия велики ($f_{\lambda} < 1$), значит уравнение (6.14) должно быть записано в виде

$$\lambda = f_{\lambda}(\lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-) = f_{\lambda} \lambda_{\infty}, \quad (6.15)$$

откуда коэффициент электропроводности равен:

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (6.16)$$

Коэффициент электропроводности является функцией концентрации, экспериментально его определяют исходя из эквивалентной электропроводности раствора. Величина f_{λ} зависит от валентности ионов: для электролита типа NaCl , HCl в 0,1 н. растворе $f_{\lambda} \approx 0,8$; для электролитов, типа Na_2SO_4 , CaCl_2 $f_{\lambda} \approx 0,75$; электролитов типа CuSO_4 $f_{\lambda} \approx 0,4$. При разбавлении растворов уменьшается межионное взаимодействие, и эти различия сглаживаются: эквивалентная электропроводность достигает предела λ_{∞} и $f_{\lambda} = 1$.

6.3 Механизм влияния ионов атмосферы на электропроводность растворов, закон квадратного корня Кольрауша

Качественно механизм влияния ионной атмосферы на электропроводность состоит в следующем: центральный ион, например катион, при наложении постоянного электрического поля движется к катоду, противоположно заряженная ионная атмосфера перемещается к аноду. Это вызывает так называемое *электрофоретическое торможение*.

Окружающая центральный ион атмосфера должна исчезать позади иона, движущегося в электрическом поле, и вновь образовываться впереди него. Оба процесса разрушения и образования ионной атмосферы происходят не мгновенно, например в 0,1 н растворе хлористого калия за $0,6 \cdot 10^{-9}$ сек, а в 0,001 н растворе – за $0,6 \cdot 10^{-7}$ сек. Это вызывает *релаксационное торможение*. Поэтому коэффициент электропроводности принимает значения меньше единицы не в результате неполной диссоциации, а за счет проявления этих торможений.

Кроме электрофоретического и релаксационного торможения, существует третья сила, тормозящая движение ионов в растворе. Это сила трения, зависящая от вязкости растворителя, в котором движется ион. Поэтому повышение температуры вызывает увеличение скорости движения ионов, и как следствие возрастание электропроводности.

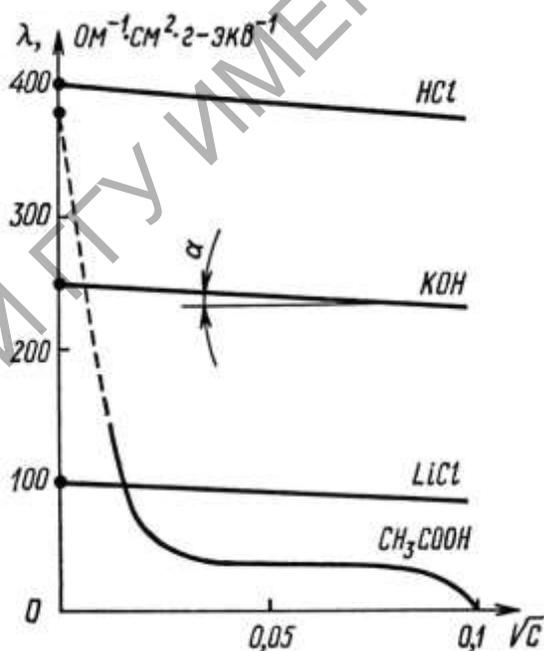


Рис. 6.2 Зависимость эквивалентной электропроводности от корня квадратного из концентрации ($\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$)

Для разбавленных растворов сильных электролитов теория дает линейную зависимость эквивалентной электропроводности от корня квадратного из концентрации (*закон квадратного корня Кольрауша*):

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}. \quad (6.17)$$

Постоянная A , зависящая от природы растворителя, температуры и валентного типа электролита, экспериментально определяется тангенсом угла наклона прямой $\lambda = f\sqrt{C}$ к оси абсцисс (рис. 6.2).

Предельную эквивалентную электропроводность λ_{∞} сильных электролитов можно найти экстраполяцией опытных данных $\lambda_{\infty} = f\sqrt{C}$ до значения $C = 0$. Необходимо подчеркнуть, что, хотя предельную электропроводность понимают как проводимость при концентрации электролита, близкой к нулю, она никоим образом не идентична эквивалентной электропроводности растворителя.

Для растворов слабых электролитов зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации вытекает из закона разбавления Оствальда. При $\alpha \ll 1$ получаем

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 C = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}^2}, \quad (6.18)$$

откуда

$$\lambda = \lambda_{\infty} \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}}. \quad (6.19)$$

или в логарифмическом виде:

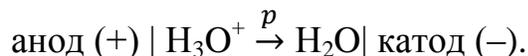
$$\lg \lambda = \lg \lambda_{\infty} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{дис}} - \frac{1}{2} \lg C. \quad (6.20)$$

Эта зависимость не является линейной, поэтому значение λ_{∞} , невозможно определить экстраполяцией, его определяют только косвенным путем исходя из закона независимого движения ионов Кольрауша.

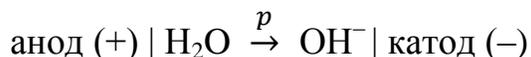
Данные о подвижности ионов показывают, что радиусы ионов в кристаллической решетке не сохраняются в растворах. Например, радиусы ионов щелочных металлов по ряду $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ возрастают, однако в растворе наблюдается обратный порядок. Ион Li^+ имеет более сильное электрическое поле, так как его удельный заряд (отношение величины заряда частицы к ее массе) больше, чем других щелочных ионов, поэтому в растворе он гидратируется сильнее. Сильно гидратированный ион Li^+ движется между молекулами воды в электрическом поле гораздо медленнее, чем менее гидратированный ион Cs^+ (например, $\lambda_{\infty}^{Li^+} = 38,6$; $\lambda_{\infty}^{Cs^+} = 77,2 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г-экв}^{-1}$).

С увеличением заряда ионов скорость перемещения его в электрическом поле, а, следовательно, и электропроводность раствора возрастают. Однако самыми большими скоростями обладают ионы H^+ (точнее ионы гидроксония) и OH^- . Только их подвижности выражаются трехзначными числами ($\lambda_{\infty}^{H^+} = 349,8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ экв}^{-1}$; $\lambda_{\infty}^{OH^-} = 198,3 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ экв}^{-1}$). Это, по-видимому, объясняется тем,

что протон может переноситься от молекулы к молекуле воды по так называемому «эстафетному» механизму:



В результате такого перескока протон проходит $0,86 \text{ \AA}$, что отвечает перемещению катиона гидроксония на $3,1 \text{ \AA}$, или перенос гидроксила в электрическом поле к аноду:



при котором перескок протона вправо имеет следствием перемещение гидроксила влево. При этом гидроксил, принимающий протон, превращается в молекулу воды, а вместо него возникает новый анион, находящийся к аноду ближе, чем тот, который исчезает вследствие присоединения протона. Естественно, что при таком механизме проводимости подвижность ионов водорода и гидроксила значительно больше, чем ионов, которые просто движутся в электрическом поле.

Лекция 7 Электродные равновесия

7.1 Классификация электродов в электрохимии: электроды первого рода, второго рода, газовые электроды, редокси-электроды

7.2 Стекланный электрод, электроды сравнения, электрометрическое измерение рН среды

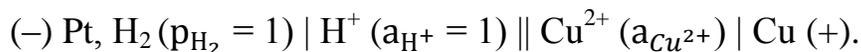
7.3. Классификация и характеристика электрохимических цепей

7.1 Классификация электродов в электрохимии: электроды первого рода, второго рода, газовые электроды, редокси-электроды

Электроды I рода это металлы или неметаллы, погруженные в растворы своих хорошо растворимых солей (обратимы по отношению к катиону или аниону), например:



Для определения электродного потенциала составляют гальваническую цепь, где левый электрод – стандартный водородный, правый – например, медный:



Определяют электродный потенциал по формуле:

$$E = E^{\circ} + 2,303 \frac{RT}{zF} \cdot \lg \left(\frac{a_{Cu^{2+}}^{\frac{1}{2}}}{a_{H^{+}}} \right), \quad (7.1)$$

где a – активности ионов,

E° – стандартная ЭДС,

z – число электронов, участвующих в процессе,

F – постоянная Фарадея.

В электродах первого рода восстановленной формой является металл, а окисленной – ион металла.

$$\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^{\circ} + \frac{b}{2} \lg a_{Cu^{2+}}, \quad (7.2)$$

где $b = 2,303 (RT/F)$.

В общем случае для электродов, обратимых относительно катиона:

$$\varphi_{Me/Me^{z+}} = \varphi_{Me/Me^{z+}}^{\circ} + \frac{b}{z} \lg a_{Me^{z+}}. \quad (7.3)$$

Для неметаллических электродов, обратимых относительно аниона:

$$\varphi_{A/A^{z-}} = \varphi_{A/A^{z-}}^{\circ} + \frac{b}{z} \lg a_{A^{z-}}. \quad (7.4)$$

К электродам первого рода также относятся *амальгамные электроды*, например, $Hg, Cd | CdSO_4$ (используемые в элементе Вестона). Восстановленная форма амальгама – раствор металла в ртути, окисленная форма – Cd^{2+} .

Электродная реакция



$$\varphi_{ам} = \varphi_{ам}^{\circ} + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}}. \quad (7.5)$$

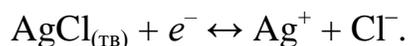
Электроды первого рода используют, как правило, в качестве *индикаторных электродов*. Индикаторные электроды позволяют определять активность ионов металлов путем измерения их потенциалов.

Электроды второго рода – металлы, покрытые слоем его труднорастворимой соли, погруженные в раствор хорошо растворимой соли с

тем же анионом. Как правило, используются, как электроды сравнения. Примером электрода второго рода служит хлорсеребряный электрод:



Электродная реакция:



Скачок потенциала хлорсеребряного электрода:

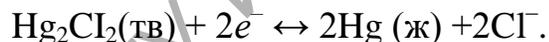
$$\varphi_{\text{ХСЭ}} = \varphi_{\text{ХСЭ}}^0 - b \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (7.6)$$

(обратим относительно аниона)

Другим наиболее часто используемым электродом второго рода является *каломельный электрод*, в котором паста из ртути и каломели Hg_2Cl_2 помещена в раствор хлорида калия определенной концентрации.



Электродный процесс:



Электродный потенциал рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{\text{КЭ}} = \varphi_{\text{КЭ}}^0 - \frac{b}{2} \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (7.7)$$

Электродные потенциалы электродов второго рода относительно водородного электрода определены, легко воспроизводимы и устойчивы. Поэтому они применяются в качестве электродов сравнения, т. к. стандартный водородный электрод неудобен в применении.

Газовые электроды – водородный, кислородный. Металлом служит платина, которая является адсорбентом газа и катализатором электродной реакции.

Электродные потенциалы газовых электродов зависят от активности потенциалопределяющих ионов в растворе и давления газа.



В качестве нормального (стандартного) водородного электрода (для которого электродный потенциал считается равным нулю) принимается водородный электрод, работающий при активности ионов водорода в растворе

$a_{H^+} = 1$ моль/л и при давлении водорода в газовой фазе, равном 1 атм, причем водородный электрод и сочетаемый с ним другой электрод находятся при одинаковой температуре. Водородный электрод является основным электродом сравнения.

В водородном электроде протекает реакция:



Если $P \neq 1$, $a_{H^+} \neq 1$, водородный электрод не является стандартным, потенциал его не равен нулю и рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{ВЭ} = b \left(lga_{H^+} - \frac{1}{2} lgp_{H_2} \right), \quad (7.8)$$

если $p_{H_2} = 1$ атм,

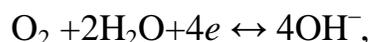
$$\varphi_{ВЭ} = b \cdot lga_{H^+} = -b pH = 0,059 lga_{H^+} = -0,059pH. \quad (7.9)$$

Следовательно, электродный потенциал такого электрода зависит от концентрации ионов водорода в растворе, от давления водорода в газовой фазе и от температуры. При постоянном давлении $P_{H_2} = 1$ атм

$$\varphi_{ВЭ} = \varphi_{ВЭ}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \quad (7.10)$$

Кислородный электрод $Pt, O_2 | OH^-$.

Электродная реакция:

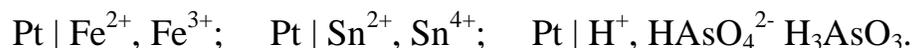


$$\varphi_{кисл.Э} = \varphi_{кисл.Э}^0 + b pOH^- = 0,401 + 0,0592 \cdot pOH, \quad (7.11)$$

при $P_{O_2} = 1$ атм и $t = 25$ °С.

Окислительно-восстановительные или редокси-электроды.

Это инертные электроды, помещенные в окислительно-восстановительную среду.



Материал электродов платина, золото, Na – силикатные стекла с оксидами железа, графит. Электроды выполняют роль проводника электрического тока, окислительно-восстановительный процесс протекает в растворе.

Общий случай уравнения Нернста для расчета электродных потенциалов:

$$\varphi_{Ox,Red} = \varphi_{Ox,Red}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (7.12)$$

Для электродного процесса $Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$ (потенциалопределяющие ионы – Fe^{3+} и Fe^{2+}) расчет проводится по формуле:

$$\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + b \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \quad (7.13)$$

Кроме активностей окисленной и восстановленной форм соединений на величину Red-Ox потенциала систем, содержащих кислород влияет активность ионов H^+ , так как восстановление таких систем идет с их участием.

7.2 Стекланный электрод, электроды сравнения, электрометрическое измерение pH среды

К числу наиболее распространенных приложений прямой потенциометрии, основанной на уравнении Нернста, относятся задачи по определению pH раствора. Основным индикаторным электродом при этом является стекланный электрод с водородной функцией. В качестве электрода сравнения применяется хлорсеребряный электрод.

Главная часть стеклнного электрода – стекланный шарик из специального сорта стекла с повышенной проводимостью. Внутри шарика содержится 0,1н раствор HCl и хлорсеребряный электрод миниатюрных размеров. Он служит токоотводом и проводит электроны обратимо во внутренний раствор и из него. Электродный процесс связан с ионным обменом и протекает без участия электронов (рис. 7.1).

Электрохимическая схема стеклнного электрода:

Внешний раствор | стеклнная | внутренний раствор HCl | внутренний электрод,

pH_x

| мембрана |

0,1н р-р, pH₁

|

Ag, AgCl

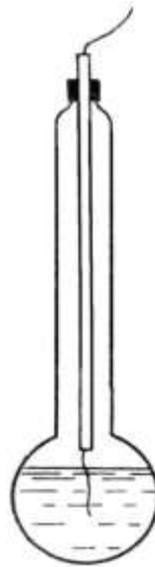


Рис. 7.1 – Схема стеклянного электрода

Двойной электрический слой возникает за счет ионообменного процесса стеклянной мембраны и раствора:



Различное энергетическое состояние ионов H^+ и Na^+ в растворе и стекле приводит к тому, что ионы H^+ так распределяются между ними, что между поверхностями (внешней и внутренней) мембраны возникает разность потенциалов. Так как $pH_1 = \text{const}$, то потенциал стеклянного электрода зависит только от pH_x внешнего раствора.

$$\varphi_{ст.эл.} = \varphi_{ст.эл.}^0 + b \lg a_{H^+}, \quad \text{или} \quad (7.14)$$

$$\varphi_{ст.эл.} = \varphi_{ст.эл.}^0 - b pH. \quad (7.15)$$

Основным электродом сравнения, как говорилось выше, является водородный электрод. Однако водородный электрод обладает рядом недостатков – он очень чувствителен к “ядам”, отравляющим поверхность платины, к изменению давления. Поэтому в качестве электродов сравнения в практике часто используют другие, менее капризные в работе, электроды сравнения, для которых электродный потенциал хорошо воспроизводим и точно измерен. Измерив потенциал, по отношению к такому электроду, легко рассчитать электродный потенциал исследуемого электрода.

Обычно в качестве электродов сравнения используют каломельный и хлорсеребряный электроды. Потенциалы этих электродов определяются активностью ионов хлора (рисунок 7.2).

Таблица 7.1 – Потенциалы каломельного и хлорсеребряного электродов при температуре 25 °С

Концентрация KCl, н	Электродный потенциал, В	
	Каломельный	Хлорсеребряный
0,1	+0,3358	+0,290
1,0	+0,2810	+0,238
насыщенный ($\approx 3,5$)	+0,2420	+0,201

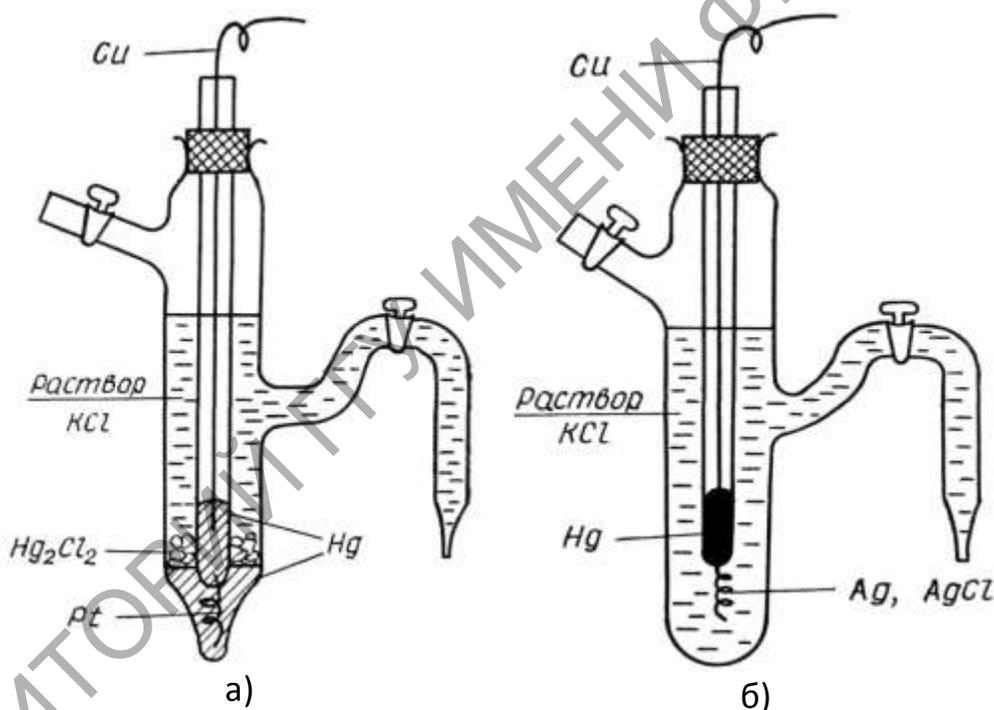


Рис. 7.2 – Схема строения:

а) каломельного электрода;

б) хлорсеребряного электрода

Если соединить стеклянный электрод с электродом сравнения (хлорсеребряный, каломельный), то получится гальванический элемент:



ЭДС которого линейно зависит от pH раствора:

$$E = E_0 + \frac{2,303RT}{F} \cdot pH . \quad (7.16)$$

Прежде чем использовать для измерения рН неизвестного раствора, стеклянный электрод калибруют по буферным растворам с известными значениями рН. Достоинствами стеклянного электрода является быстрое установление потенциала, возможность работы в широком интервале значений рН (от 1 до 11) и то, что он не подвержен действию окислителей, восстановителей и веществ, отравляющих поверхность платины в водородном электроде.

Возникновение мембранной разности потенциалов можно использовать для измерения активности (концентрации) ионов. Гальванические элементы такого типа используются, например, при измерении активности ионов водорода, рН и ЭДС со стеклянным электродом.

7.3 Классификация и характеристика электрохимических цепей

Гальваническим элементом называется любое устройство, дающее возможность получать электрический ток за счет проведения той или иной химической реакции. Наибольшая разность потенциалов данного элемента называется его электродвижущей силой и обозначается сокращенно ЭДС. *Гальванической цепью* называют последовательную совокупность всех скачков потенциала на различных поверхностях раздела, отвечающих данному гальваническому элементу.

Электрохимические или гальванические цепи подразделяются по двум признакам:

1) по характеру суммарного процесса, лежащего в основе действия цепи. Это может быть или химическая реакция, или процесс выравнивания концентраций двух растворов одного и того же электролита. По данному признаку выделяют:

- а) химические;
- б) концентрационные.

2) по наличию или отсутствию жидкостного соединения между двумя растворами гальванического элемента. Если соединение отсутствует, то это цепь без переноса, при наличии соединения – цепь с переносом.

Обычно принято записывать цепи так, чтобы отрицательный электрод располагался слева, а положительный – справа.

Простые цепи.

Нормальный элемент Вестона (стандартный эталон ЭДС). Это пример электрохимической цепи без переноса, содержит один раствор электролита.

Нормальными называются такие гальванические элементы, которые могут служить эталоном для измерения электродвижущих сил. Эти элементы должны отвечать следующим основным требованиям: строгой воспроизводимости, минимальному температурному коэффициенту. Опыт показал, что элемент Вестона лучше, чем другие гальванические элементы отвечает этим условиям. В элементе Вестона электродами являются металлическая ртуть и амальгама кадмия, электролитом – раствор, насыщенный по отношению к сульфатам обоих металлов (рис. 7.3).

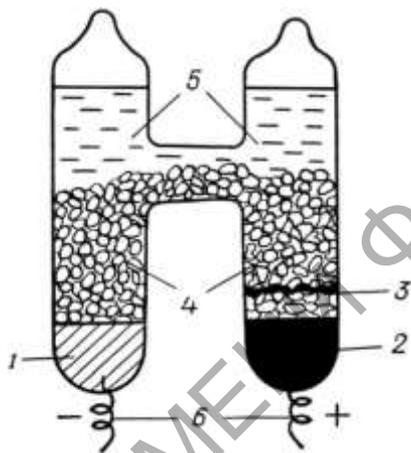


Рис. 7.3 – Стандартный (нормальный) элемент Вестона:

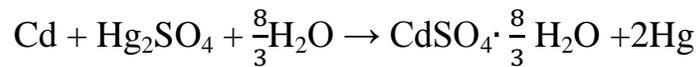
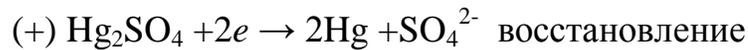
1 – амальгама кадмия; 2 – ртуть; 3 – паста из твердой соли сернистой закиси ртути; 4 – кристаллы $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$; 5 – насыщенный раствор CdSO_4 ; 6 – платиновые токоподводы

Электрохимическая схема элемента Вестона имеет следующий вид:



Насыщенный раствор сульфата кадмия, находится в равновесии с кристаллогидратом $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$. Левый электрод – амальгамный электрод первого рода, правый – электрод второго рода.

Процессы на электродах



(суммарная токообразующая реакция)

ЭДС элемента Вестона точно измерена и при 20°C равна 1,0183В. Зависимость ЭДС элемента Вестона от температуры выражается уравнением:

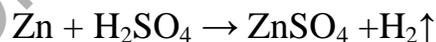
$$E_w = 1,0183 - 4,0 \cdot 10^{-5}(T - 293). \quad (7.17)$$

Элемент Вестона обладает ЭДС не меняющейся в течение ряда лет, является международным эталоном ЭДС

Другим примером простой гальванической цепи без переноса является *Элемент Вольта*. Оба металлических электрода помещены в один раствор электролита (H₂SO₄):



Электродные процессы:



(суммарная токообразующая реакция).

Сложные цепи.

Сложные химические цепи – это цепи с переносом. К ним относится элемент Якоби-Даниэля (рис. 7.4).

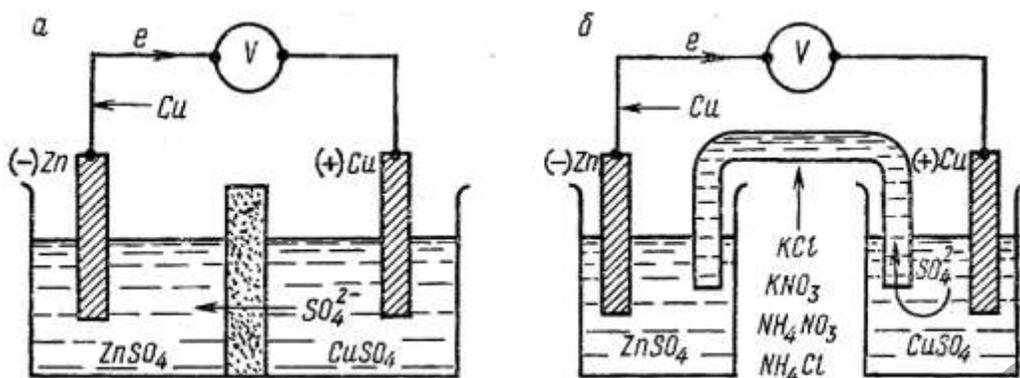
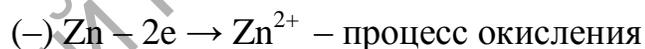
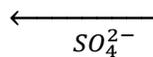
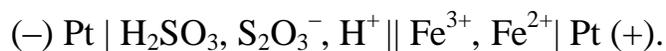


Рис 7.4 Схема медно-цинкового гальванического элемента:
 а) с пористой диафрагмой; б) с соляным мостиком.

