

Учреждение образования Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»

Факультет биологический  
Кафедра химии

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой  
химии

\_\_\_\_\_ Н. И. Дроздова

\_\_\_\_\_ 2025

СОГЛАСОВАНО

Декан

биологического факультета

\_\_\_\_\_ Н. А. Лебедев

\_\_\_\_\_ 2025

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ЧАСТЬ 2 ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

для специальности 6-05-0511-01 «Биология»

Составители:

доцент Макаренко Т. В.

доцент Хаданович А. В.

Рассмотрено и утверждено  
на заседании кафедры химии  
биологического факультета

\_\_\_\_\_ 2025 г. протокол № \_\_\_\_\_

Рассмотрено и утверждено  
на заседании научно-методического  
совета университета

\_\_\_\_\_ 2025 г. протокол № \_\_\_\_\_

Гомель 2025

## Содержание

Пояснительная записка	4
1 Теоретический раздел	6
1.1 Перечень теоретического материала	6
Лекция 1. Основные понятия и постулаты термодинамики. Первый закон термодинамики. Понятие об энтальпии	7
Лекция 2. Термохимия, закон Гесса и его сущность	14
Лекция 3. Понятие об энтропии	20
Лекция 4. Кинетические особенности протекания простых необратимых реакций	32
Лекция 5. Электропроводность растворов электролитов	38
Лекция 6. Электрохимическое равновесие на границе раздела фаз	46
Лекция 7. Общая характеристика и классификация дисперсных систем (УСР)	61
Лекция 8. Строение мицелл гидрофобных зольей. Методы получения дисперсных систем	74
Лекция 9. Адсорбция на границе раздела фаз	85
2 Практический раздел	99
2.1 Перечень лабораторных работ	
Лабораторная работа № 1. Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена	100
Лабораторная работа № 2. Определение тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций	112
Лабораторная работа № 3. Исследование кинетики взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой	123
Лабораторная работа № 4. Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста	128
Лабораторная работа № 5. Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии	139
Лабораторная работа № 6. Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом	141
Лабораторная работа № 7. Определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов методом титрования	145
Лабораторная работа №8. Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ»	151
Лабораторная работа № 9. Определение адсорбционной емкости активированного угля при очистке воды от органических примесей	160

Лабораторная работа № 10. Получение и коагуляция золей гидроксида железа и берлинской лазури	165
2.2 Задания к лабораторным работам	172
2.2.1 Задания к лабораторной работе № 1 «Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена» и лабораторной работе № 2 «Определение тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций»	172
2.2.2 Задания к лабораторной работе № 3 «Исследование кинетики взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой»	174
2.2.3 Задания к лабораторной работе № 4 «Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста», лабораторной работе № 5 «Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии», лабораторной работе № 6 «Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом», лабораторной работе № 7 «Определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов методом титрования»	175
2.2.4 Задания к лабораторной работе № 8 «Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ» и лабораторной работе № 9 «Определение адсорбционной емкости активированного угля при очистке воды от органических примесей»	178
2.2.5 Задания к лабораторной работе № 10 «Получение и коагуляция золей гидроксида железа и берлинской лазури»	179
3 Контроль знаний	181
3.1 Перечень вопросов к зачету	181
3.2 Образец тестовых заданий по дисциплине	184
3.3 Критерии оценок по дисциплине	188
4 Вспомогательный раздел	192
4.1 Учебная программа дисциплины	192
4.2 Перечень рекомендуемой литературы	202

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Аналитическая и физическая химия» часть 2 «Физическая химия» представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе специальности 6-05-0511-01 «Биология».

Основная задача ЭУМК по разделу «Физическая химия» – 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 «Аналитическая и физическая химия» по разделу «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 «Аналитическая и физическая химия» изучается студентами специальности 6-05-0511-01 Биология дневной формы обучения: 2 курс 3 семестр; заочной формы обучения: 2 курс 4 семестр.

## **1 Теоретический раздел**

### **1.1 Перечень теоретического материала**

#### **Раздел 1 Химическая термодинамика**

Тема 1.1 Основные понятия и постулаты термодинамики. Первый закон термодинамики. Понятие об энтальпии

Тема 1.2 Термохимия, закон Гесса и его сущность

Тема 1.3 Понятие об энтропии

#### **Раздел 2 Химическая кинетика и катализ**

Тема 2.1 Кинетические особенности протекания простых необратимых реакций

#### **Раздел 3 Электрохимия**

Тема 3.1 Электропроводность растворов электролитов

Тема 3.2 Электрохимическое равновесие на границе раздела фаз

#### **Раздел 4 Коллоидная химия**

Тема 4.1 Общая характеристика и классификация дисперсных систем, поверхностные явления

Тема 4.2 Строение мицелл гидрофобных золей. Методы получения дисперсных систем

#### **Раздел 5 Поверхностные явления**

Тема 5.1. Адсорбция на границе раздела фаз

## Лекция 1. Основные понятия и постулаты термодинамики. Первый закон термодинамики. Понятие об энтальпии

1.1 Основные понятия и определения химической термодинамики

1.2 Формулировки, математическое выражение первого закона термодинамики

1.3 Тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов, их взаимосвязь. Понятие об энтальпии

### 1.1 Основные понятия и определения химической термодинамики

Физическая химия – наука, изучающая взаимосвязь химических и физических явлений, теоретическая основа всех химических и многих естественных наук. Химия изучает химические вещества и их превращения, физика – в основном энергию и ее превращения. Физическая химия – промежуточная область между химией и физикой.

Современный курс физической химии содержит следующие основные разделы:

- 1) строение вещества,
- 2) химическая термодинамика,
- 3) учение о растворах неэлектролитов и электролитов,
- 4) гетерогенные равновесия,
- 5) электрохимия,
- 6) химическая кинетика и катализ.

Все процессы в живом организме связаны с превращением вещества и энергии – их изучает физическая химия. Отдельные направления физической химии в XVIII – XIX вв. развивались параллельно и самостоятельно. Основой для превращения этих направлений в единую физико-химическую науку стало успешное применение законов и представлений термодинамики к химии. Как самостоятельная наука физическая химия появилась в конце XIX века благодаря работам зарубежных ученых Я.В. Вант-Гоффа, Дж. Гиббса, В. Оствальда, С. Аррениуса, русских ученых Д.И. Менделеева, А.И. Каблукова, Г.И. Гесса, Д.П. Коновалова и др.

Термодинамика исторически возникла при рассмотрении превращений теплоты в механическую работу.

**Термодинамика – это наука, изучающая взаимопревращения теплоты, работы и различных видов энергии.** Она базируется на четырех постулатах (нулевой, первый, второй и третий законы термодинамики), которые вытекают из более общих законов природы. Применение этих постулатов к химическим и фазовым превращениям составляет содержание химической термодинамики.

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.

Остановимся на некоторых основных термодинамических понятиях и определениях.

1. *Термодинамическая система* – это отдельное тело или группа тел, выделяемых (реально или мысленно) для рассмотрения из окружающей среды. Все, что не входит в термодинамическую систему, называется окружающей средой. Система должна обязательно содержать большое число частиц (атомов, молекул и др.) так как системы с малым числом частиц в термодинамике не рассматриваются.

*Изолированная система* – это система, которая лишена возможности обмена и веществом, и энергией с окружающей средой.

*Закрытая (замкнутая) система* – система, которая в ходе химического процесса обменивается с окружающей средой только энергией (например, закрытый сосуд с химическим веществом, баллон с газом).

*Открытая система* – это система, которая может обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией (например, живой организм).

#### 2. *Термодинамические свойства системы*

Состояние системы характеризуется совокупностью физических и химических свойств, например объем  $V$ , температура  $T$ , энергия  $Q$ , число молей  $n$ , а также плотность, концентрация, теплоемкость и др.

3. *Параметры состояния* – независимые переменные, выбираемые для однозначной характеристики термодинамической системы. Например, для характеристики газа из трех параметров (давление  $p$ , объем  $V$ , температура  $T$ ) выбирают два.

*Интенсивные параметры состояния* – не зависят от количества вещества (температура, давление, концентрация и др.), при взаимодействии систем они выравниваются.

*Экстенсивные параметры состояния* – пропорциональны количеству вещества системы (объем, масса, количество электричества и др.), при взаимодействии систем они суммируются.

Важнейшие параметры состояния –  $p$  (давление),  $V$  (объем),  $T$  (температура).

4. *Термодинамический процесс* – всякое изменение параметров состояния:

а) изотермический процесс,  $T = \text{const}$ ;

б) изобарный процесс,  $p = \text{const}$ ;

в) изохорный процесс,  $V = \text{const}$ ;

г) адиабатический процесс ( $Q=0$ ), в котором нет обмена теплотой между системой и окружающей средой;

д) изобарно-изотермический процесс,  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ;

е) изохорно-изотермический процесс,  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ .

*Круговым* называется процесс, в результате которого параметры состояния системы возвращаются к своим первоначальным значениям.

*Равновесным* называется процесс, при котором система непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний.

*Обратимым* называется процесс, при котором имеется возможность возвращения системы из любого промежуточного или конечного состояния в исходное состояние таким образом, чтобы во внешней среде не осталось никаких изменений.

Все реальные процессы протекают с конечной скоростью и не являются равновесными или обратимыми. Почему? При обратимом процессе работа, совершаемая системой при переходе из начального состояния в конечное – максимальна, а работа, затрачиваемая на обратный перевод – минимальна.

В химической термодинамике важное значение имеет внутренняя энергия.

5. *Внутренняя энергия*  $U$  – характеризует общий запас энергии термодинамической системы. Включает все виды кинетической энергии движения всех частиц системы (электронов, колебательной, вращательной и поступательной энергии ядер, атомов и молекул) и потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия атомов, ядер, электронов, молекул.

$$U = E_{эл} + E_{кол} + E_{пост} + E_{вр} + E_{мол.вз}. \quad (1.1)$$

*В состав внутренней энергии не входят – кинетическая энергия системы (в целом) и потенциальная энергия в поле внешних сил.*

*Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, однако для термодинамики это не требуется.* Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  равно разности энергий в конечном и начальном состояниях системы:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1.2)$$

Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  не зависит от пути проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

*Внутренняя энергия – это функция состояния, т.к. она удовлетворяет двум условиям: 1)  $\Delta U = U_2 - U_1$ , 2) в круговом процессе ее изменение равно нулю  $\oint dU = 0$ .*

Для расчетов теплоты и работы необходимо знать температуру системы и окружающей среды. Для этого используется закон *транзитивности теплового равновесия* или *Нулевой закон термодинамики*: Если системы А и В находятся в тепловом равновесии с системой С, то можно утверждать, что они находятся в тепловом равновесии друг с другом (1931 г, Р. Фаулер, закон транзитивности теплового равновесия). Это один из основных законов природы.

$$f_A(p_A, V_A) = f_B(p_B, V_B) = f_C(p_C, V_C) = F, \quad (1.3)$$

где  $f(p, V)$  – эмпирическая температура.

*Нулевой закон термодинамики* лежит в основе измерения температуры тел с помощью термометра. Из нулевого закона термодинамики следует, что

$$F(p, V, T) = 0. \quad (1.4)$$

Это уравнение состояния для каждой из контактирующих систем.

## 1.2 Формулировки, математическое выражение первого закона термодинамики

*Первый закон (начало) термодинамики – это закон сохранения и превращения энергии (ЗСПЭ) в применении к тепловым процессам, т.е. процессам, связанным с превращением теплоты в работу.* ЗСПЭ, открытый Г. Лейбницем и М.В. Ломоносовым – это универсальный закон природы, применимый к явлениям в макросистемах и системах с малым числом молекул. Первоначально был установлен в механике, затем распространен в теории электричества.

Пусть к закрытой термодинамической системе подведено некоторое количество теплоты  $Q$ , которая идет на увеличение внутренней энергии  $U$  и на совершение системой работы расширения  $A$ . Тогда первый закон может формулироваться так: в любом термодинамическом процессе приращение внутренней энергии системы  $\Delta U = U_2 - U_1$  равно количеству сообщаемой системе теплоты минус количество работы  $A$ , совершаемой системой:

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.5)$$

Математическая запись первого закона термодинамики в дифференциальной форме для элементарного процесса имеет вид:

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (1.6)$$

Другие формулировки первого закона термодинамики гласят:

1. В любой изолированной термодинамической системе общее количество энергии постоянно. Для изолированных термодинамических систем  $\delta Q=0$  и  $\delta A=0$ , тогда  $dU=0$  и  $U=\text{const}$ , т.е. внутренняя энергия в изолированной системе величина постоянная.

2. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.

3. Вечный двигатель первого рода невозможен (*нельзя создать машину, которая производила бы механическую работу без затраты энергии*).

4. В любом процессе тепло, сообщаемое системе, идет на увеличение внутренней энергии и работу, совершаемую системой.

Первый закон термодинамики был сформулирован в середине XIX в. Р. Майером и независимо от него Д. Джоулем. Позже Г. Гельмгольц включил в уравнение первого закона наряду с механической работой другие виды работ. Если в термодинамической системе имеет место только работа расширения ( $p\Delta V$ ), тогда

$$\delta A = p dV \quad \text{и} \quad A = \int_1^2 p dV, \quad (1.7)$$

$$dU = \delta Q - p dV, \quad (1.8)$$

$$\Delta U = Q - \int_1^2 p dV. \quad (1.9)$$

Математическое выражение первого закона термодинамики в дифференциальной форме иногда представляют так:

$$dU = \delta Q - p dV - \delta A'. \quad (1.10)$$

Последнее выражение включает  $A'$  – «полезную» работу, т.е. все виды работы, не связанные с изменением объема. Например, «полезная» работа за счет электрических сил, химических превращений и т.д.

Для открытых термодинамических систем математическое выражение первого закона имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q - A + E_m, \\ dU &= \delta Q - \delta A + dE_m, \end{aligned} \quad (1.11)$$

где  $E_m$  – энергия, связанная с изменением массы термодинамической системы.

### 1.3 Тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов, их взаимосвязь. Понятие об энтальпии

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.

*Изучением теплоты 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 работы  $A$  или теплоты  $Q$ . 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.*

Работу считают положительной  $A > 0$ , если система совершает работу против сил сопротивления внешней среды, и отрицательной  $A < 0$  если она производится над системой.

Теплоту и работу измеряют в Дж (кал), причем  $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ .

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 ( $T = \text{const}$ ).

Расчет можно проводить, используя теплоты образования или теплоты сгорания.

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

*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  $Q_{сг}$ .

За нуль принимаются теплоты сгорания кислорода и продуктов сгорания в их устойчивом состоянии при стандартных условиях, т. е. считают нулевой энергию сгорания газообразных веществ  $O_2, N_2, CO_2, SO_2, H_2O(ж)$  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 первого закона термодинамики:

$$dQ = dU + A, \quad (1.12)$$

где  $Q$  – тепло, сообщаемое системе, Дж;

$dU$  – изменение внутренней энергии, Дж;

$A$  – общая работа, Дж.

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

$$Q_v = \Delta U + A = \Delta U + p\Delta V \quad (\text{для макропроцесса}), \quad (1.13)$$

где  $p\Delta V$  – работа расширения.