В основе гальванической цепи Якоби-Даниэля лежит ОВР, проводимая так, что на одном из электродов (отрицательном) происходит окисление (растворение Zn), а на другом (положительном) – восстановление (выделение меди):



Разновидностью сложных химических цепей являются окислительно-восстановительные или редокси-цепи. Значение ЭДС Red-Ox цепи служит мерой глубины протекания окислительно-восстановительного процесса. В качестве примера можно привести цепь, имеющую геохимическое значение:



Концентрационные цепи.

Известны гальванические элементы, в которых электрическая энергия образуется не за счет окислительно-восстановительной реакции, а за счет различной концентрации (активности) веществ электродов или растворов, в которые опущены электроды из одного и того же металла. Такие гальванические элементы называются концентрационными. В качестве примера

можно назвать цепь, составленную из двух цинковых электродов, погруженных в раствор сульфата цинка различной концентрации (активности).

ЭДС концентрационной цепи возникает вследствие различной активности ионов растворов электролитов. Это электрохимические цепи с переносом. Электрохимические процессы, протекающие при его работе, сопровождаются переносом ионов от более концентрированного к более разбавленному раствору.

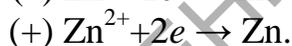
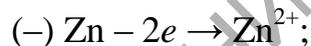
В процессе работы гальванической цепи активность a_2 постоянно уменьшается, активность a_1 увеличивается. Концентрационная цепь работает до тех пор, пока сравниваются активности у анода и катода.

Схема концентрационной цепи имеет вид:



причем активность ионов $a_1 < a_2$.

Электродные процессы:



ЭДС концентрационной цепи определяется через разность электродных потенциалов по уравнению:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = \left(\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{b}{2} \lg a_2 \right) - \left(\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{b}{2} \lg a_1 \right) = \frac{b}{2} \lg \frac{a_2}{a_1} \quad (7.18)$$

В природе между различными участками рудного тела возникает разность потенциалов (типичные природные проводники – самородные металлы Cu, Ag, Au, Pt; сульфиды, оксиды – эти минералы относятся к полупроводникам). Это приводит к возникновению локальных гальванических элементов, работа которых сопровождается растворением определенных компонентов рудного тела и осаждением других.

Лекция 8. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ

8.1 Поверхностно активные (ПАВ) и инактивные вещества, уравнение Гиббса, анализ, применение

8.2 Правило Траубе-Дюкло

8.3 Уравнение Шишковского, применение

8.1 Поверхностно активные (ПАВ) и инактивные вещества, уравнение Гиббса, анализ, применение

Адсорбция – процесс самопроизвольный, сопровождающийся уменьшением свободной поверхностной энергии за счет уменьшения поверхностного натяжения. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, а поглощаемое вещество – адсорбтивом. Обозначается греческой буквой Γ . Размерность адсорбции Γ – моль/см², моль/г.

Один из простейших случаев адсорбции – это адсорбция на границе раздела жидкость – газ. Растворенные вещества по их влиянию на величину поверхностного натяжения можно разделить на *поверхностно-инактивные* и *поверхностно-активные* (ПАВ). Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются *поверхностно-инактивными*. В гетерогенной системе водный раствор – воздух *поверхностно-инактивными* являются все неорганические электролиты: кислоты, щелочи, соли. Вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются *поверхностно-активными*. Их влияние на поверхностное натяжение воды может быть очень значительно (рис. 8.1).

ПАВ являются органические соединения, молекулы которых одновременно содержат полярную группу (–ОН, –СООН, –NH₂...) и неполярную углеводородную цепь. Поэтому такие молекулы называются *дифильными*, т. е., обладающими двойным сродством одновременно и с полярной, и неполярной фазой. Примером ПАВ в водных растворах могут служить многие органические соединения: жирные кислоты с достаточно длинным углеводородным радикалом, соли этих кислот, сульфокислоты и их соли, аминокислоты,



Рис. 8.1 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водных растворов $\sigma = f(C)$.

высокомолекулярные спирты, амины. Дифильные молекулы, попадая в воду, стремятся выйти на поверхность раздела фаз, ориентируясь полярными группами в воду, неполярные углеводородные радикалы выталкиваются в воздух, так как сродство их с газообразной фазой больше, чем с водой (рис. 8.2). Интенсивность межмолекулярных сил в газе невелика, и поэтому газ или пар условно можно считать неполярной фазой.

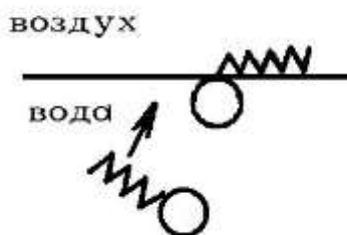


Рис. 8.2 – Выход молекулы дифильного вещества на поверхность раздела фаз

Концентрируясь на поверхности раздела фаз ПАВ уменьшают σ растворов, т. к. $\sigma_{\text{ПАВ}} < \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$. Например, $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^{20} = 72,75 \text{ эрг/см}^2$, $\sigma_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}}^{20} = 24,6 \text{ эрг/см}^2$. Таким образом, самопроизвольное понижение поверхностного натяжения водных растворов ПАВ – следствие их концентрирования на поверхности раздела фаз, то есть адсорбция.

Адсорбционное уравнение Гиббса было предложено Гиббсом в 1878 г. и имеет следующий вид:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (\text{моль/см}^2), \quad (8.1)$$

где C – концентрация ПАВ (моль/л),

R – универсальная газовая постоянная; $8,32 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{K}$,

T – абсолютная температура, К,

$\frac{d\sigma}{dc}$ – поверхностная активность вещества (названа по предложению Ребиндера).

Для растворов ПАВ производная $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, $G > 0$, $\Gamma > 0$ (положительная адсорбция). Для растворов поверхностно-инактивированных веществ $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, $G < 0$, $\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция).

Зависимость адсорбции от концентрации ПАВ представлена на рисунке 8.3.

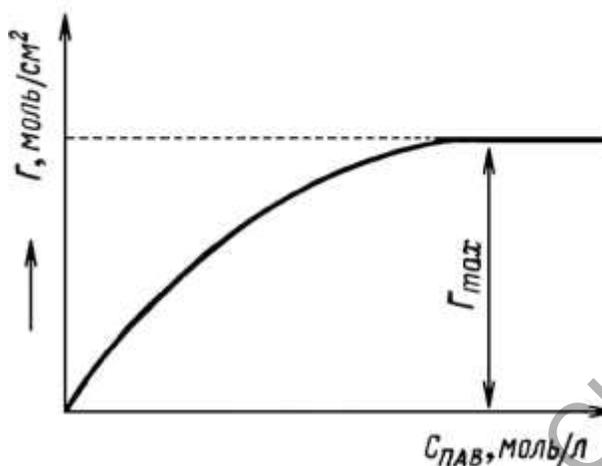


Рис. 8.3 – Изотерма адсорбции Гиббса $\Gamma = f(C_{\text{ПАВ}})$

Практически для построения изотермы адсорбции изучают зависимость $\sigma = f(c)$ и строят изотерму поверхностного натяжения (рис. 8.4).

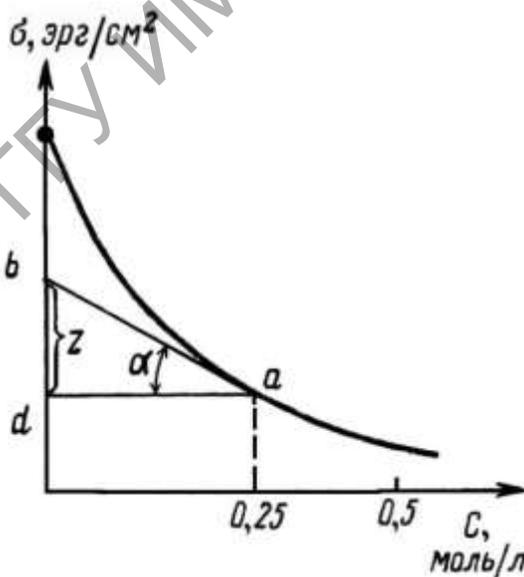


Рис. 8.4 – Изотерма поверхностного натяжения: $\sigma = f(C_{\text{ПАВ}})$

Из рисунка 8.4 видно, что:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{d\sigma}{dc}, \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{bd}{ad} = \frac{z}{c}, \quad -\frac{d\sigma}{dc} = \frac{z}{c}. \quad (8.2)$$

Уравнение Гиббса связывает изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ и адсорбции $\Gamma = f(c)$:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{z}{RT}. \quad (8.3)$$

Графический метод построения изотермы адсорбции Гиббса по изотерме поверхностного натяжения дан в лабораторной работе.

При малых концентрациях ПАВ в растворе $dC \approx \Delta C \approx C$ и уравнение Гиббса имеет вид:

$$\Gamma = -\frac{\Delta\sigma}{RT}, \quad (8.4)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$ – поверхностное или двумерное давление.

После определения величины предельной адсорбции Γ_∞ графическим способом можно рассчитать площадь, приходящуюся на 1 молекулу ПАВ в поверхностном слое S_0 и толщину адсорбционного слоя l_∞ по формулам:

$$S_0 = \frac{1\text{см}^2}{\Gamma_\infty \cdot N_0}. \quad (8.5)$$

$$l_\infty = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{\rho}, \quad (8.6)$$

где N_0 – число Авогадро;
 M – молярная масса ПАВ;
 ρ – плотность ПАВ.

8.2 Правило Траубе-Дюкло

Как уже отмечалось, поверхностно-активные молекулы, способные адсорбироваться на поверхности раздела раствор-газ, должны быть дифильными, т. е. иметь полярную и неполярную части.

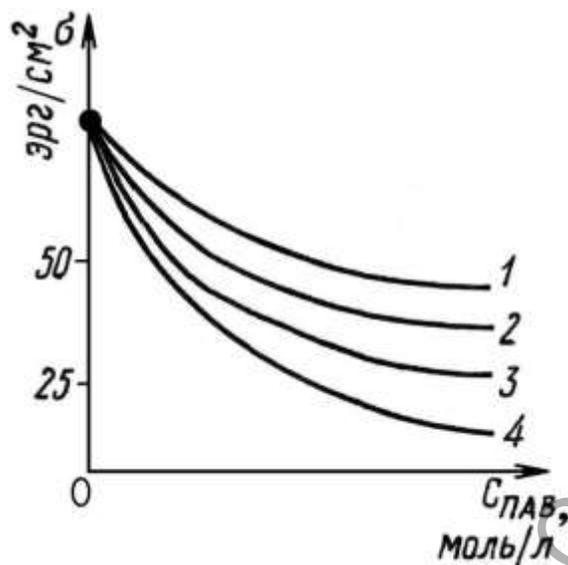


Рис. 8.5 – Правило Траубе-Дюкло:

1 – уксусная кислота, 2 – пропионовая кислота, 3 – масляная кислота, 4 – валериановая кислота

Э. Дюкло, а затем И. Траубе, изучая поверхностное натяжение водных растворов гомологического ряда предельных жирных кислот, установили, что поверхностная активность ($-\frac{d\sigma}{dc}$) этих веществ на границе раствор-воздух тем больше, чем больше длина углеводородного радикала, причем в среднем она увеличивается в 3–3,5 раза на каждую группу $-CH_2-$. Эта важная закономерность получила название *правила Траубе-Дюкло*: **в гомологическом ряду нормальных жирных одноосновных кислот поверхностная активность их ($-\frac{d\sigma}{dc}$) по отношению к воде резко возрастает в 3–3,5 раза на каждую группу $-CH_2-$ при равной молярной концентрации.**

Другая формулировка правила Траубе-Дюкло: «Когда длина цепи жирной кислоты возрастает в арифметической прогрессии, поверхностная активность увеличивается в геометрической прогрессии». Правило Траубе-Дюкло хорошо иллюстрируется рисунком 8.5.

Как видно из рисунка 8.5, чем выше стоит вещество в гомологическом ряду, тем сильнее оно понижает поверхностное натяжение воды при данной концентрации.

Причина зависимости, установленной правилом Траубе-Дюкло, заключается в том, что с увеличением длины радикала уменьшается растворимость жирной кислоты и увеличивается стремление ее молекул перейти из объема в поверхностный слой. Установлено, что правило Траубе-Дюкло соблюдается не только для жирных кислот, но и для других гомологических рядов – спиртов, аминов и т. д.

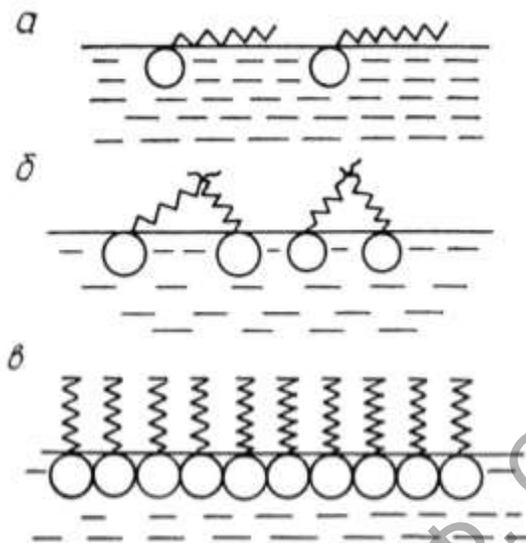


Рисунок 8.6 – Расположение адсорбированных молекул на границе раздела фаз:

а – при малых концентрациях; б – при средних концентрациях; в – в насыщенном слое при максимально возможной адсорбции («частокол Ленгмюра»)

Правило Траубе-Дюкло справедливо:

– только при малых концентрациях, когда значение $-\frac{d\sigma}{dc}$ – максимально;

– для температур, близких к комнатной. При более высоких температурах множитель 3–3,5 уменьшается и стремится к единице. Увеличение температуры способствует десорбции молекул и поэтому поверхностная активность их уменьшается (различие между поверхностной активностью гомологов сглаживается);

– только для водных растворов ПАВ.

Американский физико-химик Ленгмюр установил, что правило Траубе справедливо лишь для малых концентраций ПАВ в растворе при свободном расположении адсорбированных молекул на поверхности (рис. 8.6).

8.3 Уравнение Шишковского, применение

В 1909 г. Б.А. Шишковский (Киев) опытным путем вывел зависимость поверхностного натяжения от концентрации жирных кислот в водных растворах:

$$\sigma = \sigma_0 - blg(1 + ac), \quad (8.7)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды,
 σ – поверхностное натяжение растворов кислот,
 c – концентрация, моль /л,
 a и b – эмпирические константы.

Уравнение Шишковского положено Лангмюром в основу его обобщающих работ по адсорбции дифильных молекул на границе раздела вода–воздух. Константа a в уравнении характеризует поверхностную активность данного вещества, и для разбавленных растворов двух соседних членов гомологического ряда (например, пропионовой $C_3H_6O_2$ и масляной $C_4H_8O_2$ кислот) отношение:

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{G_{n+1}}{G_n} \approx 3,5, \quad (8.8)$$

что находится в соответствии с правилом Траубе-Дюкло. Константа b для членов одного гомологического ряда имеет одно и то же значение:

$$b = \Gamma_{\infty} \cdot RT, \quad (8.9)$$

где Γ_{∞} – максимально возможная адсорбция ПАВ, моль/см .

Общей для всех жирных кислот является полярная группа –COOH, поэтому естественно предположить, что Γ_{∞} определяется именно размерами полярной группы и что адсорбционный слой мономолекулярен. Отсюда можно вычислить и площадь, приходящуюся на одну полярную группу в адсорбционном слое:

$$S_0 = \frac{S}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}. \quad (8.10)$$

при $S = 1 \text{ см}^2$:

$$S_0 = \frac{1 \text{ см}^2}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}, \quad (8.11)$$

где N_A – число Авогадро.

Значение S_0 для жирных кислот составляет около 20 \AA^2 .

Таким образом, уравнение Шишковского может быть использовано для проверки возможности применения правила Траубе-Дюкло к отдельным представителям гомологических рядов органических веществ.

Лекция 9. Адсорбция из растворов на твёрдых поверхностях

9.1 Адсорбция на твёрдых поверхностях, физическая и химическая адсорбция, их особенности

9.2 Теория молекулярной адсорбции, уравнение Ленгмюра, анализ, применение

9.3 Уравнение Фрейндлиха, графическое определение констант адсорбции

9.1 Адсорбция на твердых поверхностях, физическая и химическая адсорбция, их особенности

Адсорбция на твердой поверхности во многом аналогична адсорбции на поверхности жидкости. Однако есть и своя специфика. При адсорбции на поверхности жидкости адсорбированное вещество обычно извлекается из самой жидкой фазы. Адсорбция компонента на твердой поверхности чаще происходит из внешней среды – жидкой или газообразной. При этом ПАВ понижает поверхностное натяжение твердого тела.

Согласно современным представлениям на твердой поверхности адсорбента находятся активные центры (различные микровыступы, впадины, трещины, ребра, углы кристаллов, др. дефекты). О наличии активных центров свидетельствуют факты уменьшения теплоты адсорбции, отравления катализаторов, другие факты.

Адсорбция газа на твердой поверхности является простейшим случаем адсорбционного процесса, так как система состоит всего из двух компонентов. Опыт показывает, что при прочих равных условиях для твердого адсорбента и адсорбируемого газа количество адсорбируемого вещества будет возрастать по мере увеличения адсорбирующей поверхности. Следовательно, чтобы достигнуть большего адсорбционного эффекта, необходимо иметь как можно большую поверхность поглотителя. Способность адсорбента к поглощению газов определяется не только его пористостью, но физическим состоянием; например, адсорбенты в аморфной форме лучше адсорбируют газы, чем в кристаллической.

Как показали исследования, время пребывания молекул газа на поверхности твердого адсорбента очень мало: они удерживаются на адсорбенте всего сотые и тысячные доли секунды и, десорбируясь, замещаются на новые частицы. В конечном итоге устанавливается динамическое равновесие между свободными и десорбированными молекулами. Скорость достижения сорбционного равновесия для разных газов неодинакова: при адсорбции CO_2 на угле равновесие наступает через 20 сек, при адсорбции O_2 – через 2,5 часа, при адсорбции N_2 – через 20 часов и т. д. Скорость адсорбции имеет важное значение для практического использования различных адсорбентов.

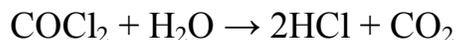
Для объяснения явлений адсорбции существуют различные теории. Различают физическую и химическую адсорбцию веществ на твердой поверхности:

1) Физическая адсорбция обусловлена межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса между молекулами адсорбента и адсорбтива, причем природа адсорбционных сил чисто физическая. Она обратима (процессы адсорбции и десорбции), малоспецифична. Например, адсорбция на угле из газообразной фазы – Br_2 , Cl_2 , NH_3 , CO_2 и др. Физическая адсорбция – экзотермический процесс, для нее характерны низкие теплоты адсорбции, ΔH_a . Адсорбция велика при любой температуре, так как она мало зависит от температуры и определяется в основном скоростью диффузии молекул адсорбтива к поверхности твердого адсорбента.

2) Химическая адсорбция (хемосорбция), при которой адсорбционные силы имеют химическую (валентную) природу. Для хемосорбции теплота адсорбции значительно выше, величина ΔH_a имеет порядок теплот химических реакций ($\Delta H_a \approx -200$ ккал/моль). При хемосорбции адсорбтив прочно связан с адсорбентом. Предполагают, что она сопровождается образованием новых поверхностных химических соединений, причем хемосорбция необратима. При повышении температуры скорость хемосорбции резко возрастает, как в случае обычной химической реакции.

Экспериментально установлено, что на одном и том же адсорбенте при равных условиях лучше адсорбируются газы, которые легче сжижаются, т. е. температура кипения которых выше. Установлено, что на активированном угле из смеси «воздух + хлор Cl_2 » преимущественно адсорбируется последний. На различии в адсорбционной способности газов основан принцип работы противогаса (Зелинский). Например, в широко используемом противогазе при химической защите, проходящей через коробку воздух, должен очень быстро очищаться от примесей отравляющих веществ. Это возможно лишь при высоких скоростях адсорбционных процессов.

Активированный уголь в противогазе играет роль не только адсорбента целого ряда отравляющих веществ, но и катализатора реакции разложения многих из них. В качестве примера можно указать на каталитический гидролиз фосгена



или хлорпикрина



Как указывалось выше, характер адсорбции зависит не только от природы поглотителя, но и от природы поглощаемого газа.

О величине адсорбции в системе «твердое вещество – жидкость» часто судят по количеству адсорбтива, приходящегося на единицу массы адсорбента (так как поверхность твердых адсорбентов не всегда известна). Величина адсорбции зависит от C , p , T , от природы адсорбента и адсорбтива и рассчитывается по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{моль/л}), \quad (9.1)$$

где C_0 и C – начальная и равновесная концентрации адсорбтива,
 V – объем раствора, из которого происходит адсорбция,
 m – масса адсорбента, г.

Различия в адсорбционной способности газов использовано Н.Д. Зелинским при создании противогаса. Этим же обусловлена адсорбция на твердой поверхности из воздуха водяных паров, что создает благоприятные условия для развития коррозионных процессов.

9.2 Теория молекулярной адсорбции, уравнение Ленгмюра, анализ, применение

Существует несколько теорий физической адсорбции. Одной из важнейших является теория мономолекулярной адсорбции И. Ленгмюра (1915). Она основана на следующих основных допущениях:

- на поверхности твердого адсорбента существуют относительно равномерно распределенные активные центры. Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а лишь на активных центрах (углубления, выступы, дефекты поверхности);

- адсорбционные силы облают малым радиусом, поэтому каждый активный центр адсорбирует лишь одну молекулу адсорбтива, и на адсорбенте образуется мономолекулярный слой адсорбтива;

- первый слой адсорбированных молекул полностью экранирует поверхность адсорбента;

- в системе твердое–газ существует динамическое равновесие адсорбция ↔ десорбция. Адсорбированные молекулы газа не сидят прочно на поверхности твердого адсорбента, они непрерывно обмениваются с молекулами в газовой фазе;

- взаимодействие между адсорбированными молекулами вещества отсутствует.

На основе этих допущений было предложено уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{aP}{1+aP}, \quad (9.2)$$

где p – давление газа,

$a = k_a/k_d$ – константа адсорбционного равновесия,

k_a – константа адсорбции при данной температуре,

k_d – константа десорбции при данной температуре.

Величина a , имеющая размерность давления, равна давлению, при котором $\Gamma = \frac{1}{2}\Gamma_{\infty}$.

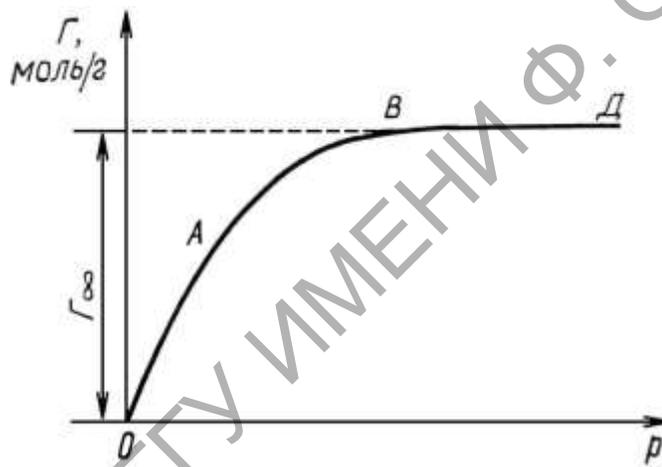


Рис. 9.1 – Изотерма адсорбции Ленгмюра

Из рисунка 9.1 видно, что

- если p мало или $p \rightarrow 0$, $\Gamma = \Gamma_{\infty} P/a$ (участок изотермы A);
- если p велико $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ (прямолинейный участок изотермы, параллельный оси абсцисс).

Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра может быть представлена так:

$$\Gamma = \frac{K_1 K_2 p}{1+K_1 p}, \quad (9.3)$$

где K_1 – адсорбция при определенных условиях,

$K_2 = \Gamma_{\infty} (\Gamma_{max})$ – предельная или максимальная адсорбция.