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

$$Q_V = \Delta U \quad (1.14)$$

$$\delta Q_V = dU \text{ (для элементарного процесса)}. \quad (1.15)$$

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:

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

$$\begin{aligned} Q_p &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \end{aligned} \quad (1.16)$$

$$U + pV = H, \quad (1.17)$$

где  $H$  – энтальпия термодинамической системы.

$$Q_p = \Delta H \text{ (для макропроцесса)}, \quad (1.18)$$

$$\delta Q_p = dH \text{ для (элементарного процесса)}. \quad (1.19)$$

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

Энтальпия  $H$  – свойство вещества так же, 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.

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

$$Q_p = Q_v + p\Delta V = Q_v + \Delta nRT, \quad (1.20)$$

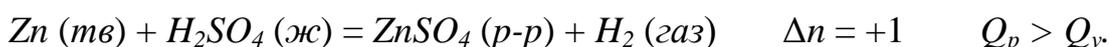
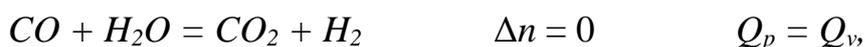
где  $\Delta n$  – изменение числа молей газообразных веществ в процессе реакции;

$T$  – температура, К;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (1.21)$$

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.

## Лекция 2. Термохимия, закон Гесса и его сущность

### 2.1 Термохимия, закон Гесса и его сущность

### 2.2 Следствия из закона Гесса, их роль в термохимических расчетах

### 2.3 Зависимость тепловых эффектов реакций от температуры.

Теплоемкость. Уравнение Кирхгофа

### 2.1 Термохимия, закон Гесса и его сущность

*Термохимия – один из важнейших разделов химической термодинамики, который занимается изучением теплот химических реакций.*

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.

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

При химических превращениях происходит изменение внутренней энергии системы, так как внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии прореагировавших веществ. Изучение этих изменений имеет большое значение для термодинамических расчетов, и является одним из путей определения отдельных химических связей в молекуле и количественной оценкой прочности связей.

Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  происходит в химических реакциях путем поглощения или выделения теплоты и совершения работы. Работа  $A$  обычно мала, ею можно пренебречь, но иногда производят ее вычисления. Теплота химической реакции имеет значительную величину, она либо измеряется, либо вычисляется.

*Стандартное состояние вещества и стандартные тепловые эффекты.*

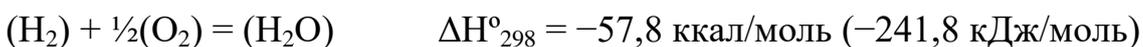
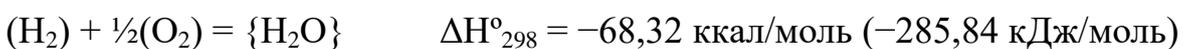
Для удобства сопоставления тепловых эффектов, а также других термодинамических функций, вводится представление о стандартном состоянии вещества. За стандартные условия приняты: температура  $25^{\circ}\text{C}$  ( $298\text{K}$ ) и давление  $1 \text{ атм}$ ,  $101,3 \text{ кПа}$ ,  $760 \text{ мм.рт.ст.}$ . Для твердых и жидких веществ в качестве стандартных принимаются их устойчивые состояния при внешнем давлении  $p=1 \text{ атм}$  ( $101,3 \text{ кПа}$ ). Например,  $S$  (ромб.),  $C$  (гр.),  $J_2$  (тв.),  $H_2O$  (ж.). Для газов в качестве стандартного принимается состояние идеального газа при давлении  $p=1 \text{ атм}$ . (хотя часто это состояние далеко от реального). 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  $\Delta H^{\circ}_{298}$  при стандартных условиях имеет размерность кДж/моль, ккал/моль.

В справочниках обычно приводят значения термодинамических функций при  $25^{\circ}\text{C}$  или  $T=298\text{K}$ .

*Стандартной теплотой образования* называется теплота образования химического соединения из простых веществ, находящихся в стандартных условиях, причем продукты реакции также находятся в стандартных условиях и обозначается  $\Delta H^{\circ}_{f, 298}$ .

В термохимических уравнениях указывают агрегатные состояния веществ: (г), {ж}, [т] или (г), (ж), (т), могут указываться также давление, если оно отличается от  $1 \text{ атм}$ ., концентрация и др. условия.

Например, для реакции образования воды:



Значок  $^{\circ}$  ( $H^{\circ}$ ) указывает на стандартные состояния всех участников реакции, индекс  $_{298}$  ( $H^{\circ}_{298}$ ) означает, что величины  $Q_p = -\Delta H^{\circ}_{298}$  даются для  $T=298 \text{ }^{\circ}\text{K}$ .

Из лекции 1 известно, что при изобарно-изотермическом процессе ( $p, T = \text{const}$ ) тепловой эффект процесса равен изменению энтальпии термодинамической системы.

$$Q_p = \Delta H, \quad (\text{для макропроцесса}) \quad (2.1)$$

$$\delta Q_p = dH, \quad (\text{для элементарного процесса}) \quad (2.2)$$

В основе термохимии лежит закон Гесса (закон постоянства сумм теплот реакций), открытый русским ученым, академиком Г.И. 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, связанными с превращениями работы и теплоты.

Закон Гесса удобно иллюстрировать термохимическими схемами с использованием замкнутых циклов (рис 2.1).

Процесс получения  $\text{CO}_2$  (из  $\text{C}$  и  $\text{O}_2$ ) можно изобразить схемой:

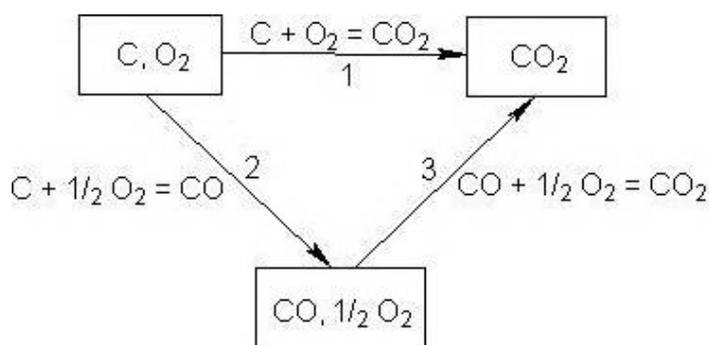
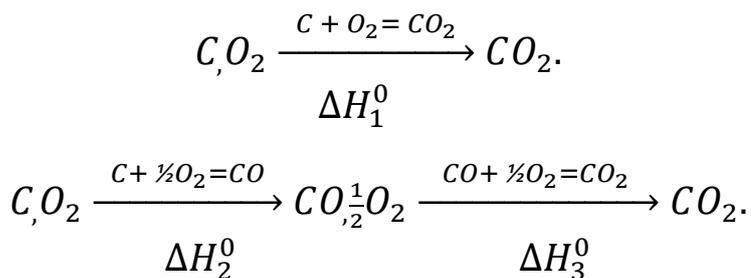


Рис. 2.1 Схема возможных путей образования  $\text{CO}_2$



$$\begin{aligned} \Delta H_2^0 &= -67,64 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}; & \Delta H_3^0 &= \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = -94,05 - (-67,64) = \\ & & &= -26,41 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}. \end{aligned}$$

## 2.2 Следствия из закона Гесса, их роль в термохимических расчетах

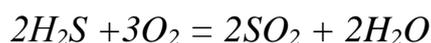
Уравнения химических реакций вместе с тепловыми эффектами называются термохимическими уравнениями и с ними можно оперировать как с алгебраическими уравнениями. Практическое значение закона Гесса состоит в том, что с его помощью можно вычислить неизвестную теплоту

реакции путем комбинирования стехиометрических уравнений и теплот реакций, изученных термодинамически.

Из закона Гесса вытекают несколько следствий, важнейшее из которых **первое** следствие, позволяющее определить тепловой эффект реакций через теплоты образования: *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммами теплот образования конечных и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты, стоящие перед веществами в химической реакции:*

$$\Delta H_{298,x.p.}^0 = \sum (n\Delta H_{f,298}^0)_{\text{продуктов } p\text{-ции}} - \sum (n\Delta H_{f,298}^0)_{\text{исходных } в\text{-в}}, \quad (2.3)$$

Например, для реакции горения сероводорода



Расчет  $\Delta H_{x.p.}$  будет проводиться по следующей формуле:

$$\Delta H_{x.p.} = (2\Delta H(H_2O) + 2\Delta H(SO_2)) - (2\Delta H(H_2S) + 3\Delta H(O_2))$$

Во многих случаях теплоту образования экспериментально определить нельзя. Тогда ее рассчитывают по тепловым эффектам других термодинамических 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:*

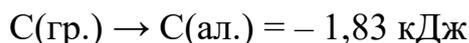
$$\Delta H_{298,cг.x.p.}^0 = \sum (n\Delta H_{298,cг}^0)_{\text{исходных } в\text{-в}} - \sum (n\Delta H_{298,cг}^0)_{\text{продуктов } p\text{-ции}}. \quad (2.4)$$

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 веществ, содержащихся в пище, в организме человека, как и химические реакции вне организма, подчиняются одним и тем же термодинамическим законам. Например, при сжигании одного моля глюкозы в калориметрической бомбе выделяется  $\approx 673$  ккал тепла, причем точно такое же количество тепла освобождает организм человека при окислении одного моля глюкозы.

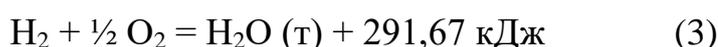
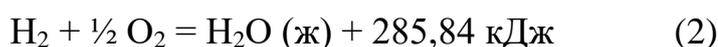
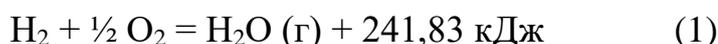
Другие следствия из закона Гесса:

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 продуктам, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой 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 собой процесс перехода из одного конечного состояния в другие.



$$(3) - (2) \text{ H}_2\text{O} (\text{т}) = \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) - 5,83 \text{ кДж},$$

$$(2) - (1) \text{ H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{H}_2\text{O} (\text{г}) - 44,01 \text{ кДж},$$

$$(3) - (1) \text{ H}_2\text{O} (\text{т}) = \text{H}_2\text{O} (\text{г}) - 49,84 \text{ кДж}.$$

### 2.3 Зависимость тепловых эффектов реакций от температуры. Теплоемкость. 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

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial \Delta T} \right)_V. \quad (2.5)$$

$$C_P = \frac{dQ_P}{dT} = \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial \Delta T} \right)_P. \quad (2.6)$$

**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:

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

Однако физический смысл энтропии и теплоемкости различен:

1) теплоемкость характеризует количество теплоты, необходимое для нагревания вещества на один градус;

2) энтропия характеризует количество рассеянной энергии, отнесенное к одному градусу.

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

$$\begin{aligned} 1) V = \text{const} & \quad Q_V = \Delta U \text{ (изохорный процесс);} \\ 2) p = \text{const} & \quad Q_p = \Delta H \text{ (изобарный процесс).} \end{aligned}$$

Беря производные по температуре, можно записать уравнения

$$\frac{dQ_V}{dT} = \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U_B}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial U_A}{\partial T} \right)_V = C_V^B - C_V^A = \Delta C_V. \quad (2.7)$$

$$\frac{dQ_p}{dT} = \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_p = C_p^B - C_p^A = \Delta C_p. \quad (2.8)$$

где  $C_V$  – молярная изохорная теплоемкость,

$C_p$  – молярная изобарная теплоемкость (кал/моль·К, Дж/моль·К).

Для идеальных газов справедливо уравнение Майера:

$$\Delta C_p - \Delta C_V = R. \quad (2.9)$$

Равенство, выражающее температурную зависимость теплового эффекта химических реакций через разность теплоемкостей конечных продуктов и исходных веществ, представляет уравнение Кирхгофа (1858г.) в дифференциальной форме. Для практических целей последнее уравнение интегрируют:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (2.10)$$

Для расчета  $\Delta H_{T_2}$  надо знать  $\Delta H_{T_1}$  и иметь данные по теплоемкости всех участников реакции в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$ . Значения  $\Delta C_p$  для определенного интервала температур табулированы и рассчитываются по закону Гесса:

$$\Delta C_{p, \text{х.р.}}^0 = \sum (n \Delta C_p^0)_{\text{продуктов р-и.}} - \sum (n \Delta C_p^0)_{\text{исходных в-в.}} \quad (2.11)$$

Характер изменения  $\Delta H$  с температурой зависит от того, как изменяется  $\Delta C_p$ . 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

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1). \quad (2.12)$$

В сравнительно узком интервале температур выполняется равенство для газов  $\Delta C_p \approx \Delta C_{p, 298}$ , т.е. молярная теплоемкость при определенной температуре равна молярной теплоемкости при температуре  $T = 298^\circ \text{K}$ ; для

твердых и жидких веществ в достаточно широком температурном интервале выполняется такое же равенство  $\Delta C_p \approx \Delta C_{p,298}$ .

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  $T_1 = 298^\circ \text{K}$  ( $25^\circ \text{C}$ ),  $\Delta H_{T_1} = \Delta H_{298}^0$ .

Уравнение Кирхгофа применимо также к агрегатным и полиморфным химическим превращениям.

### Лекция 3. Понятие об энтропии

3.1 Второй закон термодинамики, формулировки, математическое выражение

3.2 Понятие об энтропии. Энтропия как критерий направленности и равновесия процессов в изолированных системах

3.3 Расчет изменения энтропии в различных равновесных процессах. Тепловая теорема Нернста, постулат Планка. Абсолютное значение энтропии

3.4 Свободная энергия Гельмгольца, энергия Гиббса

#### 3.1 Второй закон термодинамики, формулировки, математическое выражение

Основными положениями первого закона термодинамики являются утверждения о постоянстве количества внутренней энергии, содержащейся в изолированной системе, об эквивалентности различных форм энергии, а также соотношения, связывающие изменения внутренней энергии системы с количеством поступившей теплоты и произведенной работы. При этом первый закон не касается характера, возможности и направления тех процессов, при которых могут или будут происходить те или иные превращения энергии.

Второй закон определяет, прежде всего, какие из процессов в рассматриваемой системе при заданных температуре, давлении, концентрации и прочих параметрах могут протекать *самопроизвольно* (т.е. без затраты работы извне), какое количество работы может быть получено при этом, каков предел возможного самопроизвольного протекания процесса. Второй закон термодинамики дает возможность определить, какими должны быть внешние условия, чтобы интересующий нас процесс мог происходить в нужном направлении и в требуемой степени. Для процессов, требующих затраты энергии извне, с помощью второго закона можно оценить количество работы, необходимое для определенного процесса, и зависимость этого количества от внешних условий. Второй закон термодинамики применим лишь к системам с большим числом частиц, т.е. таким, поведение которых может быть выражено законами статистики.

Все термодинамические процессы делятся на:

- 1) положительные,
- 2) отрицательные,

3) равновесные.

Процессы, протекающие самопроизвольно, называются *положительными*. Например, опускание груза с высокого на более низкий уровень, взаимная нейтрализация сильной кислоты и сильного основания, любая химическая реакция, используемая в работающем элементе, сгорание углеводородов, ржавление железа и др.

Самопроизвольные процессы в природе – это необратимые процессы. Они идут без затраты энергии, наоборот, с их помощью можно совершать работу. Положительные процессы приближают систему к состоянию равновесия.

Процессы, обратные положительным, называются *отрицательными*. Они протекают только при затрате энергии извне. В результате отрицательного процесса система удаляется от состояния равновесия.