Преобразование последнего уравнения позволяет определить константы K_1 и K_2 и оценить их физический смысл.

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1+K_1p}{K_1K_2p} ; \quad \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{K_1K_2p} + \frac{1}{K_2} \quad \text{или} \quad \frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{K_1K_2} + \frac{p}{K_2}. \quad (9.4)$$

Уравнение изотермы адсорбции, полученное Ленгмюром для газов, оказалось более общим и справедливым для адсорбции на границе раствор – твердое тело, жидкость (1) – жидкость (2).

Полимолекулярная адсорбция газов на твердой поверхности.

Часто процесс адсорбции не заканчивается образованием лишь одного слоя молекул адсорбата на поверхности адсорбента – происходит образование второго адсорбционного слоя, третьего и т. д. Такой процесс называют полимолекулярной адсорбцией. С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер создали теорию полимолекулярной адсорбции (*теорию БЭТ*). Авторы теории на основе уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра получили приближенное уравнение полимолекулярной адсорбции, которое широко применяется для определения удельной поверхности адсорбентов и их теплоты адсорбции:

$$S_{\text{уд}} = S_0 N_A \cdot \Gamma_{\infty}, \quad (9.5)$$

где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата.

9.3 Уравнение Фрейндлиха, графическое определение констант адсорбции

Адсорбция газов и жидкостей на поверхности твердого тела описывается также уравнением Фрейндлиха, которое имеет следующий вид:

$$\Gamma = \beta \cdot p^{1/n}, \quad \Gamma = \beta \cdot c^{1/n}, \quad (9.5)$$

где p – равновесное давление,
 c – равновесная концентрация,
 β и $1/n$ – константы.

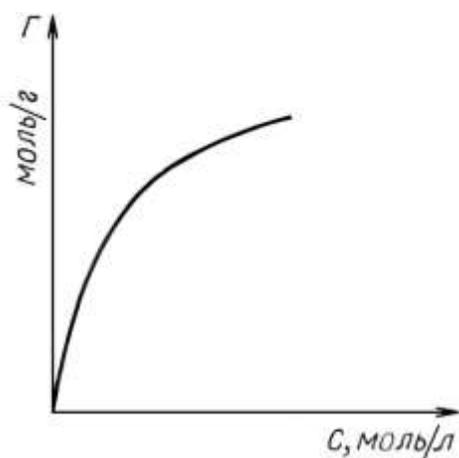


Рис. 9.2 Изотерма адсорбции Фрейндлиха

На изотерме Фрейндлиха (рис. 9.2) нет зоны насыщения. Уравнение применимо только для малых и средних концентраций, в области высоких концентраций и давлений оно не применимо.

Для адсорбции из растворов уравнение Фрейндлиха как правило имеет такой вид:

$$\Gamma = \frac{x}{m} = \beta \cdot C^{1/n}, \quad (9.6)$$

где C – равновесная концентрация, моль/л.

В последнем уравнении константа β обычно колеблется в широких пределах. Физический смысл константы становится ясен, когда примем $C = 1$ моль/л. Тогда константа β представляет величину адсорбции при равновесной концентрации адсорбтива, равной 1 моль/л. Показатель $1/n$ – правильная дробь, характеризует степень приближения изотермы к прямой. С повышением температуры величина коэффициента β должна падать, а $1/n$ – возрастать.

Константы уравнения Фрейндлиха легко находятся графическим способом после его логарифмирования:

$$\lg \Gamma = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg C. \quad (9.7)$$

На графике, представленном на рисунок 9.3, построенном в координатах $\lg \Gamma = f(\lg C)$, отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\lg \beta$, а тангенс угла наклона α прямой к оси абсцисс равен $1/n$.

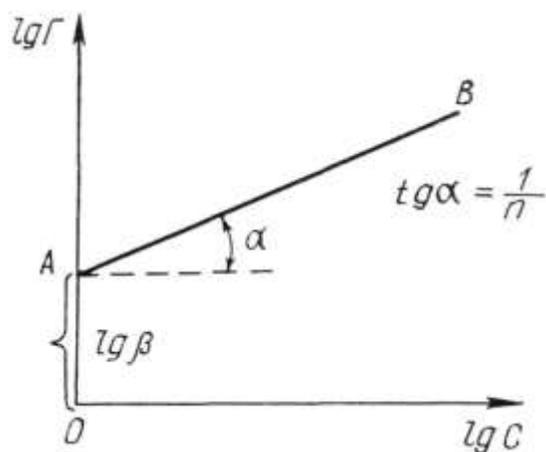


Рис. 9.3 – Логарифмическая форма изотермы адсорбции Фрейндлиха

Уравнение Фрейндлиха является эмпирическим уравнением. Кроме того это уравнение, представляющее собой уравнение параболы, не может дать прямолинейного нарастания адсорбции от равновесной концентрации, а также предельного значения адсорбции, не зависящего от концентрации. Очевидно, что прямолинейный участок (с малыми c и p) может быть получен с помощью уравнения Фрейндлиха если $1/n$ принять равным 1. Точно также прямолинейный участок, отвечающий высоким давлениям или концентрациям, может быть получен, если принять $1/n = 0$. Таким образом, коэффициент $1/n$ по существу должен являться сам функцией p или c . Поскольку коэффициент $1/n$ принимается как const, считают, что он изменяется в пределах 0,2–1 для адсорбции из газовой среды и 0,1–0,5 для адсорбции из растворов.

Опытные данные показывают, что в области малых и средних концентраций и давлений уравнение Фрейндлиха иногда применять удобнее, чем уравнение Ленгмюра. Поэтому его часто используют для практических целей.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2 Практический раздел

2.1 Перечень лабораторных работ

Тема № 1. Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена.

Тема № 2. Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей.

Тема № 3. Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста.

Тема № 4. Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии с использованием лабораторного комплекса.

Тема № 5. Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом.

Тема № 6. Определение среднего коэффициента активности электролита методом потенциометрии.

Тема № 7. Определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов методом титрования.

Тема № 8. Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ».

Тема № 9. Изучение процессов сорбции ионов металлов на ионообменных смолах.

Лабораторная работа № 1. Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена

1. Термохимия

2. Второй закон термодинамики и его приложения

1. Термохимия

Изучением теплот химических реакций занимается *термохимия* – один из важнейших разделов химической термодинамики.

Закон Гесса, по которому чаще всего проводят расчет тепловых эффектов процессов, является следствием первого закона термодинамики в применении к химическим процессам.

Из закона Гесса вытекает несколько следствий.

Согласно **первому** следствию из закона Гесса: *тепловой эффект любой химической реакции равен разности между суммами теплот образования конечных и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.*

В общем случае для любой химической реакции при $p = \text{const}$ (изобарный процесс):

$$\Delta H_{298, \text{х.р.}}^0 = \sum (n \Delta H_{298}^0)_{\text{продуктов р-ции}} - \sum (n \Delta H_{298}^0)_{\text{исходных в-в}},$$

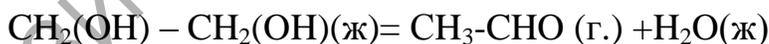
где n – число молей вещества, участвующего в процессе.

Согласно **второму** следствию из закона Гесса: *тепловой эффект любой химической реакции равен разности между суммами теплот сгорания исходных веществ и конечных продуктов, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.*

$$\Delta H_{298, \text{сг.х.р.}}^0 = \sum (n \Delta H_{298, \text{сг.}}^0)_{\text{исходных в-в}} - \sum (n \Delta H_{298, \text{сг.}}^0)_{\text{продуктов р-ции}}.$$

Пример 1.

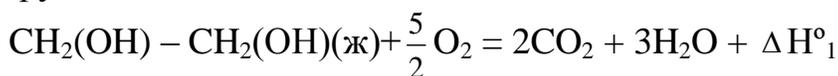
Определить тепловой эффект ΔH^0 реакции

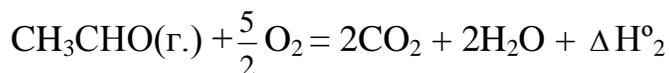


при $T = 298 \text{ К}$ и $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Решение:

В данном случае удобно рассчитать тепловой эффект реакции по тепловым эффектам сгорания. В справочнике находим тепловые эффекты сгорания всех реагирующих веществ до высших оксидов:





$$\Delta H^\circ_1 = -1192,9 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль}, \quad \Delta H^\circ_2 = 1192,4 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль}.$$

Тепловой эффект сгорания воды $\Delta H^\circ_3 = 0$. По второму следствию закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{реакции}} &= \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_3 = (-1192,9 + 1192,4 - 0) \cdot 10^6 = \\ &= -0,5 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Ответ: $-0,5 \cdot 10^6$ Дж/моль.

Для химической термодинамики наиболее интересны химические реакции, протекающие с участием газообразных веществ. В этом случае:

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V,$$

$pV = nRT$, (уравнение состояния идеального газа), тогда

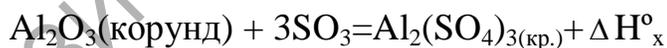
$$Q_p = Q_V + p\Delta V = Q_V + \Delta nRT,$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ в процессе реакции,
 T – температура, К,
 R – универсальная газовая постоянная.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT.$$

Пример 2.

Определить тепловой эффект реакции



если она протекает в автоклаве при постоянном объеме и $T=298\text{К}$.

Решение.

По известному тепловому эффекту реакции при постоянном давлении, используя уравнение $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$ определяем ΔU_{298} :

$$\Delta U_{298} = \Delta H_{298}^0 - \Delta nR \cdot 298$$

Значение $R = 0,0083143 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$, $\Delta n = -3$, т.к. конечный продукт $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ твердый и для продуктов $\Delta n = 0$, из исходных веществ Al_2O_3 тв., SO_3 – газ, а Δn рассчитывается только по газообразным веществам.

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении рассчитывается по первому следствию закона Гесса, используя данные справочника:

$$\Delta H_{298, \text{реакции}}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{кр.})) - \Delta H_{298}^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кр.})) - 3 \cdot \Delta H_{298}^{\circ}(\text{SO}_3) \\ = -573,4 \text{ Кдж/моль.}$$

Тогда тепловой эффект реакции при постоянном объеме будет:

$$\Delta U_{298} = -573,4 - (-3) \cdot 0,0083143 \cdot 298 = -573,4 + 7,43 = -566,0 \text{ Кдж/моль.}$$

Ответ: $-566,0 \text{ Кдж/моль.}$

Для количественной оценки теплоты, которую получает тело при нагревании, используется понятие теплоемкости.

Мольная (молярная) теплоемкость – это количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на один градус.

Значения ΔC_p для определенного интервала температур табулированы и рассчитываются по закону Гесса.

$$\Delta C_{P \text{ х.р.}}^{\circ} = \sum (n \Delta C_P^{\circ})_{\text{продуктов р-ции}} - \sum (n \Delta C_P^{\circ})_{\text{исходных в-в}}$$

Изменение теплового эффекта с температурой равно разности теплоемкостей веществ участников реакции. Эти соотношения представляют уравнение Кирхгофа (1858) в дифференциальной форме:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT.$$

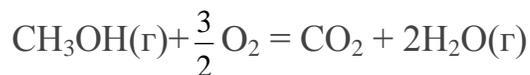
Грубое приближение решения уравнения Кирхгофа имеет место в случае когда $\Delta C_p = 0$, в этом случае тепловой эффект реакций от температуры не зависит.

Если $\Delta C_p = \text{const}$, то

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_P (T_2 - T_1).$$

Пример 3.

Определить тепловой эффект реакции при 500 К и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.



Решение:

Расчет будем вести по приближению решения уравнения Кирхгофа:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1).$$

Для решения этого уравнения необходимо знать тепловой эффект реакции при какой-либо температуре. Удобно воспользоваться тепловым эффектом, вычисленным по закону Гесса для $T_1 = 298\text{К}$. Тепловые эффекты образования исходных веществ и продуктов реакции берем для веществ, находящихся в газообразном состоянии по справочнику:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298, \text{ реакции}} &= \Delta H^\circ_{298}(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}) - \frac{3}{2} \cdot \Delta H^\circ_{298}(\text{O}_2) \\ &- \Delta H^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{OH}) = (-393,51) + 2 \cdot (241,84) - 0,0 - (-201,20) = -676,00 \\ &\text{Кдж/моль.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{p, \text{ х.р.}} &= \Delta C_p^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \frac{3}{2} \cdot \Delta C_p^\circ(\text{O}_2) - \Delta C_p^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = \\ &= (37,134 + 2 \cdot 33,56 - 43,9 - \frac{3}{2} \cdot (29,36)) \cdot 10^3 = 16,31 \cdot 10^3 \text{ Кдж/моль} \cdot \text{град.} \end{aligned}$$

$$\Delta H^\circ_{500, \text{ реакции}} = (-676,00) + 16,31 \cdot (500 - 298) = -672,7 \text{ Кдж/моль.}$$

Ответ: $-672,7$ Кдж/моль.

2. Понятие об энтропии

Величина изменения энтропии ΔS используется для выяснения возможности самопроизвольного протекания процесса (в изолированных системах), а также для расчета химических равновесий.

Рассмотрим изменение энтропии в некоторых часто встречающихся случаях:

1. Энтропия фазового перехода (плавление, испарение и др.)

Поскольку $T = \text{const}$, то

$$\Delta S_{\text{фп}} = \frac{\Delta Q_{\text{фп}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T}.$$

2. Энтропия сжатия-расширения n молей идеального газа ($T = \text{const}$)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 2,303nR \lg \frac{V_2}{V_1} = 2,303nR \lg \frac{P_1}{P_2}.$$

Пример 4.

При охлаждении 12,0 дм³ кислорода повысилась давление от 10⁵ до 6·10⁶ кПа. Рассчитайте изменение энтропии процесса, считая кислород идеальным газом.

Решение:

$$n_{O_2} = 12/22,4 = 0,54 \text{ моль}$$

$$\Delta S = 2,303 \cdot 0,54 \cdot 8,314 \cdot \lg \frac{10^5}{6 \cdot 10^6} = -18,40 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Ответ: -18,40 Дж/моль·К.

3. Энтропия изобарного процесса

При $p = \text{const}$, если в данном температурном интервале $C_p = \text{const}$, то

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 \cdot n C_p \lg \frac{T_2}{T_1}.$$

Пример 5.

Определите изменение энтропии при нагревании 30 г ледяной уксусной кислоты от 20 °С до 60 °С, $C_p = 2,194$ Дж/моль·К.

Решение:

$$n_{\text{к-ты}} = 30/60 = 0,50 \text{ моль}$$

$$\Delta S = 2,303 \cdot 0,5 \cdot 2,194 \cdot \lg \frac{333}{293} = 0,139 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Ответ: 0,139 Дж/моль·К.

4. Энтропия изохорного процесса

При $V = \text{const}$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = 2,303 \cdot n C_V \lg \frac{T_2}{T_1}.$$

5. Если в системе, состоящей из идеального газа изменяется одновременно несколько параметров, то

$$\Delta S = 2,303 n C_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,303 n R \lg \frac{V_2}{V_1} = 2,303 n C_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,303 n R \lg \frac{p_1}{p_2}.$$

Пример 6.

Вычислите изменение энтропии при охлаждении 12 г кислорода от 290 до 233 К и одновременном повышении давления от $1,01 \cdot 10^5$ до $60,6 \cdot 10^5$ Па, если $C_p = 32,9$ Дж/моль·К.

Решение:

$$n_{O_2} = 12/32 = 0,375 \text{ моль}$$

$$\Delta S = 2,303 \cdot 0,375 \cdot 32,9 \cdot \lg \frac{290}{233} - 2,303 \cdot 0,375 \cdot 8,314 \cdot \lg \frac{60,6 \cdot 10^5}{1,01 \cdot 10^5} = -2,89 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Ответ: -2,89 Дж/моль·К.

6. Энтропия смешения идеальных газов

Пусть смешивание идет при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$,

V_1 —объем одного газа,

V_2 —объем другого газа.

Энтропия каждого из газов меняется так:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1},$$

$$\Delta S = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Полное изменение энтропии:

$$\Delta S_{\text{общ.}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2,303 n_1 R \lg \frac{V_1 + V_2}{V_1} + 2,303 n_2 R \lg \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Пример 7.

Рассчитайте энтропию смешения 1,5 моль аргона с 2,6 моль азота при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Аргон занимает объем 3 л, азот – 5 л.

Решение:

$$\Delta S_{\text{общ.}} = 2,303 \cdot 1,5 \cdot 8,314 \cdot \lg \frac{3+5}{3} + 2,303 \cdot 2,6 \cdot 8,314 \cdot \lg \frac{3+5}{5} = 22,39 \text{ Дж/моль}$$

Ответ: 22,39 Дж/моль.

7. Изменение энтропии в результате проведения химических реакций можно рассчитать, зная абсолютные значения энтропии всех участвующих в реакции веществ по следствию закона Гесса

$$\Delta S_{x.p.} = \sum (nS_{298}^0)_{\text{продуктов р-ции}} - \sum (nS_{298}^0)_{\text{исходных в-в}}$$

Цель: определить тепловой эффект реакции нейтрализации щелочи кислотой

Задачи работы

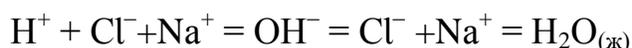
1. Определить постоянную калориметра
2. Определить количество тепла, выделившегося при нейтрализации кислоты щелочью с неизвестной концентрацией
3. Определить теплоту разведения щелочи

Приборы и реактивы

1. Учебно – лабораторный комплекс «Общая химия» в комплектации: центральный контроллер; модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (100 мл), изотермической оболочкой, крышкой, термодатчиком и мешалкой
2. Лабораторная посуда (мерный цилиндр объёмом 100 мл, пипетка объёмом 5 мл)
3. Стандартный раствор 0,1М серной кислоты
4. Раствор гидроксида натрия с известной концентрацией
5. Дистиллированная вода

Обоснование работы

При взаимодействии моль-эквивалента сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных водных растворах выделяется почти одинаковое количество теплоты $\Delta H = - 55,9$ кДж / моль при 298 К. Постоянство теплот нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, их ионов H^+ , (точнее из ионов гидроксония – H_3O^+) кислоты и ионов OH^- основания образуется молекулы воды:



В тепловой эффект, наблюдаемый при нейтрализации, помимо теплоты нейтрализации входят теплоты разведения кислоты щелочью и щелочи кислотой.

Порядок выполнения работы

1. Определение постоянной калориметра

В качестве калориметрической жидкости используется дистиллированная вода. Стаканчик в изотермической оболочке с 80 мл дистиллированной воды устанавливается в калориметр и закрывается крышкой с укрепленным в ней

датчиком температуры. В отверстие крышки вставляется специальная пробирка, с предварительно насыпанной измельчённой солью КСІ (2 г) с известной теплотой растворения.

Модуль «Термостат» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, а контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ–порта. Контроллер включается в сеть.

При включённом контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры).

Для перемешивания раствора во время титрования включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания.

В ходе работы необходимо постоянно измерять температуру раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» 10 с.

После нажатия кнопки «Измерение» начнётся запись данных в банк. Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Через пять минут после начала записи данных (предварительный период), в калориметр вводится соль с известной теплотой растворения, проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании. Через 5 минут после ввода соли эксперимент заканчивают нажатием кнопки «Стоп».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения температуры исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значение варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (X)

«Время», а для оси ординат (y) – требуемый канал (в нашем случае – «1. Термодатчик»).

Для определения изменения температуры раствора в ходе эксперимента используется средство измерения «линия» и «линейка» на панели инструментов. Строятся две линии, представляющие собой аппроксимационные прямые температуры раствора до ввода соли и после ввода. А затем измеряется изменение температуры в ходе эксперимента (по оси ординат).

Графическим методом определяется изменение температуры при растворении соли и рассчитывается постоянная калориметра. Постоянная калориметра в данном случае равна отклонению величины теплоты растворения теоретической для данного количества соли от экспериментального.

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура — t (время), с. Получающийся график имеет следующий вид:

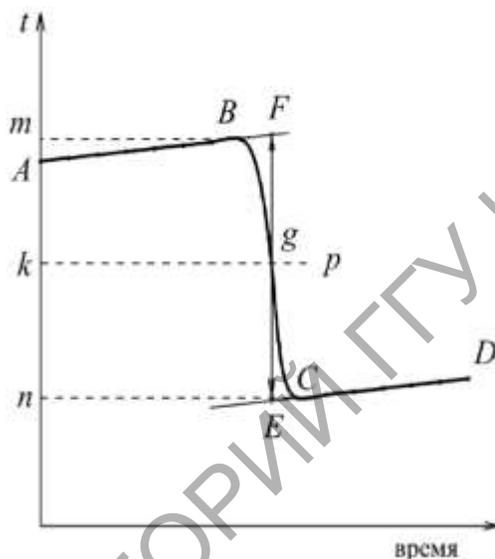


Рис. 1.1 – График для определения действительного изменения температуры

Время, относящееся к участку АВ, называется «начальным периодом», ВС – «главным периодом», CD – «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры ΔT , проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов АВ и CD. За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода — точку, которая первой ложится на прямую CD. Точки В и С проектируют на ось ординат, находят середину отрезка mn и проводят линию

кр. Через точку g проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки AB и CD до пересечения с вертикалью в точках E и F . Отрезок EF соответствует изменению температуры ΔT в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

Крутизна линии BC зависит от время характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой $ABCD$ можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов. Точность определения изменения температуры за счет теплового процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата.

Пример определения постоянной калориметра

Определим молярную концентрацию раствора, образующегося при растворении 5 г KCl .

Молярная масса $M_{KCl} = 74,5$ г/моль. 5 г соли KCl составляет $5/74,5 = 0,0671$ моль. В 150 г воды растворилось 0,0671 моль, а в 1 кг растворится 0,447 моль. Следовательно, молярность полученного раствора $m = 0,447$ моль/кг.

Согласно данным из справочника интегральные теплоты растворения соли KCl для молярности раствора $m = 0,4$ моль/кг ΔH_m составляет 17,50 кДж/моль, а для раствора молярностью $m = 0,5$ моль/кг ΔH_m составляет 17,43 кДж/моль. Методом линейной интерполяции определяем интегральную теплоту растворения для раствора с молярностью $m = 0,447$ моль/кг. Изменение ΔH_m при увеличении молярности на 0,1 моль/кг составит $17,43 - 17,50 = -0,07$ кДж/моль. Тогда изменение ΔH_m на $0,447 - 0,4 = -0,047$ моль/кг равно $(-0,070 \cdot 0,047/0,1) = -0,0329$ кДж/моль.

Отсюда, интегральная теплота растворения KCl при образовании раствора с молярностью $m = 0,447$ моль/кг равна $17,50 - 0,0329 = 17,47$ кДж/моль или $17,47/74,5 = 234,46$ Дж/г.

При растворении 5 г KCl поглотилось $Q = 234,46 \cdot 5 = 1172,3$ Дж теплоты.

Определим постоянную калориметра с учётом, что теплоёмкость раствора приближённо равна теплоёмкости воды $C_{уд} = 4,18$ Дж/г \cdot К, по формуле:

$$K = \frac{Q}{\Delta T} - c_{уд} \cdot (m_{воды} + m_{соли}) = \frac{1172,3}{1,74} - 4,18 \cdot (150 + 5) = 25,83 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

2 Определение теплоты нейтрализации щелочи

Для определения теплоты нейтрализации щелочи в качестве калориметрической жидкости используют 0,1 М раствор соляной кислоты.

В стаканчик наливают 80 мл раствора соляной кислоты, устанавливают его в калориметр, и закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком

температуры. В специальное устройство наливают пипеткой 4 мл раствор гидроксида натрия и устанавливают его в крышке калориметра.

Модуль «Термостат» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ-порта. Контроллер включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры). Для перемешивания раствора включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания.

В ходе работы необходимо постоянно измерять температуру раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» – 10 с.

После нажатия кнопки «Измерение» начнётся запись данных в банк. Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Через пять минут после начала записи данных (предварительный период), вводится раствор сульфита натрия в калориметр, проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании. Через 5 минут после ввода сульфита натрия заканчивают эксперимент нажатием кнопки «Стоп».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения температуры исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значением варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (x) «Время», а для оси ординат (y) – требуемый канал (в нашем случае – «1. Термодатчик»).

Для определения изменения температуры раствора в ходе эксперимента используется средство измерения «линия» и «линейка» на панели инструментов. Строится две линии, представляющие собой аппроксимационные прямые до ввода щелочи и после его ввода. А затем измеряется изменение температуры в ходе эксперимента (по оси ординат).