Равновесные процессы являются пограничными между положительными и отрицательными, так как они идут через непрерывный ряд равновесных состояний системы.

Первый закон термодинамики не позволяет предсказать, будет ли данный процесс положительным или отрицательным. Например, сам переход теплоты от холодного тела к горячему не противоречит первому закону, также, как и разложение  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре.

На вопросы о том, пойдет ли данный процесс (химическая реакция) самопроизвольно, 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 1824 г. французский инженер С. Карно установил зависимость между исчезающей теплотой и возникающей работой. Он показал, что получение работы за счет запаса теплоты происходит только благодаря переносу теплоты от более нагретого тела к менее нагретому телу.

В любой тепловой машине теплота превращается в работу. Схема циклического процесса, который происходит в тепловой машине, показана на рисунке 3.1. Рабочее тело получает от нагревателя (теплоотдатчика) с температурой  $T_1$  теплоту  $Q_1$  и совершает работу  $A$ . При этом только часть теплоты превращается в работу, а остальная часть  $Q_2$  переходит к холодильнику с температурой  $T_2$  и рассеивается в окружающую среду (причем  $T_2 < T_1$ ). Совершаемая работа  $A = Q_1 - Q_2$ .

Экономичность указанного цикла оценивается величиной коэффициента полезного действия (КПД). КПД не зависит от природы рабочего вещества, а зависит от начальной температуры  $T_1$  и конечной температуры  $T_2$ , следовательно, КПД является функцией температур:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.1)$$

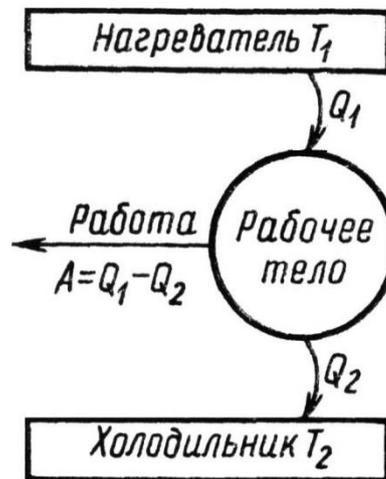


Рис. 3.1 Схема циклического процесса в простейшей тепловой машине

Для элементарного процесса  $T_1$  и  $T_2$  мало отличаются, поэтому

$$\frac{\delta A}{Q} = \frac{dT}{T}, \quad (3.2)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (3.3)$$

где  $\frac{Q}{T}$  – приведенная теплота.

Уравнения (3.1) и (3.2) являются математическим выражением второго закона термодинамики. Математическая формулировка второго начала термодинамики может иметь и такой вид:

$$\delta Q_{\text{реал}} - T dS \leq 0. \quad (3.4)$$

Второй закон термодинамики – *постулат*, он был сформулирован значительно раньше первого закона термодинамики и возник на основе анализа действия тепловых машин. Второй закон термодинамики получил обоснование в работах Р. Клаузиуса (1850) и В. Томсона (1851).

Согласно анализу уравнений цикла Карно даже в идеальной машине всю теплоту нельзя перевести в работу. Часть теплоты рассеивается, тогда как работа может перейти в теплоту полностью. Следовательно, теплота и работа представляют собой неравноценные формы передачи энергии. Неравноценность теплоты и работы – закон природы, который лежит в основе второго закона термодинамики.

Формулировки второго закона термодинамики весьма многочисленны.

В качестве исходного постулата можно принять следующее утверждение:

*теплота не может переходить самопроизвольно от более холодного тела к более теплему.*

В несколько иной формулировке второй закон термодинамики высказал русский ученый М.В. Ломоносовым еще в 1747 г.: *невозможен процесс,*

единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу,

Можно принять и такие формулировки закона:

- *невозможно построить такую машину, все действия которой сводились бы к производству работы и соответствующему охлаждению теплового источника;*

- *теплота не может переходить самопроизвольно от холодного тела к горячему, т.е. невозможен процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой (постулат Клаузиуса);*

- *теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы (постулат Томсона);*

- *вечный двигатель второго рода невозможен, т.е. нельзя построить такую машину, которая бы работала за счет теплоты окружающей среды без разности температур.*

Приведенные постулаты нельзя доказать. Их справедливость подтверждается опытным путем и неизвестны случаи, которые противоречили бы этим постулатам.

Второй закон термодинамики в отличие от первого не абсолютный закон природы, а статистический.

### 3.2 Понятие об энтропии

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 приведенной теплоте. Эта величина называется энтропией и обозначается символом **S** (изменение энтропии  $\Delta S$ ).

*Изменение энтропии ( $\Delta S$ ) в каком-нибудь процессе зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от пути перехода:*

$$\Delta S = S_2 - S_1. \quad (3.5)$$

Наиболее просто  $\Delta S$  определяется для обратимых изотермических процессов. Здесь изменение энтропии равно тепловому эффекту процесса, деленному на абсолютную температуру:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (3.6)$$

Для элементарного процесса:

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.7)$$

Энтропию **S** обычно выражается в Дж/моль·К, кал/моль·К; (последнюю размерность сокращенно 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.

Энтропия – экстенсивное термодинамическое свойство, которое суммируется:

$$S_{\text{общ.}} = \sum S = S_1 + S_2 + S_2 + \dots + S_n. \quad (3.8)$$

Размерность энтропии совпадает с размерностью теплоемкости. Однако физический смысл энтропии и теплоемкости, как было сказано ранее, различен.

В общем случае при  $T = \text{const}$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{или} \quad \delta Q \leq T \cdot dS. \quad (3.9)$$

где знак «равно» относится к равновесному процессу, знак «больше» ( $>$ ) относится к неравновесному процессу. Данное неравенство Клаузиуса – аналитическое выражение второго закона термодинамики через энтропию, которое отражает невозможность самопроизвольного переноса теплоты от холодного тела к горячему.

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики имеет вид:

$$dU + pdV \leq TdS \quad \text{или} \quad dU \leq TdS - pdV. \quad (3.10)$$

**Энтропия как критерий направленности и равновесия процессов в изолированных системах.** Для любой термодинамической системы, при данных условиях ее существования, всегда имеется некоторый общий критерий, которым характеризуется возможность, направление и предел самопроизвольного протекания термодинамических процессов. Для изолированных систем таким критерием служит энтропия S.

*Второй закон термодинамики постулирует, что в изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процесс может идти самопроизвольно только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условий значением.*

Это не означает, что осуществление процессов в обратном направлении невозможно, но такие (обратные) процессы не могут совершаться самопроизвольно и для их проведения требуется затрата работы извне. Мы можем переводить теплоту от одного тела к другому и в том случае, если эти тела обладают вначале одинаковой температурой. Взаимодействие водорода и кислорода с образованием воды может в определенных условиях происходить самопроизвольно, и осуществление этой реакции дает возможность получать соответствующее количество работы. Но, затрачивая работу, можно осуществить и обратную реакцию – разложение воды  $H_2O$  на водород  $H_2$  и кислород  $O_2$  (например, путем электролиза).

Второй закон термодинамики постулирует, что при самопроизвольном протекании процесса в изолированной системе ее энтропия возрастает. В

этом случае внутренняя энергия и объем сохраняются постоянными, нет теплообмена с окружающей средой ( $\delta Q=0$ ). Тогда соотношение

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \text{ примет вид: } dS \geq 0; \Delta S \geq 0. \quad (3.11)$$

Самопроизвольный процесс протекает до тех пор, пока энтропия не достигнет максимально возможного значения при данных условиях, а система придет в равновесное состояние. При протекании равновесного процесса энтропия  $S$  изолированной системы – величина постоянная.

Необратимыми в термодинамическом смысле называются такие процессы, после протекания которых систему уже нельзя вернуть в начальное состояние без того, чтобы не осталось каких-нибудь изменений в ней самой или в окружающей среде.

*В любых изолированных системах (в них могут совершаться только адиабатные процессы) энтропия системы  $S$  сохраняет постоянное значение ( $\Delta S=0$ ), если в системе совершаются только обратимые процессы, и возрастает ( $\Delta S>0$ ) при всяком необратимом процессе. Следовательно, в изолированных системах всякий самопроизвольно протекающий процесс сопровождается возрастанием энтропии.*

### 3.3 Расчет изменения энтропии в различных равновесных процессах

В отличие от других параметров ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ), характеризующих состояние системы и измеряемых экспериментально, изменение энтропии  $\Delta S$  может быть вычислено только на основании равновесного процесса. Для этого необходимы опытные данные, которые используют при вычислении  $\Delta H$  (это теплотемкости веществ и теплоты фазовых превращений).

В основе расчета лежит интегрирование уравнения:

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.12)$$

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  $T=\text{const}$ , то

$$\Delta S_{\text{фп}} = \frac{\Delta Q_{\text{фп}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T}. \quad (3.13)$$

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

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 2,303nR \lg \frac{V_2}{V_1} = 2,303nR \lg \frac{P_1}{P_2}. \quad (3.14)$$

### 3. Энтропия изобарного процесса

При  $p = \text{const}$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \cdot dT. \quad (3.15)$$

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

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 \cdot nC_p \lg \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.16)$$

### 4. Энтропия изохорного процесса.

При  $V = \text{const}$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = 2,303 \cdot nC_V \lg \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.17)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = 2,303nC_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,303nR \lg \frac{V_2}{V_1} = \\ &= 2,303nC_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,303nR \lg \frac{P_1}{P_2}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

### 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:

$$\Delta S_{\text{общ.}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2,303n_1 R \lg \frac{V_1 + V_2}{V_1} + 2,303n_2 R \lg \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (3.19)$$

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

$$\Delta S_{\text{x.p.}} = \sum (nS_{298}^0)_{\text{продуктов р-ции}} - \sum (nS_{298}^0)_{\text{исходных в-в}}. \quad (3.20)$$

**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  $W$ . Данное 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  $W$ .

$$S = K \ln W, \quad (3.21)$$

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).

**Тепловая теорема Нернста, постулат Планка. Абсолютное значение энтропии.** В отличие от внутренней энергии и энтальпии для энтропии можно определить абсолютные значения, значит энтропия имеет точку отсчета. 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 ( $T=0K$ ). Используем для расчетов две кристаллические модификации металлического олова – низкотемпературную  $\alpha - Sn$  и высокотемпературную  $\beta - Sn$  (обычное белое олово). Они находятся в равновесии при температуре  $14^{\circ}C$  ( $287K$ ), теплота равновесного превращения  $497 \text{ кал/моль}$ , тогда энтропия перехода одной формы в другую рассчитывается по формуле:

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

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

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

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:

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \Delta S = 0, \quad (3.22)$$

$$T \rightarrow 0 \text{ K}.$$

М. Планк расширил тепловую теорему Нернста, считая, что при абсолютном нуле  $T_0 = 0K$ , не только изменение энтропии равно нулю  $\Delta S = 0$ , но и само значение энтропии равно нулю  $S = 0$ , тогда

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = 0, \quad (3.23)$$

$$T \rightarrow 0 \text{ K}.$$

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 температуре 0К очень мала, но не равна нулю ( $S > 0$ ). В реальных кристаллах присутствуют ничтожные примеси, наблюдаются дефектные структуры, при этом энтропия мала, но больше нуля  $S > 0$ .

Постулат Планка позволяет ввести понятие абсолютной энтропии вещества ( $S_T^0$ ), т.е. энтропии отсчитанной от нулевого значения при  $T = 0\text{К}$ . 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 начальной температуры  $T = 0\text{К}$  до данной температуры, а также теплоты и температуры фазовых переходов.

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

$$\Delta S_T^0 = \int_0^{T_{\text{плав}}} \frac{C_p(\text{ТВ})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{плав}}^0}{T_{\text{плав}}} + \int_{T_{\text{плав}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p(\text{жид})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип}}^0}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p(\text{газ})}{T} dT. \quad (3.24)$$

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

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_0^{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (3.25)$$

Значение абсолютной энтропии вещества используют для расчета 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  $T_0 = 0\text{К}$ ) и можно вычислить абсолютное значение энтропии при любой температуре. Обычно значение энтропии рассчитывают для вещества в стандартном состоянии ( $p_0 = 1\text{атм}$ ,  $T = 298\text{К}$ ) и табулируют.

### 3.4 Свободная энергия Гельмгольца, энергия Гиббса

Из цикла Карно известно, что  $\eta < 1$  (т.е. в работу превращается не вся теплота). Поэтому даже в равновесном термодинамическом процессе все изменение внутренней энергии нельзя превратить в работу.

Изучая природу внутренней энергии Г. Гельмгольц пришел к выводу, что она неоднородна и состоит из двух частей:

$$U = F + TS, \quad (3.26)$$

где  $F$  – «свободная» энергия, способная к превращениям и производству полезной работы, функция (энергия) Гельмгольца, изохорно-изотермический потенциал ( $V$  и  $T = \text{const}$ ), изохорный потенциал,

$T \cdot S$  – это «связанная» энергия, которая в работу не превращается и теряется в виде теплоты в окружающую среду.

Функцию **F** Гельмгольца ввел в практику в 1882 году.

$$F = U - TS. \quad (3.27)$$

Так как

$$H = U + pV, U = H - pV,$$

то

$$F = U - TS \text{ и } \Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (3.28)$$

где  $\Delta F$  – изменение энергии Гельмгольца.

При  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  в стандартных условиях последняя формула может быть представлена в виде:

$$\Delta F_{298, V, T}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0. \quad (3.29)$$

Энергия Гельмгольца, также как внутренняя энергия и энтропия – функция состояния системы.

Для равновесной реакции ( $V, T = \text{const}$ ) работа расширения равна нулю  $A_{расш} = 0$ , следовательно максимальная работа равна полезной  $A_{\text{макс}} = A'$ , тогда

$$A_{\text{макс}} = -\Delta U + Q = -\Delta U + T\Delta S = F_2 - F_1 = -\Delta F. \quad (3.30)$$

Критерием самопроизвольности изохорно-изотермического процесса являются неравенства  $\Delta F_{V, T} < 0$ ,  $A' > 0$ . При  $\Delta F_{V, T} > 0$  и  $A' < 0$  имеет место обратный процесс, в состоянии химического равновесия  $\Delta F_{V, T} = 0$ ,  $A' = 0$  ( $A'$  – максимальная полезная работа).

Однако чаще в термодинамике приходится иметь дело с изобарно-изотермическими процессами ( $p$  и  $T = \text{const}$ ), поэтому удобнее пользоваться функцией (энергией) Гиббса:

$$H = G + TS, \quad (3.31)$$

$$G = H - TS, \quad (3.32)$$

где  $G_{p, T}$  – функция Гиббса, свободная энтальпия, изобарно-изотермический потенциал, изобарный потенциал.

Энергия Гиббса – наиболее важная и часто употребляемая на практике термодинамическая функция. Введена в термодинамику Дж. Гиббсом в 1875 году:

$$G = H - TS = U + p \cdot V - TS = F + pV. \quad (3.33)$$

По физическому смыслу  $\Delta G$  отвечает той доле энергии системы, которая может переходить в полезную работу, а работа расширения  $A = p\Delta V$  не учитывается:

$$-\Delta G = A_{\text{макс}} - p \cdot \Delta V = A'_{\text{макс}}. \quad (3.34)$$

Энергия Гиббса определяется через известные термодинамические функции. При  $p, T = \text{const}$ :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S =$$

$$= \Delta U + p \cdot \Delta V - T\Delta S. \quad (3.35)$$

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V. \quad (3.36)$$

В стандартных условиях изменение энергии Гиббса может быть представлено следующим образом:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0. \quad (3.37)$$

Критерием самопроизвольности прямого изобарно-изотермического процесса являются неравенства  $\Delta G_{P,T} < 0$  и  $A' > 0$ ; при  $\Delta G_{P,T} > 0$  и  $A' < 0$  протекает обратный процесс, в состоянии химического равновесия  $\Delta G_{P,T} = 0$  и  $A' = 0$ .

Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса – функции состояния, поэтому  $\Delta F$  и  $\Delta G$  не зависят от пути и от характера протекания процесса, а определяются только начальным и конечным состоянием системы:

$$\Delta F = F_2 - F_1, \quad (3.38)$$

$$\Delta G = G_2 - G_1. \quad (3.39)$$

Для кругового процесса изменение энергии Гиббса и Гельмгольца равно нулю  $\oint dF = 0$ ,  $\oint dG = 0$ .

Абсолютные значения энергии Гельмгольца и энергии Гиббса определить невозможно (т.к. они зависят от внутренней энергии и энтальпии), обычно определяют величины их изменения  $\Delta F$  и  $\Delta G$  (кДж/моль или ккал/моль) путем измерения работы равновесного процесса. Протеканию прямого процесса в термодинамической системе способствуют следующие условия:  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ .

## **Лекция 4. Кинетические особенности протекания простых необратимых реакций**

### 4.1 Молекулярность и порядок химических реакций

4.2 Математическое описание реакций первого, второго, третьего и нулевого порядков

### 4.3 Константа скорости и период полураспада химических реакций

### 4.4 Способы определения порядка реакций

#### **4.1 Молекулярность и порядок химических реакций**

Для характеристики элементарных химических реакций используют понятие о молекулярности. Она может характеризоваться только целыми числами.

*Молекулярность* реакции определяется числом частиц (молекул), одновременно участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. Если в элементарном акте взаимодействия участвует одна

частица (молекула), превращающаяся в одну или несколько частиц (молекул) других веществ (реакции изомеризации, термического разложения, дегидратации в органической химии и т.д.), то такая реакция называется *мономолекулярной*.

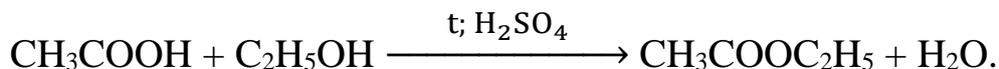
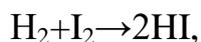
Например:



*Бимолекулярными* называются такие реакции, в которых в одновременном элементарном акте химического взаимодействия участвуют две частицы. Например:



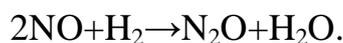
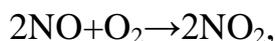
или



*Тримолекулярными* называются такие реакции, элементарный акт которых сводится к одновременному столкновению и химическому взаимодействию трех частиц. Их немного. Например:



или



Реакции с молекулярностью выше трех неизвестны, так как крайне мала вероятность столкновения и химического взаимодействия четырех частиц.

Если реакция идет в несколько стадий, то молекулярность смотрят для каждой из них, следовательно, для определения молекулярности необходимо знать механизм химической реакции. Окислительно-восстановительные химические реакции с большими стехиометрическими коэффициентами, протекают по отдельным стадиям по типу моно-, би-, и тримолекулярных реакций.

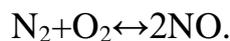
*Порядок реакции* – это число, равное сумме показателей степеней, в которые возводятся концентрации реагирующих веществ в уравнении закона действующих масс ЗДМ для скорости реакции:



$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b. \quad (4.1)$$

Общий порядок химической реакции **a+b**.

Порядок и молекулярность могут совпадать и различаться. В отличие от молекулярности порядок бывает дробным, отрицательным и нулевым. Иногда порядок меняется в ходе химического процесса.



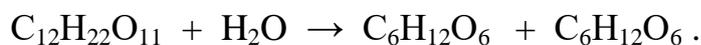
$$v = k \cdot C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{O}_2} \text{ (порядок два).}$$



$$v = k \cdot C(\text{N}_2)^{1/2} \cdot C(\text{O}_2)^{1/2} \text{ (порядок реакции один).}$$

Возможен и нулевой порядок. Он означает, что скорость химической реакции при  $T = \text{const}$  постоянна и не зависит от концентрации реагента.

Иногда порядок реакции ниже кажущейся молекулярности, потому что количество одного из реагентов, являющегося средой, в ходе химического превращения остается постоянным:



сахароза

$\alpha$ -глюкоза

$\beta$ -фруктоза

$$v = k \cdot C_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}.$$

Эта бимолекулярная реакция является *псевдомономолекулярной*, т. к. концентрация воды в ходе реакции практически не меняется, и константа скорости инверсии может быть рассчитана по кинетическому уравнению реакции первого порядка.

Гидролиз тростникового сахара в нейтральном водном растворе практически не идет, он катализируется ионами водорода. Скорость гомогенного каталитического процесса пропорциональна концентрации катализатора (ионов водорода) в растворе.

## 4.2 Математическое описание реакции первого, второго, третьего и нулевого порядков

*Мономолекулярная реакция.* Согласно закону действующих масс скорость мономолекулярной химической реакции равна

$$v = - \frac{dc}{dt} = k \cdot C_A. \quad (4.2)$$

Это кинетическое уравнение реакции первого порядка.

Выражение для расчета константы скорости реакции первого порядка получают интегрируя последнее уравнение в пределах изменения концентрации от  $C_0$  до  $C$  и изменения температуры от  $t_0=0$  до  $t$ :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \text{ или } k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C}, \quad (4.3)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $C$  – концентрация к моменту времени  $t$ , моль/дм<sup>3</sup>.

Константа  $k$  реакции первого порядка имеет размерность обратного времени –  $t^{-1}$ , (с<sup>-1</sup>, мин<sup>-1</sup> и т.д.).

*Бимолекулярная реакция.*

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B. \quad (4.4)$$

Это кинетическое уравнение реакции второго порядка.

Если  $C_A = C_B = C$ ,

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot C^2, \quad (4.5)$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}. \quad (4.6)$$

Размерность константы  $k$  реакции второго порядка зависит от способа выражения концентрации растворов  $\left(\frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}\right)$ .

*Тримолекулярная реакция.* Если  $C_A = C_B = C_C = C$ , то скорость реакции:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C = kC^3. \quad (4.7)$$

Это кинетическое уравнение реакции третьего порядка, для которого константа скорости рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{1}{t} \frac{C_0^2 - C^2}{2 \cdot C_0^2 \cdot C^2}. \quad (4.8)$$

Размерность константы  $k$  реакции третьего порядка –  $\left(\frac{(\text{дм}^3)^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}\right)$ .

В реакциях *нулевого порядка* скорость реакции от концентрации не зависит:

$$v = k \quad \text{или} \quad v = -\frac{dc}{dt} = k. \quad (4.9)$$

Это имеет место в тех случаях, когда снижение концентрации вещества в результате протекания химической реакции восполняется доставкой его по другой фазе. Нулевой порядок реакций наблюдается также, если скорость реакции лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул. Часто в каталитических реакциях скорость определяется концентрацией катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Интегрирование уравнения (4.9) дает следующее уравнение:

$$C_0 - C = k \cdot t. \quad (4.10)$$

Из уравнения (4.10) видно, что концентрация реагирующего вещества линейно убывает со временем. Размерность константы  $k$  реакции нулевого порядка совпадает с размерностью скорости реакции.

### 4.3 Период полураспада химических реакций

Весьма важная характеристика скорости реакции – *период полураспада*  $\tau_{1/2}$  – время, в течение которого концентрация исходных веществ уменьшается вдвое.

Для реакции первого порядка  $\tau_{1/2}$  не зависит от начальной концентрации  $C_0$ . Если в уравнении

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{C_0}{C},$$

подставить  $C = \frac{C_0}{2}$ , получим:

$$k = \frac{2,303}{\tau_{1/2}} \cdot \lg 2,$$

$$k = \frac{2,303}{\tau_{1/2}} \cdot 0,3 = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}. \quad (4.11)$$

Таким образом, период полураспада реакции первого порядка также не зависит от начальной концентрации вещества  $C_0$ :

$$\tau_{1/2} = \frac{0,69}{k}. \quad (4.12)$$

Для реакции второго порядка  $\tau_{1/2}$  обратно пропорционален  $C_0$ :

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{C_0 - \frac{C_0}{2}}{C_0 \cdot \frac{C_0}{2}} = \frac{1}{C_0 \cdot \tau_{1/2}}, \quad (4.13)$$

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

Для реакции третьего порядка:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0 \cdot C^2} = \frac{1}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{C_0^2 - \left(\frac{C_0}{2}\right)^2}{2C_0 \cdot \left(\frac{C_0}{2}\right)^2}, \quad (4.15)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2 \cdot k \cdot C_0^2}. \quad (4.16)$$

Подставляя в уравнение нулевого порядка  $C_0 - C = K \cdot t$  значение  $C = \frac{C_0}{2}$ , найдем время, за которое прореагирует половина исходного вещества, тогда  $\tau_{1/2}$  (период полураспада реакции нулевого порядка):

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2 \cdot k}. \quad (4.17)$$

В общем случае для реакций *n*-го порядка (при одинаковых концентрациях исходных реагирующих веществ)  $\tau_{1/2}$  обратно пропорционален (*n*-1) степени начальной концентрации:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{c^{n-1}}. \quad (4.18)$$

Метод определения периода полураспада  $\tau_{1/2}$  позволяет находить порядок химической реакции.

#### 4.4 Способы определения порядка реакций

При определении порядка реакции для того, чтобы можно было использовать более простые решения кинетических уравнений, эксперимент удобно проводить при равных исходных концентрациях реагирующих веществ или при большом избытке всех реагентов, кроме одного. В этом случае по мере протекания реакции заметно изменяется концентрация только реагента, взятого в малом количестве. Концентрации остальных веществ практически остаются постоянными. Изучая изменение концентрации взятого в малом количестве вещества, можно определить порядок реакции по этому веществу. Затем такую же операцию проводят с каждым из остальных участников реакции. Общий порядок реакции равен сумме порядков по отдельным реагирующим веществам.

Рассмотрим наиболее частые способы определения порядка реакции.

1. *Способ подстановки.* Когда подстановка экспериментальных данных в приведенные выше уравнения дает постоянную величину константы скорости, реакция имеет соответствующий порядок.

2. *Способ Оствальда – Нойеса.* Способ основан на определении времени, в течение которого концентрация вещества уменьшается в определенное число раз *v*. Из решения кинетического уравнения для скорости реакции *n*-го порядка для времени уменьшения концентрации в *v* раз получается уравнение:

$$\lg \tau_{1/2} = \lg \frac{v^{n-1} - 1}{k \cdot (n-1)} - (n-1) \cdot \lg C_0. \quad (4.19)$$

В координатах « $\lg \tau_{1/v} = f(\lg C_0)$ » этому уравнению соответствует прямая, тангенс угла наклона которой равен *1-n*. Время, за которое концентрация вещества уменьшается в *v* раз, определяется экспериментально.

3. *Графический метод.*

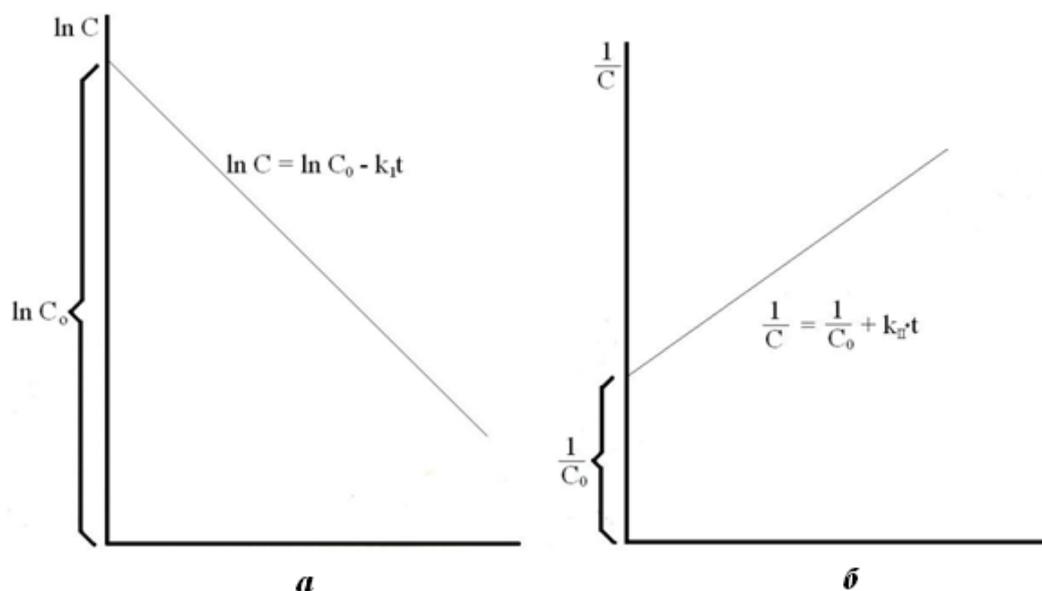


Рисунок 4.1 – Графический метод определения порядка реакции:  
 а) Зависимость « $\ln c = f(t)$ » для реакций первого порядка;  
 б) Зависимость « $1/C = f(t)$ » для реакций второго порядка.

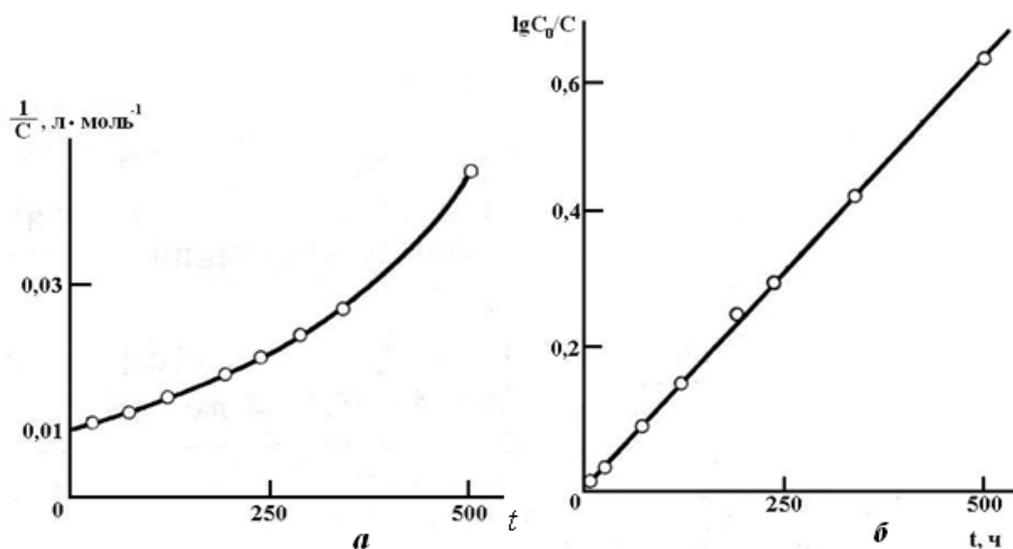


Рисунок 4.2 – Обработка экспериментальных результатов по инверсии сахаразы в координатах: а) « $\frac{1}{C} = f(t)$ »; б) « $\lg \frac{C_0}{C} = f(t)$ ».