Расчет теплового эффекта нейтрализации щелочи проводится по изменению температуры раствора.

Примечание

При проведении нейтрализации к большому объёму кислоты прибавляется небольшой объём щелочи, поэтому объём щелочи значительно увеличивается и при расчётах необходимо учитывать теплоту разведения щелочи, вливая раствор щелочи (в таком же объеме, как при нейтрализации) в чистую воду, взятую в таком же объеме, как кислота. Для этого в стаканчик наливают 80 мл дистиллированной воды, устанавливают в калориметр, вставив его предварительно в изотермическую оболочку, закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В специальное устройство наливают пипеткой 4 мл щелочи и устанавливают его в крышке калориметра. В течение 5 минут при перемешивании фиксируют температуру «предварительного периода». При вводе щелочи в калориметр проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании.

Пример расчёта содержания щелочи по тепловому эффекту нейтрализации

При проведении нейтрализации к большому объёму кислоты прибавляется небольшой объём щелочи, поэтому объём щелочи значительно увеличивается и при расчётах необходимо учитывать теплоту разведения щелочи:

$$Q_1 = Q + Q_2,$$

где Q – теплота химической реакции,

Q_1 – теплота химической реакции и разведения,

Q_2 – теплота разведения.

Изменение температуры ΔT , как для процесса нейтрализация, так и для процесса разведения, определяют графически. Теплоту химической реакции определяют по формуле:

$$Q = -(m_1 \cdot C_1 + m_2 \cdot C_2 + K) \cdot \Delta T_1 + (m_2 \cdot C_2 + m_3 \cdot C_3 + K) \cdot \Delta T_2,$$

где m_1 , C_1 – масса и теплоёмкость кислоты соответственно,

m_2, C_2 – масса и теплоёмкость щелочи,
 m_3, C_3 – масса и теплоёмкость воды,
 ΔT_1 – разность температур при нейтрализации,
 ΔT_2 – разность температур при разведении,
 K – постоянная калориметра.

Если принять, что теплоёмкости растворов щелочи и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды (4,18 Дж/г К), то формула расчёта теплоты химической реакции примет вид:

$$Q = (m_1 \cdot C + m_2 \cdot C + K) \cdot (\Delta T_2 - \Delta T_1).$$

Тогда тепловой эффект нейтрализации щелочи рассчитывается пропорционально количеству выделившейся теплоты:

$$\Delta H = \frac{Q}{n}.$$

Массы растворов щелочи и кислоты можно определить по их плотности. Для этого необходимо измерить плотность растворов и масса растворов в данном случае рассчитывается по следующей формуле:

$$m = \rho V.$$

Примем теплоёмкость воды равна $C = 4,18$ Дж/г·К, масса раствора кислоты $m_1 = 80$ г, $\Delta T_1 = 0,64$ °С, масса щелочи $m_2 = 4$ г, изменение температуры в опыте $\Delta T_2 = 0,07$ °С, а постоянная калориметра $K = 36,2$ Дж/К, объем добавленной кислоты $V = 4$ мл. Тогда тепловой эффект рассчитывают по формуле:

$$Q = (80 \cdot 4,18 + 4 \cdot 4,18 + 36,2) \cdot (0,07 - 0,64) = -220,78 \text{ Дж} = -0,221 \text{ кДж}.$$

Справочное значение взаимодействия гидроксида натрия с соляной кислотой в кислой среде составляет $\Delta H = -55,9$ кДж. Рассчитаем количество вещества:

$$n = \frac{Q}{\Delta H} = -0,221 / (-55,9) = 0,0039 \text{ моль},$$

$$\Delta H_{\text{расчетная}} = -0,22 / 0,0039 = -56,7 \text{ кДж/моль}.$$

$$\delta = \left| \frac{\Delta H_{\text{экспериментальная}} - \Delta H_{\text{расчетная}}}{\Delta H_{\text{расчетная}}} \right| \cdot 100\%.$$

$$\delta = \left| \frac{-55,9 - (-56,7)}{55,9} \right| \cdot 100\% = 1,4\%.$$

Лабораторная работа № 2. Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей

Цель: определить теплоту растворения неизвестной соли

Задачи

1. Определить изменение температуры при растворении известной соли
2. Определить интегральную теплоту растворения данной соли (по справочнику)
3. Рассчитать постоянную калориметра
4. Определить изменение температуры (ΔT) при растворении неизвестной соли
5. Рассчитать интегральную теплоту растворения неизвестной соли

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:
 - центральный контроллер;
 - модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см³), термодатчиком и устройством для размещения навески соли в термостате
2. Навеска соли с известной теплотой растворения (2 г) и навеска неизвестной соли (2 г)

Обоснование

При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению. Поэтому взаимодействие растворителя с растворяемым веществом при $p = \text{const}$ сопровождается изменением энтальпии

$$\Delta H = H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0),$$

где H – полная энтальпия образовавшегося раствора;

H_1^0 и H_2^0 – энтальпии одного моля растворителя и растворяемого вещества в чистом состоянии;

n_1 и n_2 – числа молей растворителя и растворенного вещества в растворе.

Полное изменение энтальпии при растворении n_2 молей вещества в n_1 молях растворителя, отнесенное к одному молю растворенного вещества, называется интегральной теплотой растворения и обозначается ΔH_m :

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n_2} = \frac{H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0)}{n_2}.$$

Интегральная теплота растворения зависит от температуры и концентрации. Например, при растворении одного моля $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 8 молях воды поглощается 3,35 кДж теплоты, при растворении того же количества кристаллогидрата в 12 молях воды теплота растворения равна нулю, а при растворении в очень большом количестве воды выделяется 17,67 кДж теплоты. Поэтому при указании значения интегральной теплоты растворения должны также указываться температура и концентрация образующегося при растворении раствора.

Для твердых тел интегральная теплота растворения складывается из тепловых эффектов разрушения кристаллической решетки, сольватации и смешения.

В связи с тем, что на разрушение кристаллической решетки теплота затрачивается, а процесс сольватации сопровождается выделением теплоты, знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным, в зависимости от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине. Величина теплоты смешения значительно меньше теплоты разрушения решетки и теплоты сольватации.

Большой интерес представляет первая теплота растворения – теплота выделяющаяся или поглощающаяся при растворении одного моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя.

Первая теплота растворения определяется расчетным методом. Интегральные теплоты растворения находятся экспериментально.

Исследование зависимости теплот растворения от концентрации позволяет получить много информации о строении растворов.

При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению, поэтому расчет теплоты растворения проводят на основе уравнения теплового баланса

$$-\Delta H = \Delta T \sum m_i c_i$$

где m_i – масса составных частей калориметра,

c_i – теплоемкость составных частей калориметра.

Можно использовать для расчета следующую формулу:

$$\Delta H = -[(m_1 + m_2)c + \sum_{i \geq 3}^n m_i c_i] \Delta T,$$

где m_1 и m_2 – масса воды, г,

m_2 – масса соли, г,

c – теплоемкость образующегося раствора, Дж \cdot г $^{-1}$ К $^{-1}$.

Теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы. Так, например, теплоемкости водных растворов с молярной концентрацией (m) равной 0,278 моль/кг воды для серной кислоты (H_2SO_4), хлорида калия (KCl), гидроксида калия (KOH), хлорида аммония (NH_4Cl) и хлорида натрия ($NaCl$) равны соответственно 4,09; 4,06; 4,04; 4,08; 4,11; 4,09 Дж/(г \cdot К) согласно данным справочника и незначительно отличаются от теплоемкости воды $C_p = 4,18$ Дж/(г \cdot К). Поэтому теплоемкость раствора с достаточной точностью можно принять равной теплоемкости воды.

Точно определить теплоемкость составных частей калориметра не представляется возможным. Поэтому $\sum m_i c_i$ обозначают символом K , называемым постоянной калориметра и определяют его значение по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной теплотой растворения. Постоянная калориметра K – количество тепла, которое необходимо подвести к калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы поднять его температуру на 1 $^{\circ}C$.

Уравнение теплового баланса в таком случае будет иметь вид:

$$\Delta H = -[(m_1 + m_2)c + K] \Delta T.$$

Отсюда

$$K = -\frac{\Delta H}{\Delta T} - (m_1 + m_2) c,$$

где $\Delta H = \Delta H_m n_2$

ΔH_m – интегральная теплота растворения соли, Дж \cdot моль $^{-1}$.

В качестве соли с известной теплотой растворения можно использовать KCl или NH_4Cl . Интегральные теплоты растворения солей приведены в работе ранее и взяты из справочника.

Так как при растворении неорганических солей, в случае образования разбавленного раствора, теплоемкость практически не изменяется, то теплота растворения будет мало зависеть от температуры.

Теплота растворения соли зависит от концентрации образующегося раствора. Поэтому необходимо рассчитать концентрацию раствора, образующегося при растворении соли с известной теплотой растворения и, в соответствии с этим, интерполяцией определить теплоту растворения этой соли для данной концентрации, а затем рассчитать постоянную калориметра.

Зная постоянную калориметра легко рассчитать теплоту растворения неизвестной соли. Для этого определяют изменение температуры при растворении неизвестной соли и рассчитывают ΔH по формуле:

$$H = -[(m_1 + m_2)c + K] \Delta T.$$

Также рассчитывают удельную теплоту растворения неизвестной соли q по формуле:

$$q = \frac{\Delta H}{m_2}.$$

Значение удельной теплоты растворения соли можно использовать (наряду с другими данными) для определения соли. Для этого сравнивают, полученное значение, со справочными значениями удельных теплот растворения различных солей.

Порядок выполнения работы

1. Определение постоянной калориметра

Для этого стакан, в который налито 70–100 см³ дистиллированной воды, установить в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставить специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г измельченной соли с известной теплотой растворения (КС1 или NH₄С1).

Модуль «Термостат» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, а контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ–порта. Контроллер включается в сеть.

При включённом контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка

напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры).

Для перемешивания раствора во время титрования включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания.

В ходе работы необходимо постоянно измерять температуру раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» 10 с.

После нажатия кнопки «Измерение» начнётся запись данных в банк. Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Через пять минут после начала записи данных (предварительный период), в калориметр вводится соль с известной теплотой растворения, проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании. Через 5 минут после ввода соли эксперимент заканчивают нажатием кнопки «Стоп».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения температуры исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значение варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (X) «Время», а для оси ординат (y) – требуемый канал (в нашем случае – «1. Термодатчик»).

Для определения изменения температуры раствора в ходе эксперимента используется средство измерения «линия» и «линейка» на панели инструментов. Строятся две линии, представляющие собой аппроксимационные прямые температуры раствора до ввода соли и после ввода. А затем измеряется изменение температуры в ходе эксперимента (по оси ординат).

2. Определение изменение температуры при растворении неизвестной соли

Стакан сполоснуть дистиллированной водой, налить в него такое же, как и в первом опыте, количество дистиллированной воды и установить в калориметр. Затем провести растворение 2 г неизвестной соли аналогично растворению соли с известной теплотой растворения.

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура — время. Получающийся график имеет следующий вид, представленный на рисунке 2.1.

Графическим методом определяют изменение температуры и рассчитывают интегральную теплоту растворения. Постоянная калориметра в данном случае равна отклонению величины теплоты растворения теоретической для данного количества соли от экспериментального.

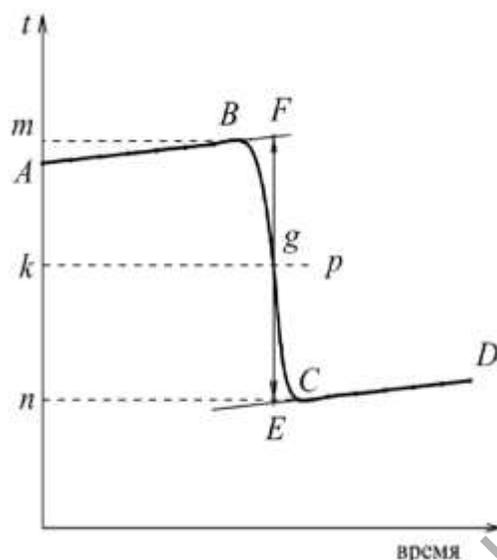


Рис. 2.1 – График для определения действительного изменения температуры

Время, относящееся к участку AB , называется «начальным периодом», BC – «главным периодом», CD – «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры ΔT , проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов AB и CD . За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода — точку, которая первой ложится на прямую CD . Точки B и C проектируют на ось ординат, находят середину отрезка mn и проводят линию kp . Через точку g проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки AB и CD до пересечения с вертикалью в точках E и F . Отрезок EF соответствует изменению температуры ΔT в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

Крутизна линии BC зависит от времени характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой $ABCD$ можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки

при проведении следующих опытов. Точность определения изменения температуры за счет теплового процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата.

Пример расчета теплоты растворения неизвестной соли

При определении постоянной калориметра, в 500 см³ воды растворялось 5 г NH₄Cl. Действительное изменение температуры, определенное графическим методом, составило 0,6 °С. При растворении 5 г неизвестной соли, действительное изменение температуры составило 0,68 °С. Температура воды в опыте 25⁰С.

Пример определения постоянной калориметра

Определим молярную концентрацию раствора, образующегося при растворении 5 г NH₄Cl.

Молярная масса M (NH₄Cl) = 53,5 г/моль. Рассчитаем количество вещества соли $n = 5/53,5 = 0,0935$ моль. В 500 г воды растворили 0,0935 моль, а в 1000 г будет растворено 0,187 моль. Следовательно, молярность $m = 0,187$ моль кг⁻¹.

Согласно данным справочника интегральные теплоты растворения соли NH₄Cl для молярности раствора $m = 0,1$ моль/кг, $\Delta H_m = 15,1$ кДж /моль а для раствора с молярностью $m = 0,2$, ΔH_m составляет 15,19 кДж/ моль. Методом интерполяции определяем интегральную теплоту растворения для раствора с молярностью $m = 0,187$ моль/кг. Изменение ΔH_m при увеличении молярности на 0,1 моль/кг составляет $15,19 - 15,10 = 0,09$ кДж/моль. Для увеличения молярности на $0,187 - 0,1 = 0,087$ моль/кг увеличение ΔH_m составит $(0,09 \cdot 0,087 / 0,1) = 0,0783$ кДж/моль. Отсюда, интегральная теплота растворения NH₄Cl, при образовании раствора с молярной концентрацией $m = 0,187$ моль/кг равно $15,1 + 0,0783 = 15,1783$ кДж/моль или $15,1783 / 53,5 = 284$ Дж/г.

При растворении 5 г NH₄Cl поглотилось $\Delta H = 284 \cdot 5 = 1,42$ кДж теплоты. Теплоемкость раствора приблизительно равна 4,18 Дж /г•К.

$$K = -\frac{Q}{\Delta T} - (m_1 + m_2) \cdot c = -\frac{1420}{-0,6} - (500 + 5) \cdot 4,18 = 255,76.$$

Определение теплоты растворения неизвестной соли

$$Q = -[(m_1 + m_2)c + K]\Delta T = -[(500 + 5)4,18 + 255,76] \cdot (-0,68) = 1609,32 \text{ Дж.}$$

Удельная теплота растворения неизвестной соли $q = 1609,32/5 = 321,86$ Дж/г.

В справочнике приведены интегральные теплоты растворения различных солей в кДж/моль. Так как молярная масса соли неизвестна, то пересчитываем молярные интегральные теплоты растворения на удельные.

Для иодида калия (KI) теплота растворения $q = 125,5$ кДж/г, для хлорида натрия (NaCl) теплота растворения $q = 73$ кДж/г, для NH_4NO_3 теплота растворения $q = 321,87$ кДж/г.

Сравнивая значение удельной теплоты растворения, определенной экспериментально, с табличными данными, можно предположить, что неизвестная соль – нитрат аммония (NH_4NO_3).

Лабораторная работа № 3. Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста

1. Неравновесные явления в растворах электролитов
2. Электрохимия

1. Неравновесные явления в растворах электролитов

Удельная электропроводность раствора κ – количество электричества, проходящего в 1 сек через 1 см^3 раствора, заключенного между параллельными электродами площадью 1 см^2 и находящимися на расстоянии 1 см , при градиенте потенциала поля 1 в/см :

$$\kappa = \frac{i}{E}, \quad \frac{l}{S} = i, \quad \frac{U}{l} = E,$$

где I – сила тока, А,
 l – длина проводника, см,
 S – сечение проводника, см^2 ,
 ρ – коэффициент пропорциональности,
 U – напряжение электрического поля, В.

Физический смысл эквивалентной электропроводности состоит в следующем: она численно равна электропроводности раствора, содержащего 1 г-экв электролита и заключенного между параллельными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см , при градиенте потенциала поля 1 в/см .

Эквивалентная и удельная электропроводность связаны между собой соотношением

$$\lambda = \kappa \cdot \varphi 1000 \text{ или } \lambda = \kappa \frac{1}{C} 1000,$$

где φ – разведение раствора.

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении, согласно **закону независимого движения ионов Кольрауша**, равна сумме предельных подвижностей ионов:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}.$$

Следовательно, отношение электропроводностей будет отвечать степени диссоциации слабых электролитов

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

Это уравнение называют формулой Аррениуса, на практике его используют для определения степени диссоциации растворов электролитов.

Для слабого электролита, диссоциирующего по схеме $AB \leftrightarrow A^{+} B^{-}$, используя закон разведения Оствальда и учитывая формулу расчета степени диссоциации, можно определить константу диссоциации через эквивалентную электропроводность по формуле:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty}-\lambda)} C,$$

где C – молярная концентрация электролита, моль/л.

Пример 1.

В 0,01М раствор сульфата двухвалентного металла опущены платиновые электроды. Поверхность каждого электрода составляет 10 см^2 , расстояние между ними 4 см. Эквивалентная электропроводность раствора равна $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Какое напряжение нужно приложить к электродам, чтобы через раствор протекал ток силой 0,1А?

Решение:

Определяем удельную электропроводность раствора:

$$\kappa = \frac{\lambda C}{1000} = \frac{100 \cdot 0,02}{1000} = 0,002 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Находим сопротивление раствора:

$$R = \frac{l}{\kappa \cdot S} = \frac{4}{0,00 \cdot 10} = 200 \text{ Ом},$$

Падение напряжения на электродах составит:

$$U = I \cdot R = 0,1 \cdot 200 = 20 \text{ В.}$$

Ответ: 20 В.

Пример 2.

В сосуд для измерения электрической проводимости, заполненный $1/32$ н раствором уксусной кислоты CH_3COOH , помещены электроды площадью $S = 3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ на расстоянии друг от друга $l = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. При напряжении $U = 10 \text{ В}$ при $T = 298 \text{ К}$ через раствор идет ток силой $I = 4,3058 \cdot 10^{-3} \text{ А}$. Определить степень диссоциации, константу диссоциации и pH раствора, если при указанной температуре предельные подвижности ионов H^+ и CH_3COO^- соответственно равны: $\lambda_{\infty}(\text{H}^+) = 34,982 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{эКВ}^{-1}$, $\lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,090 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{эКВ}^{-1}$.

Решение:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad \lambda = \kappa \frac{1}{C} 1000, \quad \kappa = \frac{I l}{S U}, \quad \lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-, \text{ следовательно}$$

$$\alpha = \frac{I l}{(\lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-) \cdot C \cdot S \cdot U} = \frac{4,3058 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{(34,982 \cdot 10^{-3} + 4,090 \cdot 10^{-3}) \cdot \left(\frac{1}{32}\right) \cdot 10^3 \cdot 10^{-4} \cdot 10} = 0,02351.$$

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C = \frac{(0,02351)^2}{(1-0,02351)} \cdot \frac{1}{32} = 1,769 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}^{-1} \cdot \text{эКВ}}{\text{л}}.$$

$$pH = -\lg C(\text{H}^+) = \lg(\alpha \cdot C) = \lg\left(0,02351 \cdot \frac{1}{32}\right) = 3,134.$$

$$\text{Ответ: } \alpha = 0,02351, \quad K_{\text{дис}} = 1,769 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}^{-1} \cdot \text{эКВ}}{\text{дм}^3}, \quad pH = 3,134.$$

2. Электродные равновесия

В общем случае для цепи, где число электронов, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, протекающих на электродах, различно ($z_1 \neq z_2$)

(-) $\text{Me}_1 | \text{Me}_1^{z_1^+} (a_1) || \text{Me}_2^{z_2^+} (a_2) | \text{Me}_2 (+)$, уравнение ЭДС будет иметь вид:

$$E = E^\circ + b \cdot \lg \left(\frac{a_2^{\frac{1}{z_2}}}{a_1^{\frac{1}{z_1}}} \right),$$

где a_1 и a_2 — активности потенциалопределяющих ионов в растворе левого и правого электродов,

$$b = 2,303 (RT/F).$$

Это основное уравнение ЭДС гальванического элемента составленного из двух металлических электродов, его часто называют уравнением Нернста для определения ЭДС гальванического элемента.

ЭДС элемента (E) рассчитывается как разность величины потенциала катода и величины потенциал анода.

$$E = \varphi_2 - \varphi_1.$$

Зависимость электродного потенциала металла от активности потенциалопределяющих ионов в растворе дается уравнением электродного потенциала Нернста:

$$\varphi_{Me^{z^+} | Me} = \varphi^0_{Me^{z^+} | Me} + \frac{b}{z} \cdot \lg a_{Me^{z^+}},$$

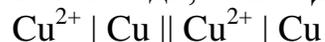
где $\varphi^0_{Me^{z^+} | Me}$ стандартный электродный потенциал металла.

Общий случай уравнения Нернста для расчета электродных потенциалов окислительно-восстановительных электродов:

$$\varphi_{Ox,Red} = \varphi^0_{Ox,Red} + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Пример 3.

Определить активность ионов меди, если ЭДС цепи



$$a_1 = x \quad a_2 = 1$$

при $T = 289K$ равна $0,08885V$.

Решение:

ЭДС цепи равна разности электродных потенциалов:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = (\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} + (RT/nF) \cdot \ln a_2) - (\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} + (RT/nF) \cdot \ln a_1) =$$

$$= (RT/nF) \cdot \ln (a_2/a_1) = \left(\frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \right) \cdot \ln(1/x) = - (0,059/2) \cdot \ln x = 0,0885.$$

откуда $x = 0,0013$.

Ответ: $a_1 = 0,0013$ моль/дм³.

Пример 4.

Определить рН раствора, если $T = 298\text{K}$, ЭДС элемента равна $0,15\text{ В}$.



$$0,1\text{н.} \quad \text{pH} = x$$

Стандартный электродный потенциал хингидронного электрода $0,6994\text{ В}$, каломельного $0,3369\text{ В}$.

Решение:

$$E_{\text{цепи}} = \varphi^{\circ}_{\text{хинг}} - \varphi_{\text{кал}} = (\varphi^{\circ}_{\text{хинг}} + RT/nF \cdot 2,303 \lg a_{\text{H}^+} - \varphi_{\text{кал}});$$

$$2,303 RT / F = 0,059, \quad T = 298\text{K},$$

$$\text{pH} = (\varphi^{\circ}_{\text{хинг}} - \varphi_{\text{кал}} - E_{\text{цепи}}) / 0,059 = (0,6994 - 0,3369 - 0,15 / 0,059) = 3,602.$$

Ответ: $\text{pH} = 3,602$.

Пример 5.

Определить ЭДС цепи при $T = 298\text{K}$.



Стандартные электродные потенциалы серебряного и кадмиевого электрода соответственно равны: $\varphi^{\circ}_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}} = 0,799\text{ В}$, $\varphi^{\circ}_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}} = -0,402\text{ В}$. Средние коэффициенты активности определяют по таблице.

Решение:

$$I = 1/2 \sum (C_i Z_i^2),$$

где C_i – концентрация иона,

Z_i – заряд иона.

Ионная сила раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ равна:

$$I_{\text{I}} = (0,01 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 1^2) / 2 = 0,03 = 3 \cdot 10^{-2}.$$

Для двухвалентного иона при значении ионной силы $I_I = 3 \cdot 10^{-2}$, $\gamma_{\pm} = 0,53$. Ионная сила раствора AgNO_3 равна:

$$I_{II} = \sum c_{II} \cdot z^2 = (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) / 2 = 0,1.$$

При $I = 0,1$ среднее значение коэффициента активности одновалентного иона $\gamma_{\pm} = 0,78$. Учитывая, что $a_{\pm} = c_{\pm} \gamma_{\pm}$, рассчитываем:

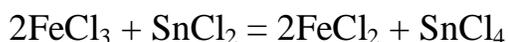
$$E_{\text{цепи}} = (\varphi^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + (RT/nF) \cdot 2,303 \lg a_{\text{Ag}^+}) - (\varphi^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} + (RT/nF) \cdot 2,303 \lg a_{\text{Cd}^{2+}})$$

$$= 0,799 + 0,059 \cdot \lg (0,78 \cdot 0,10) - [-0,402 + (0,059/2) \cdot \lg (0,053 \cdot 0,01)] = 1,1992 \text{ В.}$$

Ответ: $E_{\text{цепи}} = 1,1992 \text{ В.}$

Пример 6.