Для реакции первого порядка характерна линейная зависимость « $\lg C - t$ », второго порядка – линейная зависимость « $\frac{1}{C} - t$ », третьего порядка – линейная зависимость « $\frac{1}{C^2} - t$ ». В реакциях нулевого порядка скорость реакции постоянна во времени (гетерогенные процессы) (рисунок 4.1 и 4.2).

## Лекция 5. Электропроводность растворов электролитов

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

5.2 Подвижность ионов. Закон Кольрауша

5.3 Механизм влияния ионной атмосферы на электропроводность растворов, закон квадратного корня Кольрауша

### 5.1 Понятие об электропроводности растворов. Удельная, эквивалентная электропроводимость, их зависимость от концентрации

В отсутствие 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 электрический ток характеризуется удельной электропроводимостью.

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

$$R = \frac{U}{I}, \quad (5.1)$$

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:

$$R = \frac{\rho l}{S}, \quad (5.2)$$

где  $R$  – сопротивление, Ом;

$l$  – длина проводника, см;

$S$  – сечение проводника, см<sup>2</sup>;

$\rho$  – коэффициент пропорциональности.

Коэффициент пропорциональности  $\rho$  (Ом·см), равный сопротивлению проводника при  $l=1\text{см}$  и  $S=1\text{см}^2$ , называется *удельным сопротивлением*. Величина, обратная удельному сопротивлению, называется *удельной электропроводностью*  $\kappa$  (каппа):

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}). \quad (5.3)$$

Подставив значение сопротивления  $R$  из уравнения (5.2) в выражение закона Ома, получим:

$$\rho \frac{l}{S} = \frac{U}{I}. \quad (5.4)$$

Откуда

$$\frac{1}{\rho} = \frac{I/S}{U/l}. \quad (5.5)$$

Отношение  $\frac{I}{S} = i$  представляет собой плотность тока, т. е. количество электричества, проходящее через единицу площади (через  $1 \text{ см}^2$ );

Отношение  $\frac{U}{l} = E$  – градиент электрического потенциала на единицу длины проводника, т.е. *напряженность* электрического поля. Следовательно, закону Ома можно придать вид:

$$\kappa = \frac{i}{E}. \quad (5.6)$$

Если градиент потенциала  $E$  равен  $1 \text{ В/см}$ , то

$$\kappa = i. \quad (5.7)$$

Таким образом, *удельная электропроводность* численно равна плотности тока, проходящего через проводник при градиенте потенциала, равном  $1 \text{ В/см}$ .

Таким образом, *удельная электропроводность раствора по физическому смыслу представляет собой количество электричества, проходящего в 1 секунду через  $1 \text{ см}^3$  раствора, заключенного между параллельными электродами площадью  $1 \text{ см}^2$  и находящимися на расстоянии  $1 \text{ см}$ , при градиенте потенциала поля  $1 \text{ В/см}$ .*

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.

Обнаружить какие-либо простые закономерности зависимости удельной электропроводности  $\kappa$  от концентрации раствора не удалось (рис. 5.1а) по той простой причине, что с разбавлением меняется степень диссоциации слабых электролитов или межионное взаимодействие в растворах сильных электролитов. Можно найти удобную величину – *эквивалентную электропроводность  $\lambda$* , введенную в науку Э. Х. Ленцем.

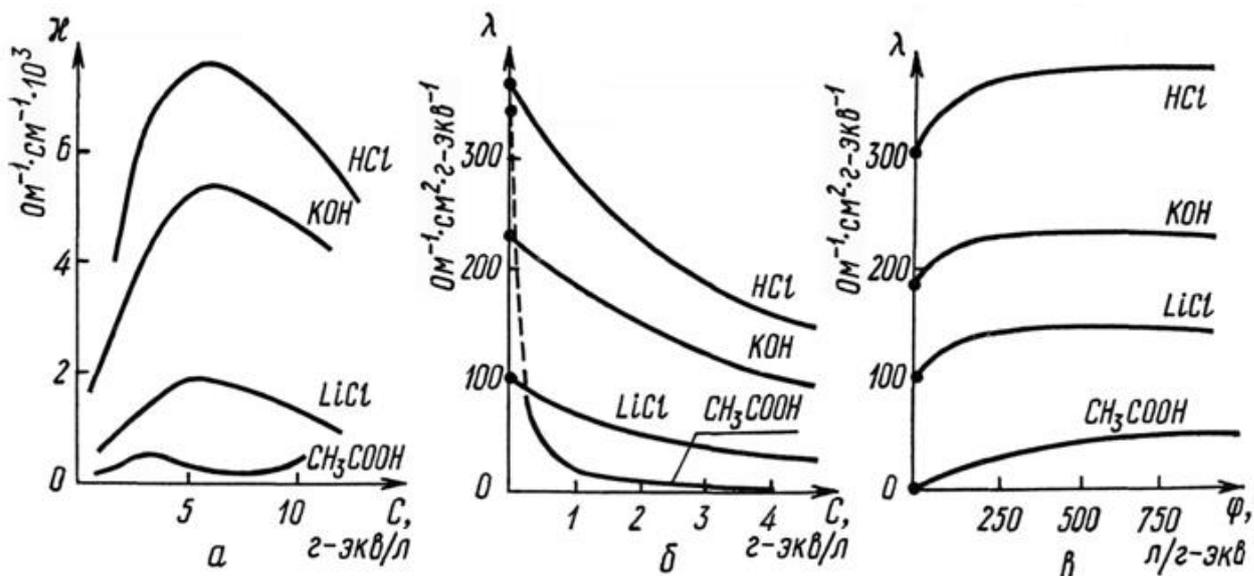


Рис. 5.1 Зависимость электропроводности растворов электролитов:  
 а – удельной от концентрации ( $\kappa = f(C)$ );  
 б – эквивалентной от концентрации ( $\lambda = f(C)$ );  
 в – эквивалентной от разведения ( $\lambda = f(\varphi)$ ).

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

Эквивалентная и удельная электропроводность связаны между собой соотношением

$$\lambda = \kappa \cdot \varphi \cdot 1000 \text{ или } \lambda = \kappa \cdot \frac{1}{C} \cdot 1000, \quad (5.8)$$

где  $\varphi$  – разведение раствора,  $\text{дм}^3/\text{моль}$ ,  $\varphi = \frac{1}{C}$ ,

$C$  – молярная концентрация,  $\text{моль}/\text{дм}^3$ .

Значение удельной электропроводности  $\kappa$  относится к 1 см раствора и разведение раствора в формуле также выражают в кубических сантиметрах, вводя множитель 1000. Разведение связано с концентрацией раствора обратным соотношением:

$$\varphi = 1/C,$$

где  $C$  – концентрация,  $\text{моль}/\text{л}$ .

Из формулы (5.8) вытекает размерность эквивалентной электропроводности  $\lambda$  – ( $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ ) или ( $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

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 электропроводности, отражает так называемый коэффициент электропроводности  $f_\lambda$ , в случае отсутствия межионного взаимодействия  $f_\lambda = 1$ . Коэффициент электропроводности  $f_\lambda$  отличается от коэффициента активности  $f$ , который характеризует межионное взаимодействие только равновесных процессов.

## 5.2 Подвижность ионов, закон Кольрауша

В бесконечно разбавленных растворах эквивалентная электропроводность  $\lambda$  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  $\lambda_\infty$  (или  $\lambda_0$ ).

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

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

Подвижность связана с абсолютной скоростью движения ионов  $v$ :

$$\lambda^+ = v^+ F, \quad \lambda^- = v^- F, \quad \lambda_\infty^+ = v_\infty^+ F, \quad \lambda_\infty^- = v_\infty^- F, \quad (5.10)$$

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

Под абсолютной скоростью движения иона  $v$ , понимают скорость перемещения его в электрическом поле с градиентом потенциала  $1 \text{ В/см}$ . Размерность скорости  $v$   $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ . 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  $96500$  (число Фарадея  $F$ ) раз большие – подвижности  $\lambda^+$  и  $\lambda^-$ .

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

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

$$\lambda = \alpha f_{\lambda} (\lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}) = \alpha f_{\lambda} \lambda_{\infty} . \quad (5.11)$$

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

$$\lambda = \alpha (\lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}) = \alpha \lambda_{\infty} . \quad (5.12)$$

Следовательно, отношение электропроводностей будет отвечать степени диссоциации слабых электролитов:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} , \quad (5.13)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации электролита,  
 $\lambda$  – эквивалентная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>;  
 $\lambda_{\infty}$  – электропроводностью при бесконечном разведении,  
 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>.

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

Для слабого электролита, диссоциирующего по схеме АВ ↔ А<sup>+</sup> + В<sup>-</sup>, используя закон разведения Оствальда и учитывая формулу (5.13.), можно определить константу диссоциации через эквивалентную электропроводность по формуле:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty} \cdot (\lambda_{\infty} - \lambda)} C, \quad (5.14)$$

где C – молярная концентрация электролита, моль/дм<sup>3</sup>.

Согласно теории Дебая-Хюккеля, сильные электролиты в растворах полностью диссоциированы на ионы ( $\alpha=1$ ) и межионные взаимодействия велики ( $f_{\lambda} < 1$ ), значит уравнение (5.14) должно быть записано в виде:

$$\lambda = f_{\lambda} (\lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}) = f_{\lambda} \lambda_{\infty} , \quad (5.15)$$

откуда коэффициент электропроводности равен:

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (5.16)$$

Коэффициент электропроводности является функцией концентрации, экспериментально его определяют исходя из эквивалентной электропроводности раствора. Величина  $f_{\lambda}$  зависит от валентности ионов: для электролита типа NaCl, HCl в 0,1н растворе  $f_{\lambda} \approx 0,8$ ; для электролитов, типа Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>  $f_{\lambda} \approx 0,75$ ; электролитов типа CuSO<sub>4</sub>  $f_{\lambda} \approx 0,4$ . При разбавлении растворов уменьшается межионное взаимодействие, и эти различия сглаживаются: эквивалентная электропроводность достигает предела  $\lambda_{\infty} = 1$  и  $f_{\lambda} = 1$ .

### 5.3 Механизм влияния ионной 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 0,1н растворе хлорида калия за  $0,6 \cdot 10^{-9}$  сек, а в 0,001н 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.

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

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A \cdot \sqrt{C}, \quad (5.17)$$

где  $\lambda$  – эквивалентная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>;

$\lambda_{\infty}$  – электропроводностью при бесконечном разведении, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>;

$C$  – молярная концентрация электролита, моль/дм<sup>3</sup>;

$A$  – константа.

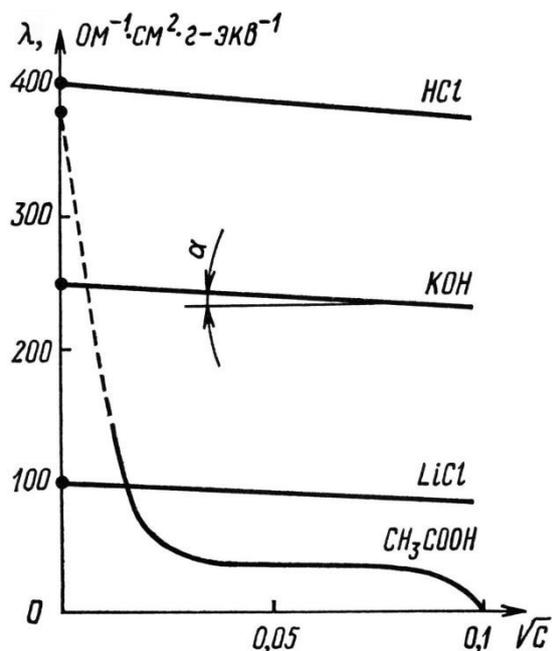


Рис. 5.2 Зависимость эквивалентной электропроводности от корня квадратного из концентрации ( $\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$ )

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. 5.2).

Предельную эквивалентную электропроводность  $\lambda_{\infty}$  сильных электролитов можно найти экстраполяцией опытных данных  $\lambda_{\infty} = f\sqrt{C}$  до значения концентрации  $C=0$  моль/дм<sup>3</sup>. 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:

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 \cdot C = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}^2} \cdot C, \quad (5.18)$$

откуда 
$$\lambda = \lambda_{\infty} \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}}. \quad (5.19)$$

или в логарифмическом виде:

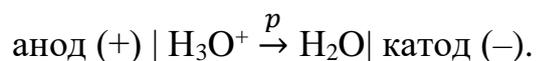
$$\lg \lambda = \lg \lambda_{\infty} + \frac{1}{2} \cdot \lg K_{\text{дис}} - \frac{1}{2} \cdot \lg C. \quad (5.20)$$

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

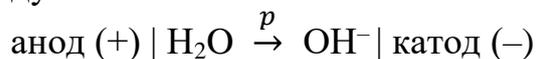
Данные о подвижности ионов показывают, что радиусы ионов в кристаллической решетке не сохраняются в растворах. Например, радиусы

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,  $\lambda_{\infty}^{Li^+} = 38,6$ ;  $\lambda_{\infty}^{Cs^+} = 77,2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ).

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 ( $\lambda_{\infty}^{H^+} = 349,8 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ;  $\lambda_{\infty}^{OH^-} = 198,3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ). 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 гидроксид-иона в электрическом поле к аноду:



при котором перескок протона вправо имеет следствием перемещение гидроксид-иона влево. При этом гидроксид-ион, 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 гидроксид-ионов значительно больше, чем ионов, которые просто двигаются в электрическом поле.

## Лекция 6. Электрохимическое равновесие на границе раздела фаз

6.1 Понятие электродного потенциала. Стандартный водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы

6.2 Уравнение Нернста. ЭДС равновесной электрохимической цепи

6.3 Классификация электродов и электрохимических цепей в электрохимии

**6.1 Понятие электродного потенциала. Стандартный водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы**

Еще М.В. Ломоносов отмечал связь между электрическими явлениями и химическими процессами.

*Электрический потенциал*, отвечающий данной точке пространства равен работе, совершаемой силами электрического поля при перемещении единицы положительного электричества из рассматриваемой точки в точки, потенциал которой равен нулю.

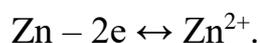
*Абсолютный электродный потенциал* – скачок потенциала между металлом и раствором, когда металл опущен в раствор.

Причина возникновения скачков потенциалов – переход заряженных частиц (электронов, ионов) из одной фазы в другую.

*Скачок потенциала на границе «электрод–раствор»*. При соприкосновении проводника I рода (металл) с раствором электролита (проводник II рода) на границе «металл-раствор» возникает двойной электрический слой (ДЭС). Строение ДЭС было изучено В. Нернстом и другими учеными.

Вначале представим, что цинковый электрод поместили в воду. Известно, что в кристаллической решетке металлов находятся катионы и атомы, занимающие определенные места в узлах решетки, и относительно свободные электроны, движущиеся между *катионами*. Катионы цинка под влиянием полярных молекул воды отрываются от цинковой пластинки и переходят в слой воды, прилегающий к поверхности металла. При этом электрод заряжается отрицательно за счет оставшихся на электроде электронов, а раствор – положительно за счет перешедших в него катионов. Между металлом и раствором образуется двойной электрический слой и возникает скачок потенциала.

Возникновение электрического заряда на электроде препятствует дальнейшему переходу катионов в раствор. При достижении определенной концентрации ионов в растворе устанавливается динамическое равновесие, которое сопровождается непрерывным обменом катионов между металлом и раствором:



Устанавливается равновесный скачок потенциалов между металлом и раствором  $\psi_{\text{равн}}$ .

Аналогичные взаимодействия происходят при погружении металла в раствор соли этого металла. Равновесие наступает, однако, при ином значении скачка потенциалов, определяемом концентрацией ионов металла в растворе.

В результате указанных процессов раствор вблизи металла приобретает заряд, противоположный по знаку заряду металла, так как большая часть катионов находится у отрицательно заряженной поверхности металла, образуя плотный слой толщиной  $d$  (рис.6.1). Образуется двойной электрический слой ДЭС. Согласно теории Л. Гуи и С. Чэпмена этот слой характеризуется различным распределением ионов разного знака в поверхностном слое раствора и неодинаковым распределением зарядов в

поверхностном слое металла. Теория Гуи–Чапмена имела недостатки, которые были устранены О. Штерном, в 1914 г. создавшем свою теорию.

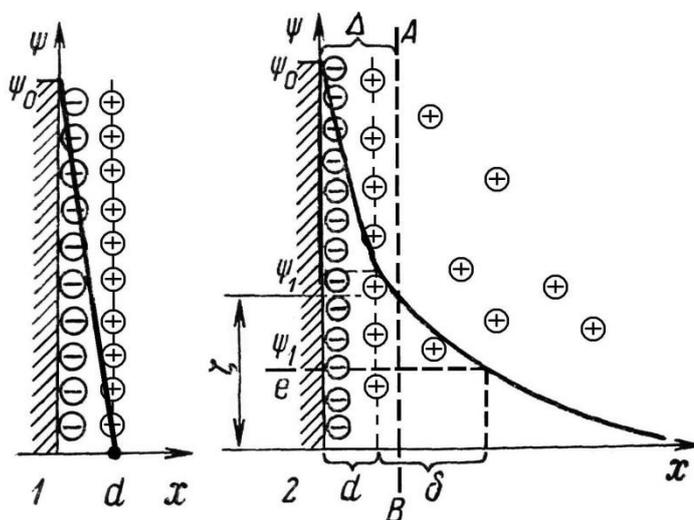


Рис. 6.1 Схемы распределения ионов и падение потенциалов ДЭС  
1– по Гельмгольцу; 2– по Штерну

Штерн объединил теории Гельмгольца – Перрена и Гуи – Чэпмена. ДЭС связан с определенной разностью потенциалов (скачком потенциала) на поверхности раздела «металл–раствор». Часть катионов металла продвигаются от металла вглубь раствора и образуют *диффузную часть* ДЭС с толщиной  $\delta$ . Толщина данного слоя в растворе зависит от концентрации раствора, от заряда металла и температуры.

Для малоактивных металлов, например, медь, серебро и др., металл заряжается положительно, а прилегающий к нему раствор – отрицательно. Очевидно, что если металл при погружении в раствор заряжается положительно, то в диффузном слое концентрация катионов будет понижена, а анионов – повышена по сравнению с концентрацией их в растворе.

Таким образом, при погружении металла в воду или в раствор, содержащий ионы данного металла, на поверхности раздела «металл–раствор» образуется двойной электрический слой и возникает разность потенциалов (скачок потенциала) между металлом и раствором. Величина этой разности потенциалов зависит от свойств металла и раствора, в особенности от концентрации ионов данного металла в растворе, и от характера взаимодействия между частицами в двойном электрическом слое.

*ДЭС по мнению Р.А. Колли, Г.Л. Гельмгольца (1879) и Ж.Б. Перрена подобен плоскому конденсатору, одна обкладка которого находится на поверхности металла, другая находится в растворе на расстоянии диаметра молекулы воды.*

Первые представления о строении двойного электрического слоя были введены русским ученым Р.А. Колли (1878), затем Л. Гельмгольцем (1879), Т. Гуи (1910) и С. Чепменом (1913). Основы современные теории двойного электрического слоя разработаны О. Штерном (1914) и развиты академиком А.Н. Фрумкиным и сотруниками его лаборатории.

Установившийся равновесный потенциал  $\Psi_{\text{равн}}$  характеризуется непрерывным обменом заряженных частиц между электродом и раствором (это ток обмена, обнаружен В. Батлером (1936), его наличие подтверждено методом меченых частиц).

Рассмотренные металлические элементы обратимы относительно катионов, т.е. обмениваются с раствором катионами – это потенциалопределяющие ионы (ПОИ), так как скачок потенциала зависит от их концентрации.

Существуют также электроды, обратимые относительно анионов:



Для селенового электрода характерна электрохимическая реакция:



В этом случае двойной электрический слой образуется в результате обмена анионами, которые являются потенциалопределяющими.

**Стандартные электродные потенциалы. Стандартный водородный электрод.** Абсолютное значение скачка потенциалов на границе «электрод–раствор» экспериментально измерить нельзя. Для практического определения электродного потенциала поступают следующим образом: опытным путем измеряют ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух электродов, причем потенциал одного из них условно принимают за нуль.

Международным эталоном сравнения электродных потенциалов является стандартный водородный электрод (рис.6.2). Это платиновая пластина, покрытая платиновой чернью и насыщенная водородом  $H_2$  при  $p=1$  атм. Пластина опущена в раствор, где активность ионов водорода  $a_{H^+} = 1$  моль/дм<sup>3</sup>, через раствор под давлением 101,3 кПа пропускается газообразный водород. Платина катализирует электродный процесс:  $2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$ . Электрохимическая схема стандартного водородного электрода:



При этих условиях электродный потенциал водородного электрода принят за нуль  $\varphi_{\text{СВЭ}}^0 = 0$  В (вольт) и не зависит от температуры.

На основе решений Международной конвенции (Стокгольм, 1953) для определения электродного потенциала составляют гальваническую цепь, состоящую из измеряемого электрода и стандартного водородного электрода, который в схеме гальванического элемента записывают слева. При записи электрохимических цепей слева записывается электрод с меньшим значением электродного потенциала (анод, заряжен отрицательно), справа – с большим значением (катод, заряжен положительно). В гальваническом элементе электроны движутся *от анода, к катоду*. На аноде протекает процесс окисления, на катоде – процесс восстановления.

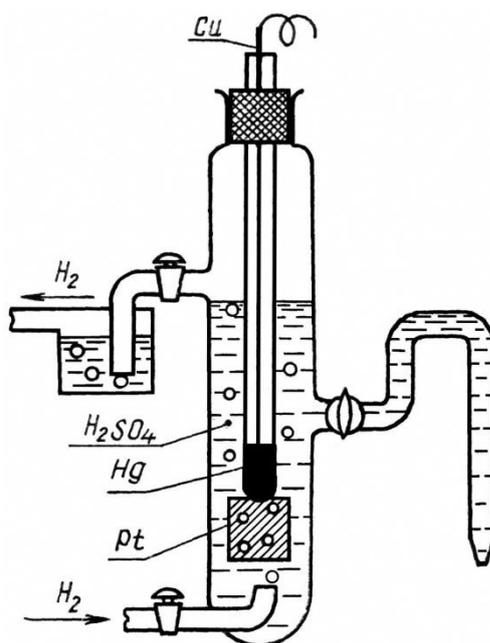


Рис. 6.2 Схема водородного электрода

Например:

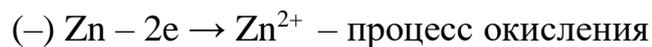
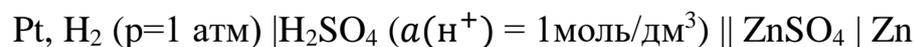
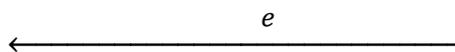


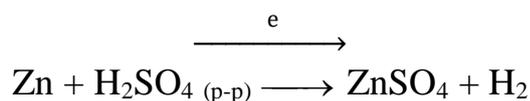
Схема электрохимической цепи с водородным электродом правильно записывается в следующей последовательности: слева стандартный водородный электрод, далее ПОИ или весь электролит и потом электрод:



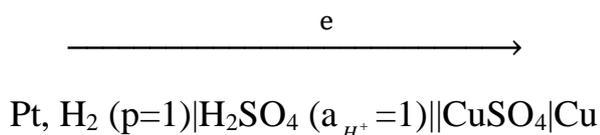
В гальваническом элементе электроны пойдут от цинка к водородному электроду.



Здесь пойдет такая же реакция, как если бы цинк опустили в раствор серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Электроны стали бы перемещаться от цинка к кислоте.



Для неактивных металлов, например, меди, поток электронов идет от водородного электрода к медному электроду.



Измеряют ЭДС гальванического элемента *в равновесных условиях*.

Считают, что если поток электронов идет справа  $\rightarrow$  налево, то ЭДС отрицательная; если поток электронов идет слева  $\rightarrow$  направо, то ЭДС положительная.

В первом случае с цинком значение ЭДС отрицательное, во втором случае с медью значение ЭДС положительное.

Так как значение потенциала стандартного водородного электрода принято за нуль ( $\varphi_{\text{СВЭ}}^0 = 0\text{В}$  (вольт)), то ЭДС цепи равна электродному потенциалу измеряемого электрода.

При условии, что активность потенциалопределяющих ионов  $a_{\text{ПОИ}} = 1\text{моль/дм}^3$ , электродные потенциалы называют стандартными  $\varphi^0$ , значения табулированы при  $25^\circ\text{C}$ , они зависят от химической природы электрода, от заряда его ионов в растворе и выражаются в вольтах (В).

Расположенные в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов металлы представляют собой известный *ряд напряжения металлов*.

Если  $a_{\text{ПОИ}} \neq 1\text{моль/дм}^3$ , то электродный потенциал  $\varphi$  не является стандартным и его зависимость от концентрации ионов определяется *уравнением Нернста*.

## 6.2 Уравнение Нернста. ЭДС равновесной электрохимической цепи

*Гальваническим элементом* называется любое устройство, дающее возможность получать электрический ток за счет проведения той или иной химической реакции (т.е. устройство, в котором химическая энергия превращается в электрическую). Для превращения энергии химической реакции в электрическую необходимо 1) разделить процессы окисления и восстановления, 2) создать условия при которых отсутствие контакты между реагирующими частицами не прекращало бы химический процесс. Наибольшая разность потенциалов гальванического элемента называется его электродвижущей силой и обозначается сокращенно ЭДС.

Химическая энергия реакции, протекающей в гальваническом элементе, является источником электрической энергии. Опыты Луиджи Гальвани положили начало учению об электродвижущих силах. В 1791 году Гальвани получил первую электрохимическую цепь, а в 1799 году Александро Вольт создал первую батарею гальванических элементов. Александро Вольт, Владимир Владимирович Петров, Борис Семенович Якоби разрабатывали методы получения постоянных источников тока.

Важнейшей количественной характеристикой гальванического элемента является ЭДС, равная разности электродных потенциалов: из потенциала правого электрода, большего по значению (катода), вычитают потенциал левого электрода (анода):

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} \quad (6.1)$$

Разность потенциалов – работа по переносу заряда из одной точки в другую. ). Как было сказано выше, в гальваническом элементе электроны движутся от анода, к катоду. На аноде протекает процесс окисления, на катоде – процесс восстановления. Для медно-цинкового гальванического элемента формула для расчета ЭДС имеет вид:

$$E = \left(\frac{R \cdot T}{z \cdot F}\right) \cdot \ln Ka - \left(\frac{RT}{zF}\right) \cdot \ln \left(\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}\right), \quad (6.2)$$

где  $E$  – ЭДС элемента, В;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль • К;

$T$  – температура, К;

$z$  – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе;

$F$  – постоянная Фарадея, Кл;

$a_{Cu^{2+}}$  и  $a_{Zn^{2+}}$  – неравновесные активности ионов меди и цинка, моль/дм<sup>3</sup>;

$Ka$  – константа равновесия, выраженная, через активности ионов.

Переходя от натуральных к десятичным логарифмам и обозначая множитель **2,303 (RT/F)** через  $b$ , получим следующее выражение:

$$E = \frac{b}{z} \cdot \left( \lg Ka - \lg \left( \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \right) \right) = \frac{b}{z} \cdot \left( \lg Ka + \lg \left( \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \right) \right). \quad (6.3)$$

При 25<sup>0</sup>С  $b=0,0592$ . Если активности ионов, определяющих электродные потенциалы, равны единице  $a_{Cu^{2+}} = a_{Zn^{2+}} = 1$  моль/дм<sup>3</sup>, то ЭДС называется стандартной ЭДС и обозначается  $E^\circ$ :

$$E^\circ = 2,303 \left(\frac{RT}{zF}\right) \cdot \lg Ka = \left(\frac{b}{z}\right) \cdot \lg Ka \quad (6.4)$$

Подставляя формулу для расчета  $E^\circ$  в уравнение (6.3) получаем формулу для расчета ЭДС элемента Якоби-Даниэля ( $z=2$ ):

$$E = E^\circ - \left(\frac{b}{2}\right) \cdot \lg \left(\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}\right) = E^\circ + \left(\frac{b}{2}\right) \cdot \lg \left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}\right) \quad (6.5)$$

В общем случае для цепи, где число электронов, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, протекающих на электродах, различно ( $z_1 \neq z_2$ )



уравнение ЭДС будет иметь вид:

$$E = E^\circ + b \cdot \lg \left( \frac{a_2^{\frac{1}{z_2}}}{a_1^{\frac{1}{z_1}}} \right) \quad (6.6)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – активности потенциалопределяющих ионов в растворе левого и правого электродов, моль/дм<sup>3</sup>.

*Это и есть основное уравнение ЭДС гальванического элемента, составленного из двух металлических электродов, его часто называют уравнением Нернста для определения ЭДС гальванического элемента.*

Если активность ионов металла в растворе не равна единице, то электродный потенциал металла не является стандартным. *Зависимость электродного потенциала металла от активности потенциалопределяющих ионов в растворе определяется уравнением электродного потенциала Нернста:*

$$\varphi(\text{Me}^{z^+} | \text{Me}) = \varphi^0(\text{Me}^{z^+} | \text{Me}) + \frac{b}{z} \cdot \lg a_{\text{Me}^{z^+}} \quad (6.7)$$

Вывод этой формулы может быть дан исходя из основного уравнения ЭДС гальванического элемента.

Общий случай уравнения Нернста для расчета электродных потенциалов:

$$\varphi_{ox, Red} = \varphi^0_{ox, Red} + \frac{b}{z} \cdot \lg \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \quad (6.8)$$

Для электродного процесса  $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$  уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi^0_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + b \cdot \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (6.9)$$

### 6.3 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:

$$E = E^{\circ} + 2,303 \frac{RT}{zF} \cdot \lg \left( \frac{a_{Cu^{2+}}^{\frac{1}{2}}}{a_{H^{+}}} \right), \quad (6.10)$$

где  $a$  – активности ионов, моль/дм<sup>3</sup>;

$E^{\circ}$  – стандартная ЭДС, В;

$z$  – число электронов, участвующих в процессе,

$F$  – постоянная Фарадея, Кл.

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

$$\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 + \frac{b}{2} \lg a_{Cu^{2+}}, \quad (6.11)$$

где  $b = 2,303 (RT/F)$ .