Реакция восстановления трехвалентного железа двухвалентным оловом



при $T = 298 \text{ К}$ протекает в гальваническом элементе: $\text{Pt} | \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} || \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} | \text{Pt}$

Определить ΔG° и константу равновесия реакции.

Решение:

Пренебрегая диффузионными потенциалами, можно сказать, что ЭДС гальванической цепи равна разности электродных потенциалов, зависит от концентрации всех ионов в растворе. При работе в обратимых условиях E связано с изменением энергии Гиббса соотношением:

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

Для этой гальванической цепи ЭДС равно:

$$E = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot (\ln \cdot K_a - \ln \cdot (a_{\text{Sn}^{4+}} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^2 / a_{\text{Sn}^{2+}} \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}^2)).$$

Стандартные потенциалы электродов этой цепи отвечают равновесию в условиях, когда активности всех ионов равны единице:

$$a_{\text{Sn}^{2+}} = a_{\text{Sn}^{4+}} = a_{\text{Fe}^{2+}} = a_{\text{Fe}^{3+}} = 1.$$

Из справочника берем следующие значения (при $T = 298 \text{ К}$):

$$E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}} = 0,153 \text{ В,}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = 0,771.$$

Стандартная ЭДС цепи равна разности стандартных потенциалов электродов, т.е.

$$E^{\circ} = (R \cdot T / 2 \cdot F) \cdot \ln K_a = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} - E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}} = 0,61813,$$

$$\text{тогда } \Delta G = 2 \cdot 96500 \cdot 0,618 = 119274 \text{ Дж},$$

$$\lg K_a = 2F \cdot E^{\circ} / 2,303 \cdot R \cdot T = (2 \cdot 96500 \cdot 0,618 / 2,303 \cdot 8,324 \cdot 298) = 20,9.$$

$$K_a \approx 1 \cdot 10^{23}.$$

Столь высокое значение константы равновесия показывает, что в рассматриваемой реакции равновесие практически целиком смещено в сторону восстановления трехвалентного железа.

Ответ: $\Delta G = 119274 \text{ Дж}, K_a \approx 1 \cdot 10^{23}.$

Работа 3.1 Определение константы диссоциации слабого электролита

Цель работы: определить константу диссоциации слабого и сильного электролитов

Задачи работы

- 1) Определить константу электролитического сосуда
- 2) Определить удельную электропроводность воды, которую используют для приготовления заданных растворов электролита
- 3) Определить удельную электропроводность растворов электролитов

Приборы и реактивы

- 1) Растворы разной концентрации стандартного электролита – KCl , сильных и слабых электролитов
- 2) Пробирки
- 3) Колбы
- 4) Нипетки
- 5) Мерный цилиндр
- 6) Электролитический сосуд
- 7) Реохордный мост Р–38

Устройство и принцип работы реохордного моста Р–38

Определение электропроводности растворов электролитов практически сводится к измерению их сопротивления. Измерение сопротивления может быть проведено с помощью постоянного и переменного тока. Использование переменного тока получило более широкое распространение, так как изменение

направления тока уменьшает влияние поляризации на электропроводность и предупреждает электролиз.

Сопротивление растворов определяется с помощью реохордного моста Р-38, работающего на переменном токе (рисунок 3.1а). Прибор предназначен для измерения сопротивлений, а, следовательно, и электропроводности растворов электролитов. Реохордный мост смонтирован в пластмассовом ящике с крышкой, на внутренней стороне которой размещена схема и краткие правила пользования прибором; питание осуществляется от сети переменного тока с напряжением 127 или 220 В. К мосту прилагается электролитическая ячейка для определения удельной электропроводности растворов (рисунок 3.1б).

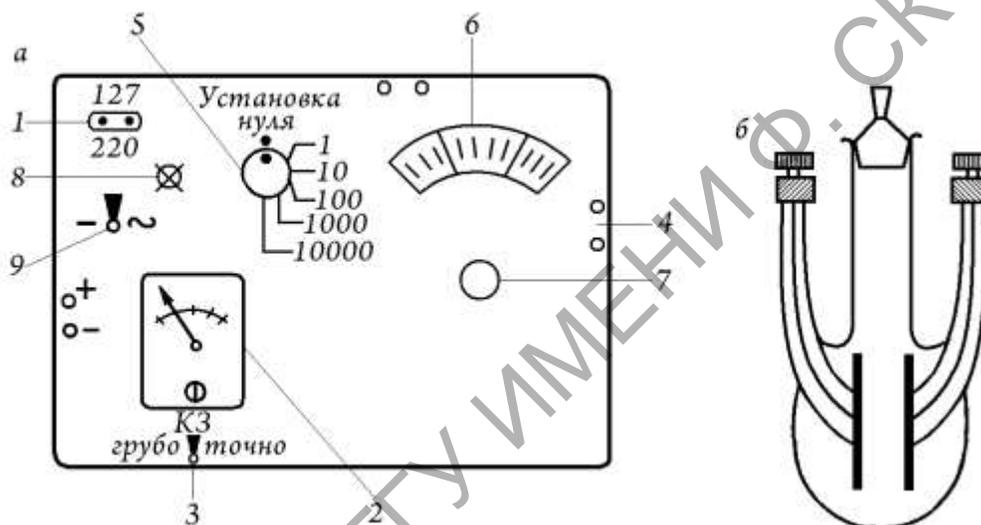


Рисунок 3.1 – Прибор для определения сопротивления растворов (реохордный мост Р-38);

а – схема верхней панели:

1 – гнездо для подключения прибора в сеть;

2 – гальванометр;

3 – переключатель гальванометра;

4 – клеммы для подключения сосуда для измерения сопротивления (R_x);

5 – переключатель плеча сравнения;

6 – шкала реохорда;

7 – ручка для регулирования величины отношения плеч реохорда;

8 – индикаторная лампочка;

9 – переключатель питания;

б – электролитический сосуд для измерения электропроводности растворов.

Электролитическая ячейка представляет собой сосуд, изготовленный из малорастворимого стекла типа «пирекс», в который с помощью платиновых

стержней впаяны электроды из листовой платины. Расстояние между электродами жестко фиксировано и не изменяется во время эксплуатации.

Для измерения сопротивления растворов с использованием реохордного моста Р-38:

- прибор подсоединяют к сети переменного тока с напряжением 220 или 127 В при этом загорается индикаторная лампочка 8;
- ставят переключатель «питание» 9 в положение «~»;
- переводят переключатель плеча сравнения 5 в положение «установка нуля»;
- установив переключатель гальванометра 3 в положение «точно», вращением корректора, устанавливают стрелку гальванометра в нулевое положение;
- выключают гальванометр, переводя его переключатель в положение «К3»;
- подключают электроды электролитической ячейки к клеммам 4 и приступают к измерению электропроводности раствора;
- переводят переключатель гальванометра в положение «грубо» и уравнивают мост вращения рукояток плеча сравнения 5 и реохорда 7, устанавливая стрелку гальванометра в нулевое положение;
- переводят переключатель гальванометра в положение «точно» и до уравнивают мост, затем выключают гальванометр, переводя его переключатель в положение «К3»;
- производят отсчет значений сопротивления умножением показания плеча сравнения 5 на показание шкалы реохорда 6.

Пример.

Переключатель плеча сравнения установлен в положение $R = 10$, шкала реохорда в положение $m = 1,3$, тогда определяемое сопротивление R_x равно:

$$R_x = R \cdot x = 10 \cdot 1,3 = 13 \text{ ом.}$$

Сопротивление раствора измеряют дважды и берут среднее значение.

После окончания измерений на приборе Р-38:

- выключают гальванометр, переводя его переключатель в положение «К3»;
- переводят переключатель плеча сравнения в положение «установка нуля»;
- подводят шкалу реохорда к нулевому делению;
- выключают прибор вначале тумблером переключателя питания 9, затем из сети переменного тока.

1. Определение константы электролитического сосуда и измерение удельной электропроводности растворов электролита

Измерению электропроводности растворов предшествует определение константы электролитического сосуда. Если бы расстояние между электродами точно равнялось 1 см, а площадь каждого электрода была 1 см² и в проведении тока участвовал бы только раствор, заключенный между этими электродами, то измеренная в таких условиях электропроводность была бы удельной. В действительности измерение электропроводности производят в сосудах различной формы с электродами, площадь, форма которых, а также расстояние между ними могут быть различными.

Сопротивление проводника прямо пропорционально его длине и обратно пропорционально сечению

$$R = \rho \frac{l}{S}.$$

Отношение $\frac{l}{S}$ для данного электролитического сосуда есть величина постоянная и называется *константой сосуда* C , откуда

$$R = \rho \cdot C \text{ и } C = \frac{R}{\rho}.$$

Константу сосуда C можно легко определить, измерив сопротивление раствора, удельная электропроводность которого, известна. Для определения постоянной сосуда обычно используют 1/50 н и 1/100 н растворы стандартного электролита – KCl . Величина удельной электропроводности этих растворов при различных температурах приведена в таблице 2.

Порядок выполнения работы

Стандартный раствор готовят из химически чистого KCl , прокаленного при температуре темно-красного каления и сохраняемого в эксикаторе над серной кислотой. Воду, используемую для приготовления растворов, очищают двойной дистилляцией.

Таблица 3.1 – Удельная электропроводность водных растворов KCl

$t, ^\circ C$	$\kappa, \text{OM}^{-1} \cdot \text{CM}^{-1}$	
	1/50 н	1/100 н
15	0,002243	0,001147
16	0,002294	0,001173
17	0,002345	0,001199
18	0,002397	0,001225

19	0,002449	0,001251
20	0,002501	0,001278
21	0,002553	0,001305
22	0,002606	0,001332
23	0,002659	0,001359
24	0,002712	0,001386
25	0,002765	0,001413

Константа сосуда рассчитывается по уравнению:

$$C = R \cdot \kappa(KCl).$$

Следовательно, величина удельной электропроводности раствора любого электролита равна:

$$\kappa = \frac{C}{R_x}.$$

Определение константы сосуда

Измерение электропроводности проводят в растворах убывающей концентрации. Такие растворы готовят путем последовательного разбавления вдвое исходных растворов. Тщательно промытый дистиллированной водой электролитический сосуд дважды ополаскивают 1/50 н раствором *KCl*. Затем пипеткой наливают в сосуд определенный объем этого раствора так, чтобы уровень жидкости был выше верхнего края электродов на 5–10 мм, например, 50 мл.

При всех измерениях электропроводности объем жидкости в сосуде должен быть одним и тем же, он определяется объемом электролитического сосуда. Сосуд подключают к реохордному мосту и измеряют сопротивление раствора. Затем 1/50 н раствор *KCl* разбавляют вдвое.

Разбавление растворов осуществляют с помощью пипетки, объем которой равен объему электролитического сосуда, т. е. 50 мл при объеме сосуда 50 мл. Этой пипеткой заполняют электролитический сосуд исследуемым раствором. После измерения сопротивления раствор выливают в коническую колбу на 150–200 мл, другой пипеткой добавляют туда 50 мл дистиллированной воды, т. е. раствор разбавляют вдвое. При разбавлении одна пипетка на 50 мл должна быть использована только для исследуемого раствора, другая (также на 50 мл) – для добавления воды. Колбу энергично встряхивают для перемешивания раствора.

Полученным разбавленным раствором ополаскивают 2–3 раза электролитический сосуд, вносят 50 мл раствора и измеряют сопротивление. Результаты измерений сопротивления растворов *KCl* заносят в таблицу 3.2.

После определения постоянной сосуда приступают к измерению сопротивления растворов электролита. Для исследования можно использовать растворы слабых электролитов: муравьиной, уксусной, пропионовой, хлоруксусной, янтарной кислот. Тщательно промыв электролитический сосуд после раствора KCl дистиллированной водой, его дважды ополаскивают и заполняют исследуемым раствором электролита, например раствором уксусной кислоты 1/8 н.

Путем последующих разбавлений вдвое готовят растворы с убывающей концентрацией, например 1/16; 1/32; 1/64; 1/128; 1/256 н (т. е. разбавление повторяют 6 раз), и измеряют сопротивления. Результаты всех измерений заносят в таблицу 3.3.

2. Измерение удельной электропроводности воды

Опытная величина удельной электропроводности раствора электролита κ_p включает в себя собственную электропроводность растворителя. Обычная дистиллированная вода в результате растворения в ней CO_2 и выщелачивания стекла обладает значительной электропроводностью ($\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). При малых концентрациях электролита электропроводность воды становится сравнимой с электропроводностью электролита, поэтому ее необходимо учитывать.

Чтобы найти истинную удельную электропроводность раствора электролита $\kappa_{\text{ист}}$, необходимо определить электропроводность раствора электролита и вычесть из этого значения электропроводность воды:

$$\kappa_{\text{ист}} = \kappa_p - \kappa_{(H_2O)}.$$

Перед измерением $\kappa_{(H_2O)}$ электролитический сосуд тщательно промывают и заполняют дистиллированной водой. Измеряют сопротивление, данные заносят в таблицу 1. Заменяв воду в сосуде, еще раз повторяют измерение сопротивления. Точность полученных значений сопротивления 5–10 % (большей точности добиться трудно).

После окончания измерений отключают электролитический сосуд и оставляют электроды в дистиллированной воде.

Задания:

- 1 Занести результаты измерений в таблицы 3.2 и 3.3

Таблица 3.2 – Определение константы электролитического сосуда и удельной электропроводности дистиллированной воды

Наполнение сосуда электролитом	R показание плеча сравнения	m отсчет по шкале реохорда				$R_x = R \cdot m$ Сопровител- ные раствора, ом	κ , электропро- водность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Констан- та сосуда C
		1	2	3	Сред- нее			
1/50 н KCl								
1/100 н KCl								
Вода								

Таблица 3.3 – Определение электропроводности растворов электролита ... при температуре опыта ... °C

№ п/п	Концентрация, моль/л	R	m				R_x , ом	κ_p , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\kappa_{ист}$, ом^{-1}	λ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ЭКВ}^{-1}$	λ/λ_∞	$K_{дис}$
			1	2	3	среднее						
1												
2												
3												
4												
5												
6												

2 На основании полученных данных вычислить:

а) константу электролитического сосуда (по уравнению $C = R \cdot \kappa(KCl)$)
 б) удельную электропроводность дистиллированной воды и растворов электролита для 7 разведений (по уравнению $\kappa = C/R_x$)

в) истинную удельную электропроводность растворов электролита (по уравнению $\kappa_{ист} = \kappa_p - \kappa_{(H_2O)}$)

г) эквивалентную электропроводность растворов (по уравнению $\lambda = \kappa \cdot \varphi \cdot 1000$), используя найденное значение $\kappa_{ист}$

д) эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении λ_∞ исходя из закона независимого движения ионов Кольрауша ($\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^-$). Значения λ_∞^+ и λ_∞^- взять из справочника термодинамических величин;

е) степень электролитической диссоциации (по уравнению $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$)

ж) константу электролитической диссоциации (по уравнению $K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)}$)

з) среднее значение константы диссоциации

3 Проверить приложимость уравнения $K_{\text{дис}} = \alpha^2 C$

4 Построить графики:

а) зависимости удельной и эквивалентной электропроводности, степени диссоциации от разведения раствора $\kappa = f(\varphi)$; $\lambda = f(\varphi)$

б) зависимости эквивалентной электропроводности от квадратного корня из концентрации раствора $\alpha = f(\sqrt{C})$. Рекомендуемый масштаб при построении графиков: ось абсцисс: 8 см – максимальное разведение раствора, л; ось ординат: 1 см = $1 \cdot 10^{-4}$ или $1 \cdot 10^{-3}$ единиц удельной электропроводности; 1 см = 10 единиц эквивалентной электропроводности; 1 см = 0,02 (2 %)

5 Сделать вывод о зависимости степени диссоциации, удельной и эквивалентной электропроводности от разведения раствора

6. Привести графическую зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора по литературным данным и сопоставить с экспериментальными значениями

7. Объяснить причину возрастания эквивалентной электропроводности слабых электролитов при разведении раствора.

8. Выполняется ли закон квадратного корня Кольрауша для слабых электролитов?

Работа 3.2. Определение коэффициента электропроводности сильного электролита

Методика определения константы сосуда и измерения сопротивления растворов, ход работы, масштаб для построения графиков приведены в работе 3.1.

Порядок выполнения работы

Исследуемый раствор 1–1-валентного электролита (раствор галогенида щелочного металла) и его исходная концентрация указываются преподавателем. Измеряют сопротивление растворов электролита при убывающей концентрации. Операцию разбавления повторяют 6 раз.

Для сильных электролитов отношение λ/λ_{∞} характеризует коэффициент электропроводности f_{λ} .

Задания:

1 Для растворов сильных электролитов привести расчет всех показателей, приведенных в таблицах 1 и 2 (работа 2.1)

2 При обработке экспериментальных данных рассчитать константу диссоциации по закону разведения Оствальда для первого, третьего и пятого разбавления растворов и показать, что закон разведения Оствальда к сильным электролитам не применим

3 Построить график зависимости коэффициента электропроводности от разведения раствора, а также график зависимости эквивалентной электропроводности от квадратного корня из концентрации

Лабораторная работа № 4. Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии

Цель: определить константу диссоциации уксусной кислоты

Задачи работы

1. Приготовить раствор уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л
2. Методом последовательного разбавления приготовить растворы уксусной кислоты различной концентрации
3. Определить константу диссоциации кислоты по закону разведения Оствальда

Приборы и реактивы

1. Общелабораторный модуль в комплекте со стаканчиком (50 мл), и кондуктометрическим датчиком для измерения электропроводности
2. Стандартный раствор уксусной кислоты 0,1 моль/л
3. Мерные колбы
4. Лабораторная посуда
5. Дистиллированная вода

Обоснование

Для растворов слабых электролитов выполняется закон разведения Оствальда. Для уксусной кислоты схема диссоциации описывается уравнением:



Если концентрация кислоты C_M , то

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_{\text{H}^+} = \alpha C_M,$$

где α – степень диссоциации кислоты.

Концентрация недиссоциированной кислоты рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1 - \alpha)C_M.$$

Константа диссоциации кислоты может быть представлена в виде:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C_M.$$

Считая, что $1 - \alpha \approx 1$, получаем выражение для расчета степени диссоциации:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C_M}}.$$

Так как электропроводность раствора прямо пропорциональна степени диссоциации, можно сделать предположение, что:

$$\lambda \approx \sqrt{\frac{K}{C_M}},$$

где λ – электропроводность раствора.

Определив электропроводность растворов с различной концентрацией уксусной кислоты, можно определить константу диссоциации, построив график в координатах: $\lambda - \left(\sqrt{\frac{1}{C_M}}\right)$, и по тангенсу угла наклона графика к оси абсцисс определить \sqrt{K} .

Порядок выполнения работы

Приготовить раствор уксусной кислоты с заданной преподавателем концентрацией. Делается серия растворов уксусной кислоты методом последовательного разбавления соответственно в 10, 100 и 1000 раз.

Далее определяется проводимость каждого из растворов. Для этого в стакан наливают 40 мл раствора и опускают в раствор кондуктометрический датчик так, чтобы нижний его край был ниже уровня его воды на 5–10 мм.

Общелaborаторный модуль включается в сеть. Для входа в меню необходимо нажать любую клавишу. Затем выбирается тип эксперимента

«Таймер» (нажатием клавиш «▲» и «▼»), выбор подтверждается нажатием клавиши «ENTER».

После нажатия клавиши «2» появляется окно, в котором необходимо установить интервал измерения «Таймер 00:05». Изменение значения производится нажатием клавиш «▲» и «▼». Для этого необходимо навести рамку на численное значение параметра, и после нажатия клавиши «ENTER», изменить выбранное значение. После установки выбор необходимо подтвердить нажатием клавиши «ENTER». Данные записываются в первый банк данных («N₃: 1»).

Для начала измерения проводимости первого из приготовленных растворов нажимается клавиша «ENTER», при наведенной на слово «Пуск» рамке. Рамка наводится при помощи клавиш «▲» и «▼». Проводится измерение показателя кислотности через 5 с после нажатия кнопки «Пуск».

Затем измеряется проводимость растворов, полученных путем разбавления исходного раствора в 10, 100 и 1000 раз.

Для просмотра данных эксперимента, многократным нажатием клавиши «▶» выбирается окно «Просмотр результатов». В этом окне выбирается номер эксперимента, например, «N эксп.: 1». Для просмотра точек измерений необходимо навести рамку на слово «N точки:», при нажатии клавиши «ENTER» номер точки будет изменяться.

По окончании измерений строится график зависимости электропроводности растворов от концентрации в координатах $\lambda - \left(\sqrt{\frac{1}{C_M}}\right)$ и по тангенсу угла наклона определяется \sqrt{K} . Затем сравнивается полученное значение константы диссоциации с табличным.

Лабораторная работа 5. Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом

Цель: определить константу гидролиза карбоната натрия, хлорида аммония

Задачи работы

1. Приготовить растворы карбоната натрия и хлорида аммония с концентрацией 0,1 моль/л
2. Методом последовательного разбавления приготовить растворы солей различной концентрации (например, разбавлением в 10,100 и 1000 раз)
3. Определить константу гидролиза солей

Приборы и реактивы

1. Общелабораторный модуль в комплекте со стаканчиком (50 мл), двумя электродами для потенциометрических измерений (стеклянный электрод и хлорсеребряный), термодатчик.

2. Стандартные растворы карбоната натрия и хлорида аммония с концентрацией 0,1М

3. Мерные колбы

4. Лабораторная посуда

5. Дистиллированная вода

Обоснование работы

Гидролиз – обратимое взаимодействие солей с водой. В большинстве случаев гидролиз при обычных условиях протекает по первой ступени. Степень гидролиза растет с уменьшением концентрации соли в растворе (при увеличении разбавления раствора). С учетом того, что степень гидролиза для большинства солей не превышает 1 – 3%, тогда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_r}{C_M}}$$

где α – степень гидролиза соли,

K_r – константа гидролиза соли,

C_M – молярная концентрация.

Кроме того, степень гидролиза можно определить как отношение концентрации ионов водорода или гидроксид-ионов к концентрации растворенной соли, считая, что процесс гидролиза ограничивается в основном первой ступенью. Тогда:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg \frac{1}{C_M} - \frac{1}{2} \lg K_r.$$

Зная значение pH при заданной температуре и концентрацию растворенной соли легко определить константу диссоциации. Для этого необходимо построить график в координатах $(pH) - \left(\frac{1}{2} \lg \frac{1}{C_M}\right)$. Отрезок, отсекаемый графиком на оси ординат равен $\frac{1}{2} \lg K_r$.

Порядок выполнения работы

Готовят растворы солей с заданной преподавателем концентрацией. Далее делается серия растворов методом последовательного разбавления соответственно в 10 раз, 100 раз и 1000 раз.

Далее определяется рН каждого из растворов. Для этого в стакан наливают 40 мл раствора и опускают в раствор электрода для потенциометрии так, чтобы нижний их край был ниже уровня воды на 5-10 мм.

Общелaborаторный модуль включается в сеть. Для входа в меню необходимо нажать любую клавишу. Затем выбирается тип эксперимента «Таймер» (нажатием клавиш «▲» и «▼»), выбор подтверждается нажатием клавиши «ENTER».

После нажатия клавиши «2» появляется окно, в котором необходимо установить интервал измерения «Таймер 00:05». Изменение значения производится нажатием клавиш «▲» и «▼». Для этого необходимо навести рамку на численное значение параметра, и после нажатия клавиши «ENTER», изменить выбранное значение. После установки значения выбор необходимо подтвердить нажатием клавиши «ENTER». Данные автоматически записываются в первый банк данных («N эксп.:1»).

Для начала измерения рН первого из приготовленных растворов нажимается клавиша «ENTER», при наведённой на слово «Пуск» рамке. Рамка наводится при помощи клавиш «▲» и «▼». Проводится измерения показателя кислотности через 5 с после нажатия кнопки «Пуск»

Затем измеряется рН растворов, полученных путем разбавления исходного раствора в 10 раз, 100 раз и 1000 раз.