В общем случае для электродов, обратимых относительно катиона:

$$\varphi_{Me/Me^{z+}} = \varphi_{Me/Me^{z+}}^0 + \frac{b}{z} \lg a_{Me^{z+}}. \quad (6.12)$$

Для неметаллических электродов, обратимых относительно аниона:

$$\varphi_{A/A^{z-}} = \varphi_{A/A^{z-}}^0 - \frac{b}{z} \lg a_{A^{z-}}. \quad (6.13)$$

К электродам первого рода также относятся *амальгамные электроды*, например, Hg,Cd|CdSO<sub>4</sub> (используемые в элементе Вестона). Восстановленная форма амальгама – раствор металла в ртути, окисленная форма – ионы Cd<sup>2+</sup>.

Электродная реакция:

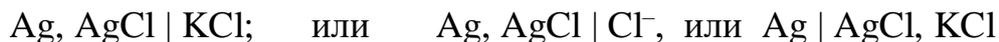


$$\varphi_{ам} = \varphi_{ам}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}}. \quad (6.14)$$

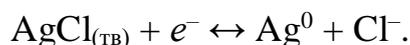
Электроды первого рода используют, как правило, в качестве *индикаторных электродов*. Индикаторный электрод – электрод, потенциал которого зависит от изменения концентрации ионов в растворе. Используется в сочетании с электродами сравнения. Индикаторный электрод называют *измерительным* электродом. Индикаторные 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.

Потенциал электрода сравнения – *постоянная величина*, не зависит от состава и концентрации анализируемого раствора. Примером электрода второго рода служит хлорсеребряный электрод, схема которого представлена ниже:



Электродная реакция:



Анионы не участвуют в электродном процессе и  $\varphi_{\text{ХСЭ}}$  рассчитывается по уравнению:

$$\varphi_{\text{ХСЭ}} = \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 - b \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Изменение активности ионов хлора  $\text{Cl}^-$  вызовет изменение ионов серебра  $\text{Ag}^+$  и повлечет за собой изменение потенциала электрода. В таком случае можно считать, что электрод обратим не только относительно катиона, но и относительно аниона. Тогда скачок потенциала хлорсеребряного электрода можно выразить формулой:

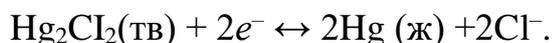
$$\varphi_{\text{ХСЭ}} = \varphi_{\text{ХСЭ}}^0 - b \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (6.15)$$

(обратим относительно аниона)

Другим наиболее часто используемым электродом второго рода является *каломельный электрод*, в котором паста из ртути и каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  помещена в раствор хлорида калия определенной концентрации.



Электродный процесс:



Электродный потенциал может быть рассчитан с использованием анионов хлора  $\text{Cl}^-$ , так как в растворе труднорастворимой соли концентрация катионов зависит от концентрации анионов:

$$\varphi_{\text{КЭ}} = \varphi_{\text{КЭ}}^0 - \frac{b}{2} \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (6.16)$$

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 и др. Металл в составе газового электрода – платина, которая является адсорбентом газа и катализатором электродной реакции.

Водородный электрод не является стандартным, если  $p \neq 1$  атм,  $a_{H^+} \neq 1$  моль/дм<sup>3</sup>, потенциал его не равен нулю и рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{ВЭ} = b \left( lga_{H^+} - \frac{1}{2} lgp_{H_2} \right), \quad (6.17)$$

если  $p_{H_2} = 1$  атм,

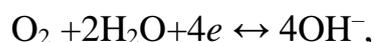
$$\varphi_{ВЭ} = b \cdot lga_{H^+} = -b pH = 0,059 lga_{H^+} = -0,059pH. \quad (6.18)$$

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

$$\varphi_{ВЭ} = \varphi_{ВЭ}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \quad (6.19)$$

Кислородный электрод Pt, O<sub>2</sub> | OH<sup>-</sup>, aq.

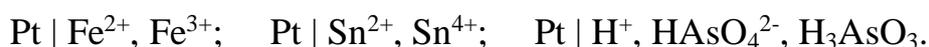
Электродная реакция:



$$\varphi_{\text{кисл.Э}(OH^-|O_2)} = \varphi_{\text{кисл.Э}}^0 + b pOH^- = 0,401 + 0,0592 \cdot pOH, \quad (6.20)$$

при  $p_{O_2} = 1$  атм и  $t = 25$  °С, ( $T=298K$ ).

*Окислительно-восстановительные или редокси-электроды.* Это инертные электроды, помещенные в окислительно-восстановительную среду.



Материал электродов – платина, золото, натрий-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:

$$\varphi_{Ox,Red} = \varphi_{Ox,Red}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (6.21)$$

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

$$\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + b \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \quad (6.22)$$

Кроме активностей окисленной и восстановленной форм соединений на величину Red-Ox (редокси) потенциала систем, содержащих кислород, влияет активность ионов H<sup>+</sup>, так как восстановление таких систем идет с их участием.

*Стекло́нный электрод, электроды сравнения.* Электродные процессы этих электродов связаны с ионным обменом и протекают без участия электронов. К числу наиболее распространенных приложений прямой потенциометрии, основанной на уравнении Нернста, относятся задачи по определению рН раствора. Основным *индикаторным электродом* при этом является стеклянный электрод с водородной функцией. В качестве *электрода сравнения* применяется хлорсеребряный электрод.

Главная часть стеклянного электрода – стеклянный шарик из специального сорта стекла с повышенной проводимостью. Внутри шарика содержится 0,1н раствор соляной кислоты или буферный раствор и хлорсеребряный электрод миниатюрных размеров (внутренний электрод). Он служит токоотводом и проводит электроны обратимо во внутренний раствор и из него (рис. 6.3). Стеклянная мембрана отделяет внутренний раствор с постоянным значением рН от внешнего раствора с измеряемым рН<sub>х</sub>.

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

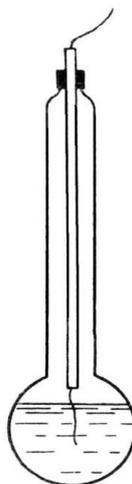


Рис. 6.3 – Схема стеклянного электрода

Различное энергетическое состояние ионов водорода и ионов натрия в стекле и растворе приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что между внешней и внутренней мембраной возникает разность потенциалов. Водородный показатель рН<sub>1</sub> внутреннего раствора постоянный и потенциал электрода зависит только от рН<sub>х</sub> внешнего раствора:

$$\varphi_{ст.эл.} = \varphi_{ст.эл.}^0 + b \lg a_{H^+}; \quad \text{или} \quad \varphi_{ст.эл.} = \varphi_{ст.эл.}^0 - b \text{pH}. \quad (6.23)$$

Электрохимическая схема стеклянного электрода:

Внешний раствор | стеклянная | внутренний раствор HCl | внутренний электрод,  
 рН<sub>x</sub> | мембрана | 0,1н р-р, рН<sub>1</sub> | Ag, AgCl

**Классификация и характеристика электрохимических цепей.**

*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 – простая цепь*, при наличии соединения – *цепь с переносом – сложная цепь*.

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

*Простые цепи. Нормальный элемент Вестона (стандартный эталон ЭДС).*

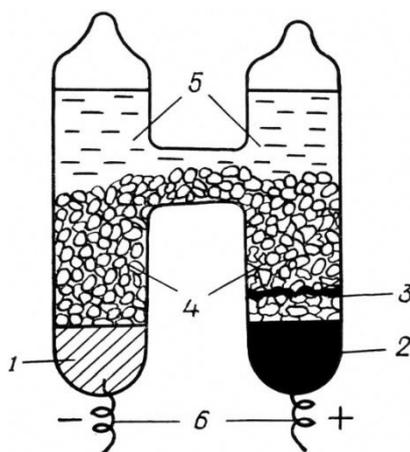


Рис. 6.4 – Стандартный (нормальный) элемент Вестона:

1 – амальгама кадмия (кадмий и ртуть) – отрицательный электрод; 2 – ртуть – положительный электрод; 3 – паста из твердой соли сульфата ртути (I); 4 – кристаллы  $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ ; 5 – насыщенный раствор  $CdSO_4$ ; 6 – платиновые токоотводы

Это пример электрохимической цепи без переноса, содержит один раствор электролита.

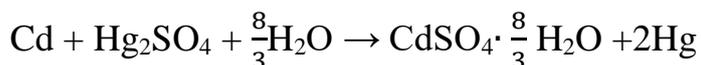
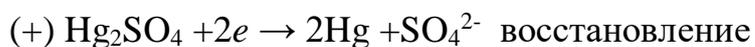
Нормальными называются такие гальванические элементы, которые могут служить эталоном для измерения электродвижущих сил. Эти элементы должны отвечать следующим основным требованиям: 1) строгой воспроизводимости, 2) минимальному температурному коэффициенту. Опыт показал, что элемент Вестона лучше, чем 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. 6.4).

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 (кадмий и ртуть), правый – электрод второго рода (ртуть и труднорастворимая соль  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ).

Процессы на электродах:



(суммарная токообразующая реакция)

ЭДС элемента Вестона точно измерена и при 20°C и равна 1,0183В. Элемент Вестона обладает ЭДС, не меняющейся в течение ряда лет, является международным эталоном ЭДС. Но элемент Вестона зависит от температуры.

Другим примером простой гальванической цепи без переноса является *Элемент Вольта*. Оба металлических электрода помещены в один раствор электролита ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



Электродные процессы:



(суммарная токообразующая реакция).

*Сложные химические цепи* – это цепи с переносом. К ним относится элемент Якоби-Даниэля (рис. 6.5).

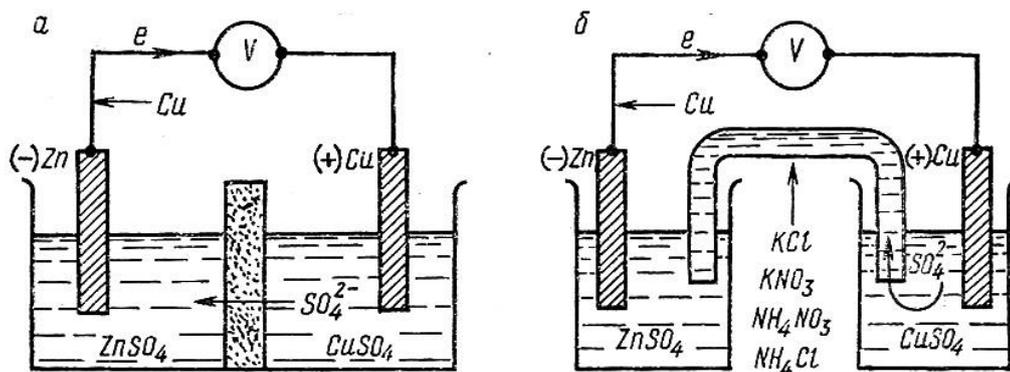
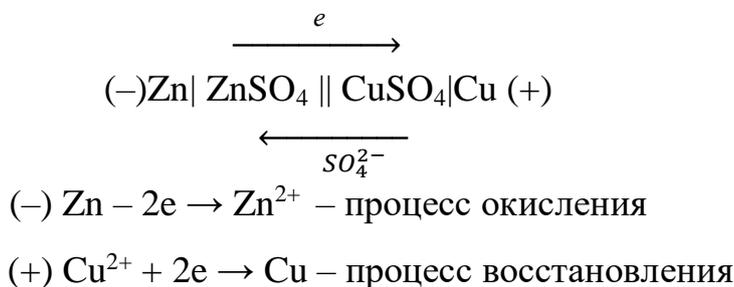


Рис 6.5 Схема медно-цинкового гальванического элемента:  
 а) с пористой диафрагмой; б) с соляным мостиком.

В основе гальванической цепи Якоби-Даниэля лежит окислительно-восстановительная реакция, проводимая так, что на одном из электродов (отрицательном) происходит окисление (растворение цинка), 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 в такой цепи, сопровождаются переносом ионов от более концентрированного раствора к более разбавленному раствору.

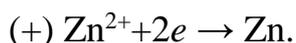
В процессе работы гальванической цепи активность  $a_2$  постоянно уменьшается, активность  $a_1$  увеличивается. Концентрационная цепь работает до тех пор, пока сравниваются активности у анода и катода.

Схема концентрационной цепи имеет вид:



причем активность ионов  $a_1 < a_2$ .

Электродные процессы:



ЭДС концентрационной цепи определяется через разность электродных потенциалов по уравнению:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = \left( \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{b}{2} \lg a_2 \right) - \left( \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{b}{2} \lg a_1 \right) = \frac{b}{2} \lg \frac{a_2}{a_1} \quad (6.24)$$

В природе между различными участками рудного тела возникает разность потенциалов (типичные природные проводники – самородные металлы медь, серебро, золото, платина; 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 7. Общая характеристика и классификация дисперсных систем (УРС)

7.1 Классификация дисперсных систем

7.2 Поверхностные явления. Поверхностное натяжение и методы его определения

7.3 Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

7.4 Электрокинетические явления (электрофорез и электроосмос).  
Строение двойного электрического слоя. Электрокинетический потенциал

Коллоидная химия – это физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений в этих системах. Она может быть охарактеризована также как наука, изучающая процессы образования, разрушения дисперсных систем и их характерные свойства (молекулярно-кинетические, оптические, электрические), связанные, в основном, с поверхностными явлениями на границах раздела фаз в указанных системах. Объектами исследований коллоидной химии являются дисперсные системы – микрогетерогенные

системы с сильно развитой внутренней поверхностью раздела между фазами – состоят из вещества дисперсной фазы, обладающей высокой степенью дисперсности и дисперсионной среды (газ, жидкость, твердое тело).

Будучи наукой о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем, она является химией реальных тел, поскольку реальные объекты живой и неживой природы, продукты и материалы, создаваемые и используемые человеком, практически всегда находятся в дисперсном состоянии, т.е. содержат в своем составе малые частицы, тонкие пленки, мембраны, волокна с четко выраженными поверхностями раздела. При этом поверхностные явления и дисперсные системы встречаются не только на Земле, но и далеко за ее пределами. Например, межзвездная материя – это газопылевые облака, из которых, согласно теории образования планет О.Ю. Шмидта, произошло самообразование планет вокруг Солнца.

Метеорологические явления – грозные разряды, дождь, снег, град, туман и др. – являются коллоидными процессами.

Коллоидная химия составляет научную основу производства пластических масс, резины, синтетических волокон, клеев, лакокрасочных и строительных материалов, продуктов питания, лекарств и т.п. Практически нет ни одной области промышленности, которая в той или иной степени не имела бы дела с дисперсными системами.

Велика роль коллоидной химии и в решении комплекса задач охраны окружающей среды, включая очистку сточных вод, водоподготовку, улавливание аэрозолей, борьбу с эрозией почв и др.

Коллоидная химия открывает новые подходы к изучению истории земной коры, установлению связей между коллоидно-химическими свойствами почвы и ее плодородием, выяснению условий возникновения жизни, механизмов жизнедеятельности; она является одной из ведущих основ таких смежных наук, как современная биология, почвоведение, геология, метеорология. Вместе с биохимией и физикохимией полимеров она составляет основу учения о возникновении и развитии жизни на Земле. Конечно, жизненные процессы весьма сложны, и невозможно свести их к закономерностям коллоидной химии, но тот факт, что все живые системы являются высокодисперсными, подчеркивает значение коллоидной химии для развития современной науки в целом.