Для просмотра данных эксперимента необходимо нажатием клавиши «5» выбрать окно «Просмотр результатов». В этом окне выбирается номер эксперимента, например, «N эксп.: 1». Для просмотра данных необходимо навести рамку на слово «N точки:», при нажатии клавиши «ENTER» номер точки будет изменяться.

Затем строится график в координатах рН – $\left(\frac{1}{2} \lg \frac{1}{C_M}\right)$ и по отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяется константа диссоциации (на оси ординат отсекается отрезок $\frac{1}{2} \lg K_c$).

Для расчета значения константы гидролиза гидрокарбоната натрия используется формула:

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{(r)II}(H_2CO_3)}$$

где K_{H_2O} – константа диссоциации воды,

$K_{(r)II}(H_2CO_3)$ – константа диссоциации кислоты по второй ступени.

Для хлорида аммония:

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_d(NH_4OH)},$$

где $K_d(NH_4OH)$ – константа диссоциации гидроксида аммония

Расчетные значения сравнивают с экспериментальным и делаются соответствующие выводы.

Лабораторная работа 6. Определение среднего коэффициента активности электролита методом потенциометрии

Цель: определить значения среднего коэффициента активности растворов соляной кислоты методом потенциометрии

Задачи

1. Измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из стеклянного и хлоридсеребряного электродов, с растворами соляной кислоты различной концентрации
2. Способом графической экстраполяции определить значение стандартной ЭДС, используемого гальванического элемента
3. Рассчитать значения среднего коэффициента активности растворов соляной кислоты различной концентрации

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс "Химия" в следующей комплектации:
 - центральный контроллер;
 - модуль «Электрохимия» в комплекте со стаканчиком (50 см^3), датчиком температуры, стеклянным и серебряным электродами и шнурами для подсоединения электродов
2. Раствор соляной кислоты с известной концентрацией (0,1 М)
3. Дистиллированная вода
4. Раствор $AgNO_3$ (примерно 0,01 М)
5. Две пипетки на 10 см^3
6. Лабораторная посуда

Обоснование

Для определения среднего коэффициента активности электролита необходимо составить элемент, состоящий из электродов обратимых относительно катиона и аниона исследуемого электролита. Кроме того, чтобы исключить возникновение диффузионного потенциала, элемент не должен содержать жидкостной границы. Для определения среднего коэффициента активности раствора соляной кислоты можно использовать гальванический элемент, состоящий из хлорсеребряного и стеклянного электродов



ЭДС этого гальванического элемента можно выразить формулой:

$$E = E_{\text{ст}} - E_{\text{хсэ}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - E_{\text{хсэ}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

где $E_{\text{ст}}$ – потенциал стеклянного электрода,
 $E_{\text{хсэ}}$ – потенциал хлорсеребряного электрода,
 $E_{\text{ст}}^0$, $E_{\text{хсэ}}^0$ – стандартные электродные потенциалы электродов,
 a_{Cl^-} , a_{H^+} – активности ионов.

Учитывая, что $E^0 = E_{\text{ст}}^0 - E_{\text{хсэ}}^0$

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}^-} a_{\text{H}^+}) = E_{\text{хсэ}}^0 + \frac{2RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} = \\ &= E^0 + \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm} + \frac{2RT}{F} \ln C_{\text{HCl}}, \end{aligned}$$

где R – универсальная газовая постоянная,
 T – температура, К,
 a_{Cl^-} , a_{H^+} – активности ионов,
 f_{\pm} – коэффициент активности,
 $E_{\text{ст}}^0$, $E_{\text{хсэ}}^0$ – стандартные электродные потенциалы электродов,
 C_{HCl} – молярная концентрация соляной кислоты.

После небольших преобразований получим:

$$E^0 = E - \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln C_{\text{HCl}}.$$

Для предельно разбавленного раствора

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ f_{\pm} \rightarrow 1}} \left(E - \frac{2RT}{F} \ln C_{HCl} \right) = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ f_{\pm} \rightarrow 1}} \left(E^0 - \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm} \right) = E^0.$$

Обозначим $E - \frac{2RT}{F} \ln C_{HCl} = y$.

Согласно теории Дебая – Хюккеля для разбавленных растворов должна наблюдаться прямолинейная зависимость в координатах ($y - c^{1/2}$).

Таким образом, экстраполируя зависимость до нулевой концентрации, мы можем определить значение стандартной ЭДС используемого гальванического элемента.

Зная значение E^0 можно рассчитать средний коэффициент активности раствора соляной кислоты.

Порядок выполнения работы

Перед проведением первого опыта поверхность серебряного электрода осторожно, но тщательно очищают лезвием от оксидов или сульфидов серебра, которые могли образоваться при хранении электродов. Вместо механической очистки можно обработать электрод концентрированным раствором аммиака (несколько минут).

Тщательно вымытый стаканчик на 50 см³ устанавливают в штатив модуля и помещают в него с помощью пипетки 20 см³ раствора соляной кислоты. В стаканчик вносят несколько капель раствора нитрата серебра для создания раствора насыщенного относительно ионов серебра (I) (это необходимо для получения хлорсеребряного электрода, обратимого относительно хлорид-ионов). Далее в стаканчике устанавливают: серебряный и стеклянный электроды и один термодатчик.

Подключение электродов и термодатчика производят согласно приложению.

После установления равновесия (3-5 минут) производят измерение ЭДС гальванического элемента и заносят полученное значение в таблицу.

Производят разбавление раствора соляной кислоты в два раза. Для этого, отбирают пипеткой 10 см³ раствора и помещают вместо него 10 см³ дистиллированной воды (целесообразно использовать две пипетки – одну для раствора, другую для воды). После установления равновесия (3-5 минут) производят измерение ЭДС гальванического элемента и заносят полученное значение в таблицу.

Повторяют разбавление с последующим измерением ЭДС 2-3 раза.

Далее строят график в координатах $y - c^{1/2}$ и экстраполируя зависимость до нулевой концентрации определяем значение E^0 .

Вычисляют значения $\ln f_{\pm}$ и f_{\pm} для различных концентраций раствора HCl и данные заносят в таблицу:

$c_{\text{НСЛ}}, \text{M}$	$E, \text{В}$	y	$\ln f_{\pm}$	f_{\pm}

Сделать выводы по работе.

Лабораторная работа 7. Определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов методом титрования

Цель работы: определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов

Задачи работы

1. Определить аналитическую концентрацию соляной и уксусной кислот в растворах различной концентрации
2. Определить рН растворов электролитов и рассчитать активность ионов водорода в анализируемых растворах

Приборы и реактивы

1. Растворы соляной и уксусной кислот
2. Дистиллированная вода
3. Раствор фенолфталеина
4. Химические стаканы
5. Колбы
6. Пипетки
7. рН-метр
8. Установка для титрования
9. Индикаторный (стеклянный) электрод
10. Электрод сравнения (хлорсеребряный)

Обоснование

Метод измерения ЭДС приложим для определения коэффициентов активности f_{\pm} как сильных, так и слабых не полностью диссоциированных электролитов, у которых α значительно < 1 .

Согласно теории Дебая-Хюккеля, сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциируют на ионы в растворах любой концентрации ($\alpha = 1$). Поэтому концентрация ионов в растворах сильных электролитов равна аналитической (общей) концентрации электролита в растворе (моль/л).

В растворах слабых электролитов концентрация ионов зависит от степени диссоциации электролита. Например, в 1 М растворах одноосновных кислот сильного (HCl) и слабого (CH_3COOH) электролитов аналитическое титрование покажет одинаковое содержание кислотного водорода – 1 моль/л. Однако содержание ионов водорода в этих растворах сильно различается. В 1 М растворе уксусной кислоты степень диссоциации при 25°C 0,0042, поэтому концентрация ионов водорода в этом растворе, согласно уравнению $C_{ист} = C \cdot \alpha$, равна $C_{H^+} = C_{кисл} \cdot \alpha = 0,0042$ моль/л.

Степень диссоциаций слабого бинарного электролита определяется исходя из закона разведения Оствальда. Для разбавленного раствора $\alpha \ll 1$ и закон разведения описывается уравнением $K_{дис} = \alpha^2 \cdot C$, откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{дис}}{C}}.$$

Тогда при 25°C для 1 М раствора CH_3COOH :

$$\alpha = \sqrt{1,754 \cdot 10^{-5}} = 0,0042.$$

Концентрацию ионов водорода в растворе слабой кислоты HA также можно вычислить, если дана общая концентрация кислоты, исходя из константы диссоциации. Из уравнения реакции диссоциации кислоты $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$, согласно закону действия масс, имеем:

$$K_{дис} = C_{H^+} \cdot \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}.$$

Так как степень диссоциации мала, то концентрация молекул кислоты при равновесии C_{HA} фактически равна общей концентрации кислоты $C_{кисл}$. Из уравнения реакции диссоциации следует, что $C_{H^+} = C_{A^-}$, поэтому можно записать уравнение константы диссоциации в следующем виде:

$$K_{дис} = \frac{C_{H^+}^2}{C_{кисл}},$$

откуда:

$$C_{H^+} = \sqrt{K_{\text{дис}} \cdot C_{\text{кисл}}}$$

Так в 1 М растворе CH_3COOH концентрация ионов водорода при 25°C равна:

$$C_{H^+} = \sqrt{1,754 \cdot 10^{-5}} = 0,0042 \text{ моль/л.}$$

В растворах слабых электролитов из-за незначительного числа ионов в растворе не может возникнуть ионная атмосфера, поэтому электростатическое взаимодействие ионов практически отсутствует и коэффициент активности без большой ошибки может быть принят равным единице. Тогда активность ионов водорода равна их концентрации в растворе $\alpha_{H^+} \approx C_{H^+}$ или с учетом уравнения $C_{\text{ист}} = C \cdot \alpha$, имеем:

$$\alpha_{H^+} = C_{\text{кисл}} \alpha.$$

В растворе соляной кислоты вследствие полной диссоциации концентрация ионов водорода равна аналитической концентрации кислоты ($C_{H^+} = C_{\text{кисл}}$) и, казалось бы, эта концентрация ионов водорода в растворе должна определять активную кислотность раствора. Однако если определять свойства 1 М раствора HCl или любого сильного электролита, то он ведет себя так, будто свободных ионов в растворе меньше их общего количества, что объясняется межйонным взаимодействием. Поэтому активность a_{\pm} ионов в растворе определяется уравнением ($a_{\pm} = C_{\pm} \cdot f_{\pm}$). Условно считая, что

$$a_{H^+} \approx a_{Cl^-} \approx a_{\pm} \text{ и } f_{H^+} \approx f_{Cl^-} \approx f_{\pm}, \text{ получим:}$$

$$a_{H^+} = C_{H^+} f_{H^+} = C_{\text{кисл}} \cdot f_{\pm} = 1 \cdot 0,809 = 0,809 \text{ моль/л.}$$

Так как в растворе соляной кислоты, которая диссоциирует на один катион и один анион ($n_+ = n_- = 1$) следует:

$$C_{H^+} = C_{Cl^-} = C_{\pm} = C_{\text{кисл}}.$$

В настоящее время для характеристики содержания ионов водорода в растворе используют водородный показатель - рН. Ни один из методов измерения рН – ни потенциометрический, ни индикаторный не дает значения концентрации ионов водорода, а указывает на активность водородных ионов:

$$pH = -\lg a_{H^+}.$$

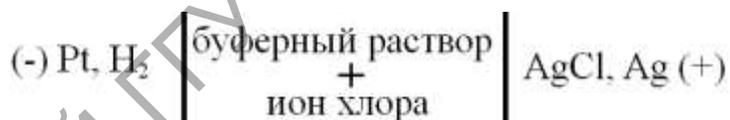
Величина a_{H^+} , представляющая активность ионов водорода, равна произведению концентрации ионов водорода на коэффициент активности, следовательно,

$$pH = -\lg(C_{H^+} \cdot f_{H^+}).$$

Водородный показатель – характеристика условная вследствие того, что в его понятие входит активность отдельного иона (иона водорода), тогда как в растворе мы имеем ионы противоположных знаков. Изолировать же ионы одного знака невозможно, поэтому нельзя определить и активность одного иона.

Широкое распространение для массовых определений водородного показателя получает способ стандартизации его практических измерений по различным буферным растворам, имеющим постоянное значение pH. Наиболее точным методом является потенциометрический, основанный на измерении ЭДС гальванических элементов. Для этой цели пользуются так называемыми индикаторными электродами, потенциал которых зависит от активности ионов водорода в растворе. В качестве pH-индикаторных электродов могут быть использованы водородный, стеклянный, хингидронный, или сурьмяный.

Определять pH лучше всего с помощью цепей без переноса. Американское национальное бюро стандартов рекомендует использовать для этой цели цепь типа:



Измерения с такими цепями применяются для определения pH стандартов, используемых для калибровки pH-метров (приборов, применяемых для определения pH растворов).

Порядок выполнения работы

Для определения аналитической концентрации кислот используют растворы соляной и уксусной кислот примерно следующих нормальностей: 0,1; 0,01; 0,001.

При аналитическом определении концентрации кислот в три пронумерованные конические колбы переносят определенное количество исходного раствора, например по 5 мл приблизительно 0,1 н раствора HCl , добавляют 3 капли фенолфталеина и быстро титруют 0,05 н раствором щелочи до появления малинового окрашивания. Обычно при стоянии раствора окраска быстро исчезает. Это происходит вследствие нейтрализации избытка щелочи углекислым газом воздуха.

При работе с разбавленными растворами объем проб для титрования полезно увеличить объемы растворов кислот, необходимые для титрования, указаны в таблице 1. Соответственно, следует увеличить объемы колб, применяемых для титрования. Среднее значение трех параллельных титрований всех исходных растворов соляной и уксусной кислот заносят в таблице 1.

Чтобы определить активность ионов водорода (или pH растворов), составляют гальваническую цепь из индикаторного (стеклянного или хингидронного) электрода и электрода сравнения (хлорсеребряного или каломельного) с устойчивым хорошо известным электродным потенциалом.

Перед работой нужно ознакомиться с методикой потенциометрического определения pH растворов. В данной работе в качестве индикаторного электрода удобнее применять стеклянный, а в качестве электрода сравнения - хлорсеребряный и пользоваться pH-метром pH-121.

Наливают в стаканчик 15–20 мл исходного раствора, составляют гальванический элемент, который подключают к измерительному прибору, и определяют pH раствора.

Затем в чистый стаканчик наливают следующий раствор (15–20 мл), электроды промывают дистиллированной водой, осушают фильтровальной бумагой. Снова измеряют pH и т.д. Результаты измерений заносят в таблицу 1.

Таблица 7.1 – Определение аналитической концентрации и активности ионов водорода в растворах соляной и уксусной кислот

Электролит	<i>HCl</i>	<i>CH₃COOH</i>	<i>HCl</i>	<i>CH₃COOH</i>	<i>HCl</i>	<i>CH₃COOH</i>
Приблизительная концентрация растворов кислот, н	0,1	0,1	0,01	0,01	0,001	0,001
Объемы растворов кислот, необходимые для титрования, мл	5	5	20	20	50	50
Объемы 0,05 н раствора <i>NaOH</i> , пошедшие на титрование, V мл (среднее значение)						
Аналитическая концентрация кислот <i>C</i> , моль/л						
pH						
Активность ионов						

водорода, a_{H^+}						
Коэффициент активности f_{H^+}						
Коэффициент активности f_{H^+} , вычисленный по предельному закону Дебая-Хюккеля						
Концентрация ионов водорода в растворе CH_3COOH (рассчитанная)						

Задания:

1 Заполнить таблицу 1. Рассчитать аналитическую концентрацию растворов кислот по уравнению:

$$C_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{кисл}} = C_{\text{щел}} \cdot V_{\text{щел}}$$

2 Указать, с помощью какого индикаторного электрода проводилось определение pH растворов кислот. Назвать электрод сравнения и записать электрохимическую схему гальванического элемента

3 Исходя из значений pH, рассчитать активность и коэффициент активности ионов водорода в растворах соляной и уксусной кислот. Сделать вывод, как изменяется f_{H^+} с разбавлением раствора HCl . Рассчитать f_{H^+} в растворах HCl по ПЗДГ и сопоставить эти значения с экспериментальными

4 Рассчитать концентрацию ионов H^+ в растворах CH_3COOH различной концентрации по уравнению $C_{H^+} = \sqrt{K_{\text{дис}} \cdot C_{\text{кисл}}}$. Сопоставить концентрацию и активность ионов водорода в растворах CH_3COOH ; сделать вывод о величине коэффициента активности. Сопоставить активность ионов водорода в растворах сильной (HCl) и слабой (CH_3COOH) кислот с их аналитической концентрацией. Сделать вывод по итогам эксперимента и результатам расчета.

Лабораторная работа 8. Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ»

1. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ

Адсорбционное уравнение Гиббса имеет следующий вид:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (\text{моль/см}^2),$$

где C – концентрация ПАВ (моль/л);
 R – универсальная газовая постоянная; $8,32 \cdot 10^7$ эрг/моль·К
 T – абсолютная температура, К;
 $\frac{d\sigma}{dc}$ – поверхностная активность вещества (названа по предложению Ребиндера).

При малых концентрациях ПАВ в растворе $dC \approx \Delta C \approx C$ и уравнение Гиббса имеет вид:

$$\Gamma = -\frac{\Delta\sigma}{RT},$$

где $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$ – поверхностное или двумерное давление.

После определения величины предельной адсорбции Γ_∞ графическим способом можно рассчитать площадь, приходящуюся на 1 молекулу ПАВ в поверхностном слое S_0 и толщину адсорбционного слоя l_∞ по формулам:

$$S_0 = \frac{1 \text{ см}^2}{\Gamma_\infty \cdot N_0}.$$

Б.А. Шишковский опытным путем вывел зависимость поверхностного натяжения от концентрации жирных кислот в водных растворах:

$$\sigma = \sigma_0 - b \cdot \lg(1 + ac),$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды;
 σ – поверхностное натяжение растворов кислот;
 c – концентрация, моль /л;
 a и b – эмпирические константы.

Пример 1.

При изучении адсорбции стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$ на поверхности водного раствора определено, что максимальная величина адсорбции $\Gamma_\infty = 7,465 \cdot 10^{-10}$ моль·см⁻². Плотность кислоты $0,85$ г·см⁻³. Найти площадь поперечного сечения молекулы S и длину молекулы l .

Решение:

Площадь, занимаемая одним молекул кислоты при образовании мономолекулярного слоя, есть величина, обратная Γ_{∞} :

$$\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = \frac{1}{7,465 \cdot 10^{-10}} = 1,340 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Тогда площадь, занимаемая одной молекулой, или же площадь поперечного сечения молекулы:

$$S = \frac{1,340 \cdot 10^9}{N_A} = 22,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2.$$

Объем одного моля кислоты равен отношению молярной массы к плотности:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{285}{0,85} = 335,0 \text{ см} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Если молекулы кислоты расположены в виде монослоя, то высота монослоя или же длина молекулы определяется из соотношения:

$$V = S \cdot l \cdot N_A.$$

отсюда $l = \frac{V}{S \cdot N_A} = \frac{335,0}{22,2 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 25 \cdot 10^{-16} \text{ см}.$

Следует отметить, что впервые в истории химии размеры молекулы были определены на основании уравнений Гиббса и Ленгмюра, а впоследствии подтверждены и другими методами.

Ответ: $S = 22,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $l = 25 \cdot 10^{-16} \text{ см}.$

Пример 2.

Изменение поверхностного натяжения σ водных растворов масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ с концентрацией C при температуре 20°C подчиняется эмпирическому уравнению Шишковского, где $b=0,0298 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ и $a=19,84 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Поверхностное натяжение чистой воды при 20°C равно $\sigma_0 = 0,007275 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$. Найти поверхностное натяжение и величину адсорбции для $0,01\text{M}$ раствора кислоты. Рассчитать предельное значение адсорбции Γ_{∞} .

Решение:

По уравнению Шишковского находим значение σ для 0,01 молярного раствора кислоты:

$$\sigma = \sigma_0 - blg(1 + ac) = 00,07275 - 0,0298 \cdot \lg(1 + 19,84 \cdot 0,01) = 0,07041 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Величину адсорбции Γ находим по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}.$$

Производная $\frac{d\sigma}{dc}$ при $C = 0,01$ моль \cdot л $^{-1}$ равна:

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{a \cdot b}{2,303 \cdot (1 + ac)} = -\frac{19,84 \cdot 0,0298}{2,303 \cdot (1 + 19,84 \cdot 0,01)} = -0,2142 \text{ Н} \cdot \text{л} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Таким образом, адсорбция равна:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{b}{2,303 \cdot RT} \cdot \frac{ac}{(1 + ac)} = \frac{0,01 \cdot (-0,2142)}{8,314 \cdot 293} = 8,789 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}.$$

При больших концентрациях: $1 + a \cdot C \approx a \cdot C$,

$$\Gamma_{\infty} = \frac{b}{2,303 \cdot RT} = \frac{0,0298}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 293} = 5,31 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Ответ: $\Gamma_{\infty} = 5,31 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot м $^{-2}$.

Работа 8.1 Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера

Цель работы: определить поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей

Задачи работы

1. Определить константу сосуда
2. Рассчитать поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей и сопоставить с табличными значениями

Приборы и реактивы

1. Прибор Ребиндера
2. Дистиллированная вода

3. Этиловый спирт
4. Бензол
5. Тoluол
6. Глицерин
7. Центрифужные пробирки
8. Конические колбы

Обоснование работы

Для практических измерений поверхностного натяжения удобно пользоваться прибором, разработанным П. А. Ребиндером. Он состоит из сосуда Ребиндера 1, манометра 2 и водного аспиратора 3, создающего в установке разряжение (рисунок 1).

Размер сосуда Ребиндера: высота 6 см, диаметр 1,5–2 см. Он может быть заменен центрифужной пробиркой, при этом капилляр с пробкой вставляется по центру пробирки. Основной частью сосуда Ребиндера является трубка *a* с капиллярным кончиком, который должен иметь острые, ровные края. Если трубку с капиллярным кончиком опустить в жидкость, а затем в установке создать разряжение, то при некотором давлении *p* из капилляра выскочит пузырек воздуха. Это происходит тогда, когда избыток внешнего давления оказывается достаточным для преодоления поверхностного натяжения жидкости.

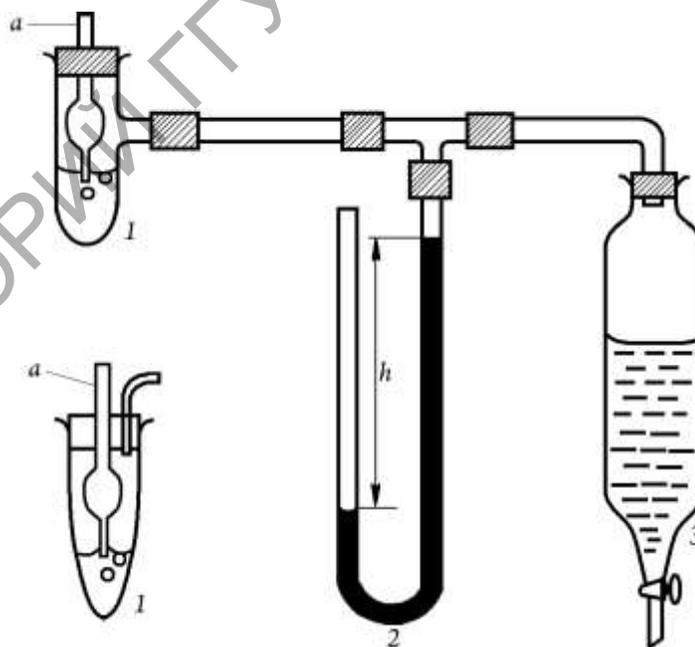


Рисунок 8.1 – Установка Ребиндера для определения поверхностного натяжения жидкостей по методу наибольшего давления газовых пузырьков:

1 – сосуд Ребиндера; 2 – манометр; 3 – водяной аспиратор

Показание манометра в момент проскока пузырька зависит не только от поверхностного натяжения испытуемого раствора, но и от размеров капиллярного кончика. Максимальное давление в пузырьке равно силе поверхностного натяжения жидкости в капилляре с радиусом r .

$$p = 2 \cdot \pi \cdot \sigma \quad \text{или} \quad \sigma = K \cdot p,$$

где K – константа, зависящая от размеров капиллярного кончика,
 σ – поверхностное натяжение,
 p – давление жидкости в пузырьке.

Значение K , определяют, используя стандартную жидкость с известным поверхностным натяжением σ_0 , для чего берут дистиллированную воду, тогда

$$K = \frac{\sigma_0}{p_0}.$$

Для двух жидкостей с поверхностным натяжением σ_0 и σ при определении давления с одним и тем же капилляром имеем:

$$K = \frac{\sigma_0}{p_0} \quad \text{и} \quad K = \frac{\sigma}{p}.$$

Следовательно:

$$\frac{\sigma_0}{p_0} = \frac{\sigma}{p}.$$

Тогда:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{p}{p_0}.$$

В манометрической трубке (h миллиметров водяного столба):

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{h}{h_0}.$$

Отношение σ_0/h_0 есть величина постоянная – константа капилляра K :

$$K = \sigma_0/h_0,$$

откуда

$$\sigma = K \cdot h.$$

Рекомендуется работать с капиллярами, для которых $K \approx 0,3 - 0,5$.

Порядок выполнения работы

Перед началом работы сосуд Ребиндера и трубку с капилляром промывают хромовой смесью и дистиллированной водой, так как малейшее загрязнение этой части прибора приводит к ошибке в измерениях. Из капилляра оставшуюся жидкость удаляют путем легкого прикосновения к фильтровальной бумаге.

Определение константы капилляра производят следующим образом. В сосуд Ребиндера наливают столько дистиллированной воды, чтобы в плотно закрытом резиновой пробкой сосуде капилляр только касался поверхности воды, слегка приподнимая ее (рис. 8.1). Если воды в сосуде немного больше и капилляр погружен глубоко, то, передвигая трубку a в пробке, добиваются касания капилляром поверхности воды или ее избыток отбирают пипеткой.

Открывая кран аспиратора, создают такое разряжение внутри установки, чтобы через капиллярный кончик пузырьки воздуха проходили со скоростью примерно по одному два в секунду. Нельзя допускать образования устойчивых гроздьев пузырьков или слишком медленного их возникновения.

Перед измерением установку обязательно проверяют на герметичность. Для этого в приборе создают разряжение и закрывают зажим аспиратора; если установка герметична, то разность уровней манометрической жидкости не должна изменяться.

Установив определенную частоту проскакивания пузырьков воздуха, производят по манометру не менее трех отсчетов максимальной разности уровней манометрической жидкости в левом и правом колене манометра h (миллиметров водяного столба). Отсчет h_0 производят в момент проскока пузырьков воздуха, так как разность уровней манометрической жидкости все время колеблется. При образовании пузырька устанавливается определенное давление, когда пузырек лопается, давление сразу падает и затем опять начинает повышаться вследствие возникновения нового пузырька. Рассчитывают константу капилляра по уравнению ($K = \sigma_0/h_0$). Значение поверхностного натяжения воды σ_0 при комнатной температуре находят в справочнике. Затем определяют поверхностное натяжение индивидуальных веществ (этилового спирта, бензола, толуола, глицерина) при комнатной температуре.

Бензол наливают в сосуд Ребиндера под тягой, остатки его после измерений выливают в склянку для отходов бензола, находящуюся в вытяжном шкафу.

Для определения поверхностного натяжения при определенной температуре сосуд Ребиндера с исследуемой жидкостью помещают в водяной термостат и спустя 10 мин приступают к измерению.

При определении поверхностного натяжения, индивидуальных жидкостей сосуд Ребиндера и трубку *a* обязательно промывают спиртом-ректификатом и осушают струей воздуха с помощью резиновой груши. Жидкость наливают в чистый сухой сосуд Ребиндера, закрывают пробкой с трубкой *a* и приступают к определению максимальной разности уровней манометрической жидкости в момент проскока пузырьков воздуха *h*.

Поверхностное натяжение рассчитывают по уравнению $\sigma = K \cdot h$ и сопоставляют полученные данные с табличными величинами. Убедившись в правильности определения поверхностного натяжения, приступают к выполнению второй работы.

Задания

- 1 Заполнить таблицу 8.1
- 2 Рассчитать поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей и сопоставить с табличными значениями
- 3 Сделать вывод по результатам эксперимента

Таблица 8.1 – Определение поверхностного натяжения индивидуальных жидкостей и сопоставление полученных данных с табличными значениями

Вещество	t° опыта = ... $^\circ\text{C}$					
	Константа капилляра $K = \dots$					
	Разность уровней манометра h , мм				σ , эрг/см ²	
	1	2	3	среднее	опыт	таблица
Вода						
Этиловый спирт						
Бензол						
Глицерин						

Работа 8.2 Определение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ» по изменению поверхностного натяжения растворов

Цель работы: определить адсорбцию ПАВ на границе раздела «жидкость-газ»

Задачи работы:

1 Определить поверхностное натяжение водных растворов ПАВ различных концентраций

2. Построить изотерму поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ

3. Рассчитать по уравнению Гиббса, исходя из изотермы поверхностного натяжения, величину адсорбции

4. Построить изотерму адсорбции ПАВ на границе раздела «раствор-воздух»

5. Рассчитать площадь S_0 , занимаемую одной молекулой ПАВ, и толщину адсорбционного слоя l_∞ на границе раздела раствор-воздух

Порядок выполнения работы

Исследование адсорбции ПАВ на границе раздела раствор-воздух методом измерения поверхностного натяжения выполняют следующим образом. Для работы могут быть использованы следующие исходные растворы ПАВ: 2 М раствор этилового спирта; 1,5 М растворы пропилового и изопропилового спирта; 0,5 М раствор бутилового спирта; 0,2 М раствор изоамилового спирта; 0,1 М раствор амилового спирта; 2 М раствор уксусной кислоты; 1 М раствор пропионовой кислоты; 0,5 М раствор масляной кислоты; 0,01 М раствор п-валерьяновой кислоты.

Из исходного раствора ПАВ готовят растворы различной концентрации посредством разбавления вдвое. Берут шесть сухих пронумерованных конических колб объемом 50–100 мл. В пять колб № 2–6 наливают пипеткой по 10 мл дистиллированной воды. Переносят пипеткой по 10 мл исходного раствора в первую и вторую колбы. Перемешивают путем встряхивания разбавленный вдвое раствор во второй колбе и ополаскивают несколько раз пипетку, заполняя ее раствором и выливая обратно в колбу. Затем этой же пипеткой отбирают 10 мл приготовленного раствора из второй колбы и добавляют его в следующую колбу, перемешивают и т. д. до тех пор, пока не получат шесть растворов различной концентрации.

Измерение σ приготовленных растворов ПАВ начинают с наиболее разбавленного раствора и постепенно переходят к растворам большей концентрации. Перед измерением поверхностного натяжения σ сосуд Ребиндера и трубку дважды ополаскивают исследуемым раствором, удаляя из капиллярного кончика оставшуюся жидкость прикосновением капилляра к фильтровальной бумаге.

Таблица 8.2 – Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ ... в зависимости от концентрации и адсорбция ПАВ на границе раздела раствор-воздух

t опыта = ... °С	Константа капилляра K – ...
--------------------	-------------------------------

№ п/п	C, моль/л	h, мм				σ , эрг/см ²	z, эрг/см ²	Γ , моль/см ²
		1	2	3	среднее			
1								
2								
3								
4								
5								
6								

Задания:

1 Заполнить таблицу 8.2, рассчитать по вышеприведенному уравнению поверхностное натяжение σ водных растворов ПАВ, значения которых занести в таблицу

2 На границе раздела водный раствор ПАВ - воздух, исходя из значений поверхностного натяжения σ , построить графики и произвести расчеты:

а) вычертить на миллиметровой бумаге изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$. Масштаб для построения изотермы: если исходная концентрация ПАВ 0,5 или 1,5–2 моля, то на оси абсцисс надо ваять соответственно 80 мм или 120 мм, а на оси ординат 2 эрга – 10 мм. Изотерма поверхностного натяжения падает с увеличением концентрации сначала быстро, а затем падение замедляется, и изотерма приближается к некоторой прямой параллельной оси абсцисс, так как поверхностное натяжение достигает наименьшего значения и не изменяется с увеличением концентрации ПАВ вследствие достижения предела адсорбции;

б) рассчитать величину адсорбции ПАВ. Зависимость адсорбции $d\sigma/dC$ и равновесной концентрации ПАВ C дает уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (\text{моль/см}^2).$$

Это уравнение позволяет по изотерме поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ вычислить величину адсорбции. Такое вычисление удобно производить графическим методом. Крутизна наклона изотермы, определяемая тангенсом угла наклона, характеризует поверхностную активность G (уравнение $G = -\frac{d\sigma}{dC}$). К изотерме поверхностного натяжения в разных точках (рисунок 7.2), отвечающих взятым концентрациям, строят касательные до пересечения их с осью ординат. Например, точка a на изотерме соответствует поверхностному натяжению 0,25 М раствора ПАВ: через нее проводят касательную ab и линию,

параллельную оси абсцисс ad , определяют тангенс угла наклона $tg\alpha = \frac{bd}{ad}$, следовательно, $G = \frac{bd}{ad}$.

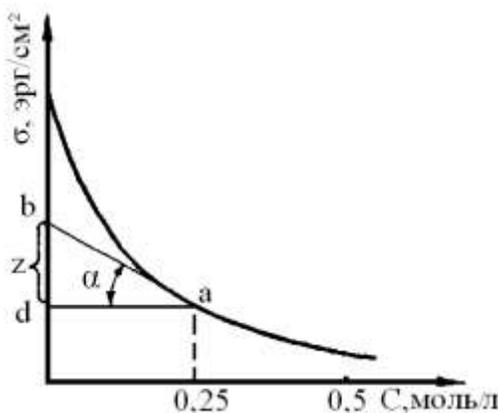


Рисунок 8.2 – Расчет адсорбции графическим методом по изотерме поверхностного натяжения

Подставив длину отрезка bd , выраженную в единицах поверхностного натяжения, обозначенную через z , в уравнение Гиббса получают:

$$\Gamma = \frac{z}{RT}$$

При расчетах R выражают в эргах ($R = 8,32 \cdot 10^7$ эрг/моль-град). Таким способом рассчитываются величины адсорбции для тех концентраций, для которых в соответствующих точках на кривой построены касательные

3 Исходя из изотермы Гиббса поверхностного натяжения, графически определить z и по уравнению рассчитать адсорбцию для всех исследуемых растворов ПАВ. Полученные значения величин z и адсорбции Γ занести в таблицу 1:

а) построить изотерму адсорбции $\Gamma = f(C)$, откладывая на оси ординат адсорбцию (моль/см²), на оси абсцисс – концентрацию (моль/л);

б) зная максимальную адсорбцию ПАВ Γ_∞ рассчитать площадь S_0 , приходящуюся на одну молекулу ПАВ в поверхностном слое, по уравнению:

$$S_0 = \frac{1 \text{ см}^2}{\Gamma_\infty \cdot N_0},$$

где N_0 – число Авогадро.

в) рассчитать толщину адсорбционного слоя l_{∞} по уравнению:

$$l_{\infty} = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{d},$$

где M – молекулярная масса

d – плотность ПАВ.

г) сделать вывод об изменении поверхностного натяжения, величины адсорбции с увеличением концентрации ПАВ в растворе

Лабораторная работа № 9 Изучение процессов сорбции ионов металлов на ионообменных смолах

Цель: определить ионно-обменную емкость смолы КУ-2-8 по отношению к ионам меди

Задачи

1. Определить максимальную ионно-обменную емкость по ионам меди
2. Построить изотерму сорбции

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Общая химия» в следующей комплектации: центральный контроллер, модуль «Фотоколориметр»
2. Раствор сульфата меди 0.5 М (стандартный раствор №1)
3. Раствор сульфата меди 0.005 М (стандартный раствор №2)
4. Аммиак, 12 %-ный раствор
5. Ионно-обменная смола КУ-2-8
6. Дистиллированная вода
7. Конические колбы
8. Мерные колбы емкостью 25 мл и 50 мл
9. Пипетки градуированные емкостью 1 мл, 2 мл и 5 мл
10. Набор кювет, толщина 3см
11. Весы

Обоснование

Адсорбция – процесс концентрирования вещества на поверхности адсорбента. Наиболее распространённым адсорбентом, широко используемым в различных технологических процессах, является активированный уголь. Равновесие адсорбционных процессов, как правило, описывается изотермой адсорбции, показывающей зависимость количество адсорбированного вещества,

отнесённого к массе адсорбента от равновесной концентрации адсорбата. Существуют различные типы изотерм адсорбции, но наиболее часто используемые являются изотермы Ленгмюра:

$$A = \frac{Kc}{1-Kc},$$

где K – константа адсорбции,

c – равновесная концентрация адсорбата,

A – количество адсорбированного вещества, моль/г.

Используется также изотерма Френдлиха:

$$A = Kc^{\frac{1}{n}},$$

где K – константа адсорбции,

c – равновесная концентрация адсорбата,

A – количество адсорбированного вещества, моль/г,

$1/n$ – эмпирический показатель.

Описание процесса адсорбции соответствует описанию мономолекулярной адсорбции и имеет некоторые ограничения, т.к. процесс адсорбции не всегда носит мономолекулярный характер адсорбированного слоя. Изотерма Френдлиха, как правило, используется при описании реальных технологических процессов и носит эмпирический характер.

Для определения количества адсорбированного вещества необходимо знать исходную концентрацию адсорбата в растворе, его равновесную концентрацию (конечную) и массу адсорбента. В данном случае количество адсорбированного вещества определяется как:

$$A = \frac{c_{\text{исх}} - c_{\text{кон}}}{m_{\text{ад}}} \cdot V_p,$$

где A – количество адсорбированного вещества,

$c_{\text{исх}}$ – исходная концентрация адсорбата в растворе,

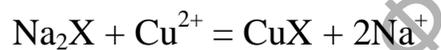
$c_{\text{кон}}$ – равновесная (конечная) концентрация адсорбата в растворе,

$m_{\text{ад}}$ – масса адсорбента,

V_p – объем раствора.

При определении типа изотермы сорбции проводится линеаризация измерений в координатах: для изотермы Френдлиха: « $\ln A - \ln C$ », для изотермы Ленгмюра: « $1/A - C$ ».

Одной из разновидностью процесса сорбции является ионообменные процессы с участием, так называемых, ионно-обменных смол. Принцип их действия можно описать следующей схемой: на поверхности ионообменника имеется большое количество ионов, как правило, ионов щелочных металлов. При контакте с раствором, содержащим ионы других металлов, происходит обмен ионами, так как ионы находящиеся в растворе обладают большим сродством к поверхности, чем ионы щелочных металлов. В результате реакции обмена происходит процесс обогащения поверхности ионами из раствора и выходом ионов щелочных металлов в раствор. Условно реакция может быть описана по схеме:



где X – органическая часть ионно-обменных смол.

Данный метод получил большое распространение при очистке сточных вод от ионов тяжёлых металлов, умягчений воды.

Метод определения концентрации катионов Cu^{2+} основан на оценке взаимодействия растворённого вещества со светом определённой длины волны. Для проведения фотоколориметрического анализа необходимо проведение следующих операций:

1. Определение оптимальной длины волны. Для этого готовится стандартный раствор сульфата меди (II). Добавляется раствор аммиачной воды для получения насыщенного синего раствора аммиачного комплекса меди и проводится измерение оптической плотности раствора в зависимости от длины волны проходящего света. Длина волны в данном случае выбирается такая, при которой отмечается наибольшая оптическая плотность раствора, то есть для которой наблюдается наибольшее взаимодействие вещества и света.

2. Построение калибровочного графика зависимости оптической плотности от концентрации растворённого вещества с использованием длин волны определённой в пункте 1. Для построения калибровочного графика готовятся стандартные растворы с различной концентрацией растворённого вещества. После чего проводятся измерения их оптических плотностей. Затем строится калибровочный график. При определении концентрации метиленового синего используется только та часть графика, где наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации. Определение содержания метиленового синего в рабочих растворах возможно только в пределах, определяемых калибровочным графиком.

3. При оценке концентрации рабочих растворов необходимо провести первичную оценку раствора, т.к. человеческий глаз наиболее чувствительный метод определения цвета раствора и его насыщенности. Для этого необходимо сравнить цвет раствора и его интенсивность с растворами, приготовленными для построения калибровочного графика. Если цветовая насыщенность рабочего раствора выше, чем у стандартного раствора самой высокой концентрации, то необходимо провести его разбавление.

Порядок проведения работы

Готовится серия растворов сульфата меди с концентрацией 0,005 М; 0,001 М; 0,02 М; 0,03 М; 0,04 М; 0,05 М; 0,06 М. Для этого в шесть мерных колб вместимостью 50,0 мл вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мл стандартного раствора меди №1.

Готовим 7 навесок адсорбента по 0,1 г. Приготовленные навески помещаются в конические колбы и заливаются 20 мл раствора сульфата меди с различной концентрацией. Процесс сорбции проводится в течение 24 часов.

После сорбции проводится оценка равновесной концентрации адсорбата в растворе. Для этого раствор фильтруют, полученный раствор анализируется фотоколориметрически.

Построение градуировочного графика

Готовится 5 эталонных растворов с содержанием меди (II) 0.0005М; 0,002М; 0,004М; 0,006М; 0,008М. Для этого в пять мерных колб вместимостью 25,0 мл вносятся 0,25; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мл стандартного раствора меди №2. В каждую из колб добавляется по 3 мл раствора аммиака. Растворы разбавляются дистиллированной водой до меток. В качестве раствора сравнения используется дистиллированная вода. Раствор сравнения помещается в кювету толщиной 3,0 см. Ручкой установки длин волн устанавливается длина волны $\lambda = 620$ нм. В кюветное отделение модуля «Фотоколориметр» устанавливается кювета с раствором сравнения.

Модуль «Фотоколориметр» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, а контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ–порта. Контроллер включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Фотоколориметр». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь

включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливаются галочки напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появятся текущие значения интенсивности светового потока в условных единицах). Далее необходимо установить значение силы тока в столбце «Исполнительные устройства» так, чтобы значение интенсивности соответствовало значению близкому к максимальному. Полученное значение интенсивности I_0 будет использовано при расчёте оптической плотности. Остальные опции в столбце «Использованные устройства» должны быть отключены.

Помещают стандартный раствор в кювету толщиной 3,0 см, начиная с наименьшей концентрации. Кювету устанавливают в кюветное отделение модуля «Фотоколориметр». Длину волны и силу тока оставляют прежней.

В ходе работы изменяется концентрация раствора, поэтому устанавливается режим измерения по варьируемому параметру. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» отключается пункт «Автоматический режим» (необходимо снять галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: для всех работ рекомендуется проводить измерения через 10 с. Для этого в поле «Интервал измерений» выставляется значение «10».

Далее в соответствующих полях вводится значение параметра: концентрация фотометрируемого раствора. Для каждого стандартного раствора производится измерение интенсивности светового потока путём нажатия кнопки «Измерение». Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения интенсивности передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график нажатием кнопки с видом графика на панели инструментов. Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Выбирается для оси абсцисс (x) «Варьируемый параметр», а для оси ординат (y) – требуемый канал, в нашем случае – «1. ЭДС».

Для того чтобы оценить значение оптической плотности и построить градуировочный график необходимо передать полученные значения интенсивности на результирующий график путём нажатия «Все точки на рез. график». Далее необходимо оценить значение оптической плотности как $A = \lg(I_0/I)$. Для этого в закладке «Результат» необходимо ввести формулу для пересчёта оси Y в правом нижнем углу (например, $\lg(5,0375/y)$) и нажать кнопку «Расчёт».

Для нахождения уравнения прямой, описывающей градуировочный график методом МНК необходимо нажать кнопку (вставить из fig 5). Далее произвести расчёт параметров уравнения прямой с помощью кнопки «Расчёт».

Для определения концентрации ионов меди в растворе после сорбции в мерную колбу вместимостью 25 мл вводится аликвота анализируемого раствора (5 мл) и разбавляется водой до метки. Раствор фотометрируется в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика. Перед фотометрированием анализируемого раствора определение I_0 повторяется, сила тока остаётся прежней. Затем рассчитывается значение оптической плотности исследуемого раствора по формуле $A_x = \lg(I_0/I)$. По значению A_x с помощью уравнения прямой градуировочного графика находится соответствующее ему значение концентрации.

Затем строится изотерма сорбции $A = f(C_0)$, определяется максимальная ионообменная ёмкость по меди A_{\max} . Определяется тип полученной изотермы, путём построения зависимости в координатах « $\ln A - \ln C$ » и « $1/A - C$ ». Делается вывод о механизме сорбции.

2.2 Задания к лабораторным работам

2.2.1 Задания к лабораторной работе № 1 «Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена» и лабораторной работе № 2 «Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей»

Вопросы и задачи

1. Объясните, почему внутренняя энергия изолированной термодинамической системы величина постоянная?
2. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
3. Что называется теплотами образования и сгорания веществ?
5. Докажите, что закон Гесса – частный случай первого закона термодинамики.
6. Как рассчитывается тепловой эффект химических реакций по теплотам образования и сгорания при стандартных условиях?
7. Какова взаимосвязь между Q_v и Q_p для химических реакций, протекающих в газовой фазе?
8. Приведите уравнение Кирхгофа в интегральной форме и поясните, для каких практических целей оно используется.

9. При каких условиях тепловой эффект реакции не зависит от температуры?

10. Какой физический смысл величины ΔH_0 в выражении $\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT$?

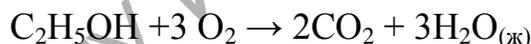
11. Найти разность между Q_p и Q_V при температуре 25°C для следующих химических реакций:

- а) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$,
- б) $2\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$,
- в) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$,
- г) $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$.

12. Тепловой эффект реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ при постоянном давлении $Q_p = 46,26$ кДж/моль при температуре 25°C . Определить Q_V для этой же реакции при стандартной температуре.

13. Тепловой эффект сгорания нафталина до диоксида углерода и воды (в жидком состоянии) при постоянном объеме и 18°C равен 5162 кДж/моль. Определить тепловой эффект сгорания нафталина при постоянном давлении и той же температуре.

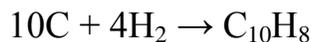
14. Определить тепловой эффект химической реакции:



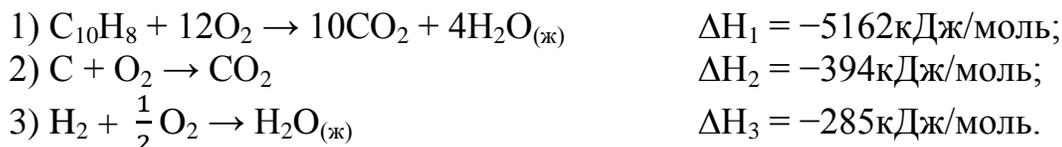
исходя из следующих термохимических данных:



15. Определить теплоту образования нафталина



при постоянном давлении и температуре 18°C , если известны теплоты следующих химических реакций:



16. Какие формулировки второго закона термодинамики вам известны.

17. Что обозначает постулат «вечный двигатель второго рода» невозможен.
18. Сформулируйте второй постулат Клаузиуса. Поясните физический смысл теплоемкости и энтропии.
19. Рассмотрите принцип расчета изменения энтропии ΔS в различных равновесных процессах.
20. Как рассчитать изменение энтропии ΔS фазовых превращений веществ, процессов изотермического сжатия – расширения идеального газа, процессов смешения идеальных газов?
21. Как изменяется энтропия вещества при его нагревании и охлаждении?
22. Рассмотрите объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы.
23. В чем состоит сущность тепловой теоремы Нернста и постулата Планка?
24. В каких случаях постулат Планка справедлив и на какие системы он не распространяется?
25. Каким образом можно рассчитать величину абсолютной энтропии S веществ?
26. Каким образом рассчитывается изменение энтропии ΔS химической реакции при стандартных условиях и для каких целей используется это значение?
27. В чем состоит статистический характер второго закона термодинамики?
28. Поясните статистический смысл энтропии и ее связь с термодинамической вероятностью.

2.2.2 Задания к лабораторной работе № 3 «Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста», лабораторной работе № 4 «Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии с использованием лабораторного комплекса», лабораторной работе № 5 «Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом», лабораторной работе № 6 «Определение среднего коэффициента активности электролита методом потенциометрии» и лабораторной работе № 7 «Определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов методом титрования»

Вопросы и задачи

1. Выразите константу равновесия реакции, протекающей в растворе через концентрации и активности. Отличаются ли эти константы друг от друга?

2. Что такое активность электролитов, ионов, коэффициент активности и как они могут быть определены?
3. Что такое ионная сила раствора? Рассчитайте величину ионной силы для 0,01M раствора сульфата аммония.
4. В чем заключается сущность закона ионной силы?
5. Сформулируйте основные положения теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Какие допущения используются при выводе основного уравнения этой теории?
6. Рассмотрите уравнение первого, второго и третьего приближений теории Дебая-Хюккеля, поясните их.
7. Какие модифицированные уравнения были предложены для расширения концентрационных пределов теории Дебая-Хюккеля?
8. Рассмотрите основное расчетное уравнение γ_{\pm} в теоретической модели Робинсона-Стокса. Какие дополнительные слагаемые вводятся в это уравнение по сравнению с теоретическим уравнением Дебая-Хюккеля?
9. Введите понятие об электропроводности растворов электролитов.
10. Что называется удельной электропроводностью? Постройте график зависимости удельной электропроводности от концентрации и разведения для сильных и слабых электролитов?
11. Что называется эквивалентной электропроводностью? Как зависит эквивалентная электропроводность от разведения растворов электролитов?
12. Рассмотрите связь электропроводности со скоростью движения и подвижностью ионов.
13. Сформулируйте закон Кольрауша, оцените возможности его применения.
14. Рассмотрите зависимость эквивалентной электропроводности от корня квадратного из концентрации для сильных и слабых электролитов в водных растворах.
15. Как рассчитать степень диссоциации α и константу диссоциации $K_{дис}$ на основе данных по электропроводности растворов?
16. Почему подвижности ионов H^+ и OH^- резко отличаются от подвижностей остальных ионов?
17. Рассмотрите принцип действия стеклянного электрода.
18. Назовите условия превращения химической энергии в электрическую и с помощью каких химических реакций это можно осуществить.
19. Рассмотрите примеры электродов, обратимых относительно катионов и анионов.
20. Что такое стандартный электродный потенциал? Каким образом они могут быть измерены?
21. Рассмотрите принцип работы элемента Якоби–Даниэля и химические процессы, протекающие при его работе.

22. Что такое электрохимические цепи с переносом и без переноса? Приведите примеры.

23. Рассмотрите уравнение Нернста для расчета ЭДС элемента Якоби-Даниэля.

24. Приведите вывод уравнения Нернста.

25. Как рассчитать ЭДС концентрационной цепи?

26. Как влияет активность КСI на величину электродного потенциала каломельного и хлорсеребряного электродов?

27. Охарактеризуйте гальваническую цепь, которая может быть использована для определения рН среды.

28. Рассмотрите сущность методов потенциометрии и ионометрии, классификацию ионоселективных электродов.

29. Электродвижущая сила хингидронно-каломельной цепи при 25°C равна 0,337 В. Вычислить рН раствора.

30. Определить ЭДС медной концентрационной цепи при 18°C, если концентрации Cu^{2+} в растворах равны 1 моль/л и 0,1 моль/л. Коэффициенты активности в растворах этих концентраций соответственно равны 0,05 и 0,16.

31. Определить активность BaCl_2 в 0,1М растворе, если $\gamma_{\pm}=0,501$.

Кислотность раствора (рН) равна 5,2. Вычислить активность ионов H^+ в растворе в моль на литр. Чему равна активность гидроксид – ионов? Рассмотреть методы определения рН.

32. Определить степень и константу электролитической диссоциации 0,05н раствора CH_3COOH , удельная электропроводность которого при 18°C равна $3,25 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

33. Рассмотреть физический смысл эквивалентной электропроводности. Вычислить эквивалентную электропроводность 0,125М раствора CH_3COOH , удельная электропроводность которого при 18°C $0,00054 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Чему равна степень диссоциации? Предельные подвижности ионов H^+ и CH_3COO^- найти в справочнике. Вычислить константу диссоциации.

34. Удельная электропроводность 0,05 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH равна $3,24 \cdot 10^{-4}$, 0,0001 н. раствора CH_3COONa – $7,75 \cdot 10^{-6}$. Подвижности ионов водорода и натрия соответственно равны 314,9 и 43,5. Определить константу диссоциации CH_3COOH , считая соль полностью диссоциированной.

35. Константа диссоциации NH_4OH равна $1,79 \cdot 10^{-5}$. Определить концентрацию NH_4OH , при которой степень диссоциации будет равна 0,01 и эквивалентную электропроводность раствора, если подвижности ионов NH_4^+ и OH^- соответственно равна 73,7 и 200.

36. Удельное сопротивление 0,05М раствора $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (масляной кислоты) $2,77 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Предельные подвижности катиона и аниона соответственно равны 349,8 и $33,2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{эquiv}^{-1}$. Вычислить эквивалентную

электропроводность, степень диссоциации и константу диссоциации C_3H_7COOH .

37. При $25^\circ C$ удельная электропроводность раствора этиламина $C_2H_5NH_2$ при разведении 16л $1,321 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $232,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \text{ г-экв}$. Найти степень и константу диссоциации.

38. Константа диссоциации NH_4OH равна $1,79 \cdot 10^{-5}$. Определить концентрацию NH_4OH , при которой степень диссоциации будет равна 0,01 и эквивалентную электропроводимость раствора, если подвижности ионов NH_4^+ и OH^- соответственно равна 73,7 и 200.

2.2.3 Задания к лабораторной работе № 8 «Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ» и лабораторной работе № 9 «Изучение процессов сорбции ионов металлов на ионообменных смолах»

Вопросы и задачи

1. Что представляют собой поверхностные явления, происходящие на границе раздела фаз жидкость – газ?

2. Поясните сущность поверхностного натяжения жидкостей. В каких единицах оно выражается?

3. Перечислите важнейшие виды сорбционных процессов. Дайте определение понятий «сорбция», «абсорбция», «адсорбция», «хемосорбция».

4. На какие группы делятся растворенные в жидкостях вещества по их влиянию на величину поверхностного натяжения? Охарактеризуйте эти вещества.

5. Что такое дифильные молекулы? Приведите примеры химических соединений с дифильными молекулами.

6. Напишите уравнение Гиббса, постройте изотерму адсорбции, поясните ее.

7. Как рассчитать площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ в насыщенном поверхностном слое и толщину адсорбционного слоя?

8. Сформулируйте правило Траубе-Дюкло, поясните при каких условиях оно справедливо.

9. Рассмотрите уравнения Шишковского, объясните смысл эмпирических констант в уравнении Шишковского

10. Каким образом используется уравнение Шишковского для проверки возможности применения правила Траубе-Дюкло к отдельным классам органических соединений?

11. В чем состоит отличие адсорбции на твердой поверхности от адсорбции на поверхности жидкости?

12. Что такое физическая и химическая адсорбция, в чем их сущность?

13. Как рассчитать величину адсорбции в системе твердое – жидкость?

14. На каких принципах основана теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра?

15. Приведите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Что такое предельная адсорбция?

16. Рассмотрите уравнение Фрейндлиха. В каких условиях и для каких систем оно применимо?

17. Объясните принцип графического определения констант адсорбции по уравнению Фрейндлиха?

18. Рассчитать количество уксусной кислоты, адсорбированное 100 г почвы, если равновесная концентрация CH_3COOH в растворе равна 15,5 ммоль/л, а константы уравнения Фрейндлиха равна $K = 0,95$ и $1/n = 0,22$.

19. При адсорбции уксусной кислоты почвой равновесная концентрация равнялась 3,5 моль/л, константы уравнения Фрейндлиха K и $1/n$ равны 9,5 и 0,22. Рассчитать адсорбированное количество уксусной кислоты в ммоль/100 г почвы.

20. При адсорбции CH_3COOH на угле получены следующие данные:

Равновесная концентрация, моль/л	0,018	0,031	0,062	0,126	0,471
Адсорбция, моль/г	0,467	0,624	0,801	1,11	2,04

Определить значения констант в уравнении Фрейндлиха.

21. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов пентилового спирта ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$) от концентрации при 25 °С выражается следующим образом:

Концентрация, моль/л	Поверхностное натяжение, σ , эрг/см ²
0	72,0
0,015	61,7
0,030	55,3
0,060	46,6
0,120	38,0

Определить адсорбцию ПАВ при $C_{спирта} = 0,060$ моль/л.

3 Контроль знаний

3.1 Перечень вопросов к зачету

1. Тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов, их взаимосвязь
2. Термохимия, закон Гесса и его сущность.
3. Следствия из закона Гесса, их роль в термохимических расчетах.
4. Зависимость тепловых эффектов реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа.
5. Понятие об энтропии, расчет изменения энтропии в различных равновесных процессах.
6. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы.
7. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка.
8. Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа.
9. Константа равновесия реальных химических процессов.
10. Зависимость констант равновесия от температуры и давления.

11. Температуры замерзания и кипения растворов.
12. Второй закон Рауля, применение. Криоскопия и эбулиоскопия.
13. Осмос и осмотическое давление.
14. Влияние природы реагирующих веществ на скорость реакций. Основной постулат химической кинетики.
15. Зависимость скорости химических реакций от температуры. Энергия активации, уравнение Аррениуса.
16. Катализ и катализаторы. Механизмы действия катализаторов.
17. Понятие об электропроводности растворов.
18. Удельная, эквивалентная электропроводность, их зависимость от концентрации.
19. Подвижность ионов, закон Кольрауша.
20. Механизм влияния ионов атмосферы на электропроводность растворов, закон квадратного корня Кольрауша.
21. Электроды первого и второго рода.
22. Газовые электроды, редокси-электроды.
23. Классификация и характеристика электрохимических цепей.
24. Стекланный электрод, строение и функции.
25. Электроды сравнения, электрометрическое измерение рН среды.
26. Поверхностно активные (ПАВ) и инактивные вещества, уравнение Гиббса, анализ, применение.
27. Правило Траубе-Дюкло, применение.
28. Уравнение Шишковского, применение.
29. Адсорбция на твёрдых поверхностях, физическая и химическая адсорбция, их особенности.
30. Теория молекулярной адсорбции, уравнение Ленгмюра, анализ, применение.
31. Уравнение Фрейндлиха, применение.

3.2 Критерии оценок по дисциплине

10 баллов - десять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы, а также по основным вопросам, выходящим за ее пределы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- безупречное владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- выраженная способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации;
- полное и глубокое усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку, использовать научные достижения других дисциплин;

- творческая самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, активное участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

9 баллов - девять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;

- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;

- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;

- способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации в рамках учебной программы;

- полное усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;

- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, творческое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

8 баллов - восемь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы;

- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;

- владение инструментарием учебной дисциплины (методами комплексного анализа, техникой информационных технологий), умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;

- способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы;

- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку с позиций государственной идеологии (по дисциплинам социально-гуманитарного цикла);

- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, систематическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

7 баллов - семь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), лингвистически и логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

6 баллов - шесть:

- достаточно полные и систематизированные знания в объеме учебной программы;
- использование необходимой научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, периодическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

5 баллов - пять:

- достаточные знания в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

4 балла - четыре, ЗАЧТЕНО:

- достаточный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, стилистическое и логическое изложение ответа на вопросы, умение делать выводы без существенных ошибок;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении стандартных (типовых) задач;
- умение под руководством преподавателя решать стандартные задачи в рамках учебной программы;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им оценку;
- работа под руководством преподавателя на практических, лабораторных занятиях, допустимый уровень культуры исполнения заданий.

3 балла - три, НЕЗАЧТЕНО:

- недостаточно полный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- знание части основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, изложение ответа на вопросы с существенными лингвистическими и логическими ошибками;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- неумение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплины;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

2 балла - два, НЕЗАЧТЕНО:

- фрагментарные знания в рамках образовательного стандарта;
- знание отдельных литературных источников, рекомендованных учебной программой дисциплины;
- неумение использовать научную терминологию, наличие в ответе грубых стилистических и логических ошибок;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

1 балл - один, НЕЗАЧТЕНО:

- отсутствие знаний и компетенций в рамках образовательного стандарта или отказ от ответа.

4 Вспомогательный раздел

4.1 Учебная программа дисциплины

Учреждение образования

«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
УО «ГГУ им. Ф. Скорины»

_____ И.В. Семченко
(подпись)

(дата утверждения)

Регистрационный № УД-
_____ /баз.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Учебная программа для специальности
1-31 01 01-02 Биология (научно-педагогическая деятельность)**

2014

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

СОСТАВИТЕЛИ:

Макаренко Т.В. - доцент кафедры химии УО «ГГУ им. Ф. Скорины»; к.б.н.,
доцент

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

А.С. Неверов — заведующий кафедрой химии УО «Белорусский государственный университет транспорта», доктор химических наук, профессор;

Н.И. Дроздова — доцент кафедры химии УО «ГГУ им. Ф. Скорины», кандидат химических наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой химии УО «ГГУ им. Ф. Скорины»

(протокол № __ от _____ 20 __);

Научно-методическим советом
УО «ГГУ им. Ф. Скорины»

(протокол № __ от _____ 20 __);

Ответственный за редакцию: Макаренко Т.В.

Ответственный за выпуск: Макаренко Т.В.

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Физическая химия является теоретическим фундаментом современной химии. Курс физической химии является необходимой базой для успешного изучения как химических (аналитическая, органическая, неорганическая и биологическая химия), так и специальных дисциплин.

Основная задача курса – раскрыть физический смысл основных физических законов, научить студентов видеть области применения этих законов и четко понимать их принципиальные возможности при решении конкретных научных проблем. Программа составлена на основе требований образовательного стандарта в соответствии с современным методологическим и научным содержанием курса физической химии.

Основными целями изучения курса физической химии являются:

1. Изучение основ химической термодинамики, термохимии, учений о химическом и фазовом равновесиях, скоростях и механизмах химических реакций, их взаимосвязи с электрическими явлениями;

2. Применение теоретических законов физической химии к решению различных теоретических и практических задач, проведение расчетов выхода продуктов химических реакций, использование различных диаграмм для предсказания свойств многокомпонентных материалов.

3. Расширение и углубление знаний студентов об особенностях строения и реакционной способности важнейших природных и синтетических соединений, условиях их синтеза, поведении их в растворах.

4. Сформировать умения и навыки по качественному выполнению химического эксперимента, анализу полученных данных с учетом современных достижений химической науки.

5. Развить у студентов научно-исследовательские качества, умения планирования, постановки, выполнения и обобщения экспериментальных исследований по выбранной программе.

В результате изучения дисциплины студент должен **иметь представления:**

- об основных методах физической химии;
- об основах химической термодинамики, теории растворов, электрохимии, химической кинетики и катализа;
- о возможностях применения фундаментальных законов химии и физики для объяснения свойств и поведения сложных многоатомных систем, включая биологические объекты;
- о химических и биологических методах исследования.

знать и уметь использовать:

- теоретические основы и методы физической химии;
- навыки решения расчетных физико-химических задач;

– химические основы формирования целостного естественнонаучного представления об окружающем мире и верных знаний о рациональном использовании богатств природы.

владеть:

- основами естественнонаучных и специальных химических дисциплин;
- основами теоретической и прикладной физической химии для успешного овладения специальными дисциплинами;
- физико-химическими методами исследования, создающими углубленную базу знаний по специализации;
- умениями и навыками работы с использованием современного оборудования и приборов.

иметь опыт:

- самостоятельно принимать решения, разрабатывать и вести научную и методическую документацию по физической химии;
- прививать обучаемым навыки нестандартного мышления для работы в смежных областях науки – биологии, биофизике, биохимии, физиологии и др.;
- использовать методы физической химии при анализе современных естественнонаучных процессов и природных объектов.

Для организации самостоятельной работы студентов по курсу используются современные информационные технологии.

Лабораторные занятия предусматривают освоение техники выполнения химического эксперимента, методики приготовления растворов, проведения химического анализа, проведения исследовательского эксперимента, математическую обработку результатов.

Эффективность самостоятельной работы студентов проверяется в ходе текущего и итогового контроля знаний в форме устного опроса, коллоквиумов, тестового контроля по темам и разделам курса. Для общей оценки качества усвоения студентами учебного материала используется рейтинговая система.

Общее количество часов – 60; аудиторное количество часов — 34/10, из них: лекции — 18/6, лабораторные занятия — 16/4. Форма отчётности — зачет.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Раздел 1 Химическая термодинамика

Тема 1.1 Термохимия

Теплоемкость, средняя и истинная теплоемкость. Соотношения между C_p и C_v . Следствия, вытекающие из первого закона термодинамики. Тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов, их взаимосвязь.

Термохимия. Теплота и тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики. Формулировки закона Гесса и следствий из него. Стандартное состояние и стандартные условия. Стандартные теплоты (энтальпии) образования химических соединений. Базисная (стандартная) энтальпия образования элементов. Стандартные теплоты сгорания и их определение. Стандартные энтальпии химических реакций, их обозначения. Уравнение Кирхгофа.

Тема 1.2 Понятие об энтропии

Энтропия – мера необратимого рассеяния энергии. Обоснование существования энтропии как функции состояния системы. Статистический характер второго закона термодинамики, формула Больцмана. Вычисление изменения энтропии в различных обратимых и необратимых процессах. Изменение энтропии при изобарно-изотермическом смешении идеальных газов. Третий закон термодинамики, постулат Планка. Абсолютные энтропии. Вычисление изменения энтропии в химических реакциях.

Фундаментальные уравнения термодинамики. Характеристические функции. Фундаментальное уравнение термодинамики (уравнение Гиббса) для простых и сложных систем. Независимые переменные фундаментального уравнения термодинамики, их характеристики. Внутренняя энергия как термодинамический потенциал.

Тема 1.3 Химические равновесия

Условия химического равновесия. Закон действующих масс. Термодинамическая константа равновесия, другие виды констант равновесия и связь между ними. Изменение энергии Гиббса химической реакции (уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа). Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции и его связь с термодинамической константой равновесия. Химические равновесия в гетерогенных системах и растворах. Особенности гетерогенных реакций с участием фаз постоянного состава. Принцип смещения равновесия Лешателье–Брауна, его термодинамическая трактовка. Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Влияние давления на химические равновесия.

Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Расчеты выхода продуктов химических реакций различных типов.

Тема 1.4 Термодинамика растворов

Растворы. Определение понятия «раствор». Классификация растворов. Специфика растворов, роль межмолекулярного и химического взаимодействий, понятие о сольватации. Термодинамические условия образования растворов. Закон Рауля, идеальные растворы. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри. Общее давление насыщенного пара идеального раствора как функция состава раствора и состава насыщенного пара. Диаграммы равновесия жидкость – пар. Температура кипения идеальных растворов, физико-химические основы перегонки растворов. Неидеальные растворы, виды отклонения от закона Рауля, энергия взаимообмена и размерный фактор. Законы Гиббса-Коновалова, азеотропные растворы. Коллигативные свойства растворов. Криоскопия, криоскопическая константа растворителей, изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Практическое использование криоскопии. Эбулиоскопия, повышение температуры кипения растворов нелетучих веществ. Осмотические явления и их роль в биологии. Уравнение Вант-Гоффа, область его применимости.

Раздел 2 Химическая кинетика и катализ

Тема 2.1 Теории химической кинетики

Закон действия масс – основной постулат химической кинетики. Область применения закона действия масс. Константа скорости химической реакции, ее физический смысл и размерность для реакций различных порядков.

Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов.

Зависимость скорости реакции от температуры. Эмпирическое правило Вант-Гоффа и область его применимости. Уравнение Аррениуса. Истинная и кажущаяся энергия активации.

Катализ. Основные понятия и теории катализа. Особенности механизма и энергетический профиль гомогенных и гетерогенных каталитических процессов. Роль катализаторов в химии и биологии. Важнейшие классы промышленных катализаторов.

Раздел 3 Электрохимия

Тема 3.1 Неравновесные явления в растворах электролитов

Электропроводность растворов электролитов. Удельная, эквивалентная и молярная электропроводность растворов электролитов. Зависимость электропроводности сильных и слабых электролитов от концентрации и температуры. Физический смысл электрофоретического и релаксационного эффектов. Методы измерения электропроводности.

Подвижность ионов. Природа аномальной подвижности ионов водорода и гидроксила в водных растворах. Закон Кольрауша. Механизм влияния ионов атмосферы на электропроводность растворов, закон квадратного корня Кольрауша.

Применение метода измерения электропроводности для экспериментального определения предельной подвижности ионов, степени и константы диссоциации слабых электролитов, произведения растворимости труднорастворимых соединений. Понятие о числах переноса ионов и их зависимости от концентрации и температуры.

Представление о механизме проводимости неводных растворов, ионных расплавов и твердых электролитов.

Тема 3.2 Электродные равновесия

Элемент Якоби-Даниэля и принцип его работы. Уравнение Нернста. Равновесие в электрохимической цепи. ЭДС равновесной электрохимической цепи, ее связь с изменением энергии Гиббса электрохимической реакции. Стандартный электродный потенциал. Экспериментальное измерение потенциала отдельного электрода и ЭДС гальванического элемента. Международная конвенция об ЭДС и электродных потенциалах.

Классификация электродов. Электроды первого рода, обратимые по катиону и аниону, амальгамные электроды. Элемент Вестона. Электроды второго рода, насыщенный каломельный электрод. Окислительно-восстановительные и газовые электроды. Стандартный водородный электрод. Мембранные электроды. Стекланный электрод.

Классификация электрохимических цепей. Физические, химические и концентрационные цепи. Простые и сложные цепи. Электрохимические цепи с переносом и без переноса. Термодинамика гальванического элемента.

Практическое применение метода измерения ЭДС гальванических элементов для определения термодинамических характеристик потенциалобразующих реакций, pH растворов, произведения растворимости труднорастворимых солей, средней ионной активности и среднего ионного коэффициента активности, констант равновесия ионных реакций.

Раздел 4 Поверхностные явления

Тема 4.1 Адсорбция на границе раздела жидкость-газ

Адсорбция как самопроизвольный процесс концентрирования компонентов на границе раздела фаз. Природа сил адсорбционного взаимодействия. Физическая адсорбция и хемосорбция. Поверхностное натяжение. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Классификация поверхностно-активных веществ по их строению и механизму действия. Правило Дюкло-Траубе. Уравнение Шишковского.

Тема 4.2 Адсорбция из растворов на твердых поверхностях

Количественная характеристика адсорбции, зависимость величины адсорбции от температуры и давления. Адсорбция электролитов на твердых поверхностях. Правило Пескова-Фаянса. Уравнение адсорбции Гиббса. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Уравнение адсорбции Ленгмюра. Полимолекулярная адсорбция.

Адгезия и когезия. Смачивание. Гидрофильные и гидрофобные поверхности. Практическое значение явлений капиллярности и смачивания.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

4.2 Перечень рекомендуемой литературы

ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ

1. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. – М.: ГЭОТАР–МЕД, 2002. – 232с.
2. Мушкамбаров Н.Н. Элементы математики и физической химии для биологов. - М: ГЭОТАР - МЕД, 2001. – 178с.
3. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – М.; Мир, 1976. – 211с.
4. Тиноко, И. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках / И. Тиноко, К. Зауэр, Дж. Вэнг, Дж. Паглиси. – М.: Техносфера, 2005. – 221 с.
5. Семиохин, И.А. Физическая химия: Учебник / И.А. Семиохин. – М.: МГУ, 2001. – 272 с.
6. Малинская, В.П. Физическая и коллоидная химия в вопросах и ответах: Учебное пособие. / В.П. Малинская, Р.М. Ахметханов. – Уфа : Башгосуниверситет, 2010. – 120 с.
7. Основы физической химии. Теория и задачи: учебное пособие для ВУЗов / В.В. Еремин [и др.]. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с.
8. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; под. ред. А.Г. Стромберга. – М.: Высш.шк., 2001. –527 с.
9. Физическая химия для биологов в задачах, вопросах и ответах / О.Н. Рыжова [и др.] ; под общ. ред. Н.Е. Кузьменко. – М.: Московск. ун-т, 2004. – 59 с.
10. Малахова, А.Я. Физическая и коллоидная химия / А. Я Малахова. – Мн.: Вышэйшая школа, 1981. – 303 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

11. Кутолин, С.А. Элементарный курс физической химии (Конспект лекций для студентов технических ВУЗов) / С.А. Кутолин, Г.М. Писиченко. – Новосибирск : Chem. Lab. NCD., 2001. – 104 с.
12. Салем, Р.Р. Физическая химия. Термодинамика / Р.Р. Салем. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 352 с.
13. Леванов, А.В. Введение в химическую кинетику / А.В. Леванов, Э.Е. Антипенко. – М.:МГУ, 2006. – 51 с.
14. Чанг, Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам/ Р. Чанг. – М.: Мир, 1980. – 188с.
15. Пролесковский, Ю.А., Практическое пособие по курсу «Физколлоидная химия» для студентов II и IV курсов биологического

факультета : учеб. пособие / Ю.А. Пролесковский, Т.В. Макаренко, В.А. Филиппова ; Гом. гос. ун-т им.– Гомель.; 1998 – 32 с.

16. Химическая термодинамика и электрохимия: практическое пособие для студентов специальности 1-31 01 01-02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)» / Ю.А. Пролесковский [и др.] ; М-во образования РБ, Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2012. – 48 с.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