## **7.1 Классификация дисперсных систем**

Дисперсные системы – это многофазные системы (напр. двухфазные), где одна из фаз является раздробленной (т. е. представлена более или менее крупными частицами) – дисперсная фаза, которая распределена во второй (непрерывной) фазе – дисперсионная среда.

Коллоидные частицы занимают промежуточное положение между атомами и реальными объектами.

Термин "коллоид" относится к любому веществу независимо от его химического состава, структуры, геометрической формы, агрегатного состояния, если, по крайней мере, один из его размеров менее 1 мкм, но более

*1 нм.* Это определение дано в традиционном понимании «коллоидно-дисперсных» систем, для которых характерно активное участие частиц в броуновском движении, с вытекающими отсюда молекулярно-кинетическими явлениями (диффузия, осмос). Рассматриваемый современной коллоидной химией диапазон размеров очень широк: от больших, чем простые молекулы, до видимых невооруженным глазом, т. е. от  $10^{-9}$  до  $10^{-4}$  м. Дисперсные системы характеризуются *дисперсностью* или *степенью диспергирования* – т.е. степенью раздробления частиц в коллоидных растворах. Дисперсность –  $1/\text{диаметр частиц}$ .

Размеры частиц в значительной степени определяют свойства дисперсной системы в целом.

Таблица 7.1 Классификация дисперсных систем в зависимости от размера коллоидных частиц

Класс систем	Размер частиц $d$		Дисперсность $\frac{1}{d}$ , м <sup>-1</sup>	Число атомов в одной частице	Отдельные представители
	мкм	м			
Грубо-дисперсные	Свыше 10	Свыше $10^{-5}$	Ниже $10^5$	$>10^{18}$	Сахар-песок, пены, грунт, крупа, капли дождя, гранулы лекарственных веществ
Средне-дисперсные	0,1-10	$10^{-7}$ – $10^{-5}$	$10^5$ - $10^7$	$>10^9$	Растворимый кофе, эритроциты крови, сахарная пудра, сажа
Высоко-дисперсные	0,001-0,1	$10^{-9}$ – $10^{-7}$	$10^7$ - $10^9$	$10^9$ - $10^3$ и менее	Сок растений, космическая пыль, рубиновые стекла, золи, наночастицы металлов

Классификацию дисперсных систем можно вести *по агрегатному состоянию дисперсионной среды*. Выделяют следующие типы дисперсных систем:

- а) системы Т/Ж – лиозоли (гидрозоли, дисперсионная среда - вода); органозоли (дисперсионная среда – органическая жидкость),
- б) системы типа Ж<sub>1</sub>/Ж<sub>2</sub> – эмульсии (вода – нефть, вода – молоко),
- в) системы типа Ж/Г и Т/Г – аэрозоли (облака и туманы атмосферы),
- г) системы типа Т<sub>1</sub>/Т<sub>2</sub> – минералы, сплавы,
- д) системы типа Ж/Т и Г/Т – пористые и капиллярно-пористые твердые тела (влажные грунты, вещества вулканического происхождения, стекла, пемза и др.).

*Классификация коллоидных систем по характеру взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды* пригодна лишь для систем с жидкой дисперсионной средой. Под взаимодействием фаз дисперсных систем подразумевают процессы сольватации (гидратации), т.е.

образование сольватных (гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы. Системы, в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой называются лиофильные (от греч. *лиос* – жидкость, *фило* – люблю). Если частицы дисперсной фазы состоят из вещества, слабо взаимодействующего со средой, системы являются лиофобными (от греч. *фобо* – ненавижу). В том случае, когда дисперсионной средой является вода, эти два класса можно называть соответственно гидрофильными и гидрофобными системами.

Таблица 7.2 Характеристика лиофильных и лиофобных систем

Вид системы	Характер образования	Термодинамическая устойчивость к коагуляции	Представители
Лиофобные	Принудительное образование в результате диспергирования и конденсации	Термодинамически агрегативно неустойчивы	Золи, суспензии, эмульсии
Лиофильные	Самопроизвольное диспергирование	Термодинамически агрегативно устойчивы	Критические эмульсии, мицеллярные растворы ПАВ, растворы некоторых ВМС, (белков и др.)

Еще используют классификацию по числу характеристических размеров частиц (размеры, которые определяют дисперсность); по степени взаимодействия частиц дисперсной фазы.

## 7.2 Поверхностные явления. Поверхностное натяжение и методы его определения

В простейшем случае двухфазной однокомпонентной системы вода – водяной пар энергетическое состояние молекул воды различно. Молекулы, находящиеся на поверхности раздела, испытывают действие межмолекулярных сил в большей степени со стороны жидкой фазы и почти не притягиваются к газообразной фазе из-за ее малой плотности (рис. 7.1). В газовой фазе молекулы воды удалены друг от друга на большие расстояния и силы Ван-дер-Ваальса здесь ничтожны.

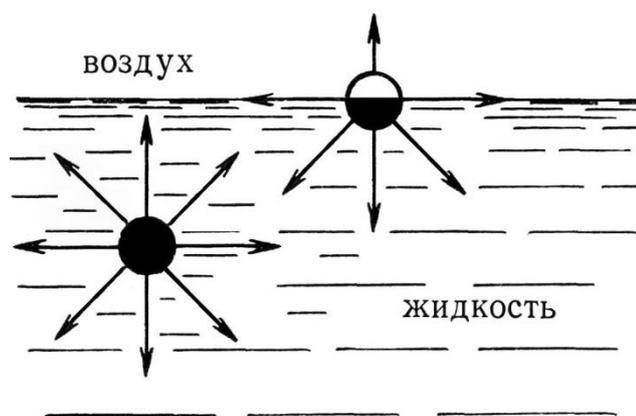


Рис. 7.1 Межмолекулярное взаимодействие внутри жидкости и на поверхности раздела фаз

Молекулы воды, находящиеся в глубине жидкости, испытывают равномерное воздействие со стороны соседних молекул. Следовательно, молекулы на границе раздела фаз вода-пар принадлежат обеим фазам, но испытывают большое воздействие со стороны жидкости. Поэтому каждая молекула на поверхности раздела фаз обладает большей энергией по сравнению с глубинными молекулами. Свободная избыточная энергия  $E_S$  или свободная поверхностная энергия в поверхностном слое, отнесенная к  $1 \text{ см}^2$  поверхности раздела фаз равна:

$$\frac{E_S}{S} = \sigma. \quad (7.1)$$

и называется *поверхностным натяжением или удельной свободной поверхностной энергией*. Поверхностное натяжение можно представить также как силу, действующую на единицу длины.

*Поверхностное натяжение  $\sigma$*  – это важная константа, являющаяся следствием нескомпенсированности молекулярных сил на границе раздела фаз. Выражается в **эрг/см<sup>2</sup>**, **дин/см**, **Дж/м<sup>2</sup>** или **н/м**. Ее можно рассматривать как силу, стягивающую поверхность вещества. Чем больше полярность молекул, тем выше значение поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение жидкостей определяется различными методами: например, методом подсчета количества падающих капель по формуле (7.2), по методу наибольшего давления газовых пузырьков (метод Ребиндера) по формуле (7.3) и др.:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{\rho \cdot n_0}{\rho_0 \cdot n}, \quad (7.2)$$

- где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды, эрг/см<sup>2</sup>;
- $\sigma$  – поверхностное натяжение измеряемой жидкости;
- $\rho_0$  – плотность воды;
- $\rho$  – плотность измеряемой жидкости;
- $n_0$  – количество падающих капель воды;
- $n$  – количество падающих капель измеряемой жидкости.

$$k = \frac{\sigma_0}{h_0} \text{ и } \sigma = k \cdot h, \quad (7.3)$$

где  $k$  – константа капилляра;

$\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды;

$\sigma$  – поверхностное натяжение определяемой жидкости;

$h_0$  – высота столба жидкости в манометре для  $H_2O$ ;

$h$  – высота водяного столба в манометре для определяемой жидкости.

Поверхностное натяжение воды на границе раздела фаз с разными жидкостями различно (вода – водяной пар, вода – воздух, вода – азот, вода – бензол). Поэтому сравнивать поверхностное натяжение различных веществ можно только в том случае, если эти вещества граничат, с одной и той же средой. Обычно его определяют на границе раздела вещество – воздух.

Увеличение поверхности раздела фаз всегда повышает свободную поверхностную энергию системы.

Согласно второму закону термодинамики, всякая свободная энергия стремится к минимуму. Этим стремлением объясняется шарообразная форма капли жидкости, самопроизвольное слияние капель жидкости при контакте, поднятие жидкости в капиллярах и др. Стремление к уменьшению поверхности, обусловленное наличием избытка поверхностной энергии, имеет место и у твердых тел, однако значительные силы, проявляющиеся между частицами вещества в твердом агрегатном состоянии, препятствуют самопроизвольному уменьшению поверхности.

При неизменной поверхности раздела фаз самопроизвольное уменьшение энергии  $E_S$  может быть достигнуто за счет уменьшения поверхностного натяжения:

$$\sigma \rightarrow \min, \text{ тогда и } E_S \rightarrow \min.$$

Этот путь уменьшения  $E_S$  имеет большое значение для разрешения проблемы адсорбции.

Различают следующие виды сорбционных процессов:

*Сорбция* – это явление поглощения одним веществом других веществ.

*Абсорбция* – процесс, при котором поглощенное вещество распространяется по всему объему поглотителя.

*Хемосорбция* – процесс, при котором поглощенное вещество химически взаимодействует с поглотителем.

Наибольший интерес среди сорбционных процессов представляет адсорбция.

*Адсорбция* – процесс, который происходит на поверхности раздела фаз и сопровождается концентрированием вещества на этой поверхности.

Адсорбция (обозначается символом  $\Gamma$ ) – процесс самопроизвольный, сопровождающийся уменьшением свободной поверхностной энергии за счет уменьшения поверхностного натяжения.

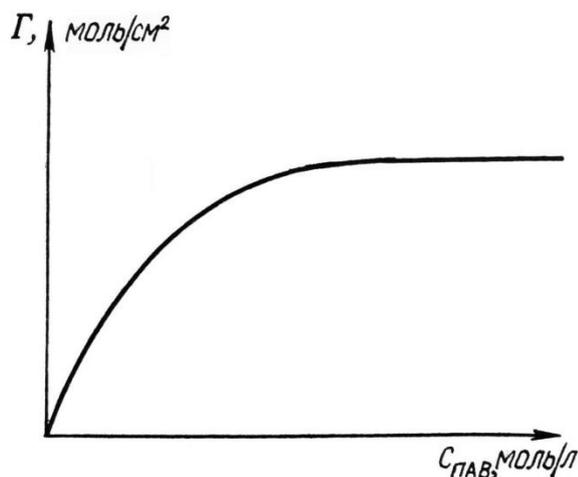


Рис. 7.2 Изотерма адсорбции Гиббса « $\Gamma-f(C_{\text{ПРАВ}})$ »

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое вещество – *адсорбтивом*. Адсорбция может происходить на любой поверхности раздела фаз: «жидкость – газ», «твердое тело – газ», «твердое тело – раствор», «жидкость – жидкость». Размерность адсорбции  $\Gamma$  – моль/см<sup>2</sup>, моль/г. Кривые зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации или равновесного давления, построенные при  $t=\text{const}$ , называются изотермами адсорбции (рис 7.2).

### 7.3 Молекулярно – кинетические свойства дисперсных систем

*Молекулярно – кинетические свойства коллоидных систем*, как и обычных растворов, обнаруживаются в таких явлениях как броуновское движение, диффузия, осмотическое давление, седиментация. Частицы коллоидных систем (золей, аэрозолей) участвуют в тепловом движении и подчиняются всем молекулярно-кинетическим законам.

*Диффузия* – самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их теплового хаотического движения. Процесс диффузии необратим.

Скорость диффузии – количество вещества, диффундирующее за единицу времени через единицу площади, перпендикулярной к направлению диффузии:

$$v = \frac{dm}{dt}. \quad (7.4)$$

Согласно закону Фика количество продиффундирующего вещества  $dQ$  равно:

$$dQ = -D \frac{dc}{dx} \cdot s \cdot d\tau, \quad (7.5)$$

где  $dQ$  – количество продиффундирующего вещества,

$D$  – коэффициент диффузии,

$\frac{dc}{dx}$  – градиент концентрации,

$S$  – площадь, через которую идет диффузия,  
 $\tau$  – продолжительность диффузии.

Тогда по закону Фика скорость диффузии рассчитывается по следующей формуле:

$$\frac{dm}{dt} = -D s \cdot \frac{dC}{dx} = -D s \cdot \text{grad } C. \quad (7.6)$$

Если принять площадь, через которую идет диффузия  $s=1 \text{ см}^2$  и градиент концентрации  $\text{grad } C=1$ , то

$$\frac{dm}{dt} = D. \quad (7.7)$$

Коэффициент диффузии  $D$  представляет количество вещества, диффундирующего через  $1 \text{ см}^2$  поверхности за единицу времени при  $\text{grad } C=1$ . Размерность  $D \text{ см}^2/\text{с}$ , но диффузия протекает медленно и часто время выражают в сутках.

*Броуновское движение* проявляется в хаотическом и непрерывном движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя (дисперсионной среды), находящихся в состоянии интенсивного молекулярно-теплового движения. Траектория движения таких частиц представляет собой ломаную линию совершенно неопределенной конфигурации. Впервые броуновское движение было описано Р. Броуном (1827).

Количественной мерой перемещения частицы при броуновском движении является величина *среднего смещения (или сдвига)* частицы  $\bar{\Delta}$  за некоторый промежуток времени  $\tau$ . Это расстояние между проекциями начальной 1 и конечной 2 точек траектории на ось смещений (на ось  $x$ ). Смещения одинаково вероятны как слева направо, так и в противоположном направлении. Поэтому при вычислении среднего смещения за большой промежуток времени  $\bar{\Delta}$  может быть равно нулю.

В связи с этим вычисляют среднюю квадратичную величину всех смещений без учета направления движения:

$$\bar{\Delta} = \frac{\sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}}{n}, \quad (7.8)$$

где  $n$  — число смещений (число отрезков ломаной линии);

$\Delta_i$  — отдельные проекции смещения частицы на ось  $x$ .

А. Эйнштейном и М. Смолуховским было показано, что среднее значение квадрата смещения частицы за время  $\tau$  равно:

$$\Delta^2 = 2 \cdot D \cdot \tau, \quad (7.9)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,

$\tau$  – время.

Уравнение (7.9) называют уравнение Эйнштейна-Смолуховского.

Коэффициент диффузии, согласно исследованию Эйнштейна, связан с размерами диффундирующих частиц уравнением:

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \eta \cdot r \cdot \pi \cdot N_A}, \quad (7.10)$$

где  $\eta$  – вязкость среды,

$N_A$  – число Авогадро,

$r$  – радиус сферических частиц, размер которых много больше размера молекул растворителя,

$\pi$  – математическая величина, равная 3,14.

Уравнение Эйнштейна для коэффициента диффузии является одним из основных в коллоидной химии, с его помощью можно определить размер частиц коллоидных растворов и молекулярную массу полимеров.

Из уравнения Эйнштейна-Смолуховского следует, что величина квадрата смещения  $\Delta^2$  обратно пропорциональна радиусу частицы  $r$ . Это означает, что чем крупнее частица, тем меньше величина ее смещения. С увеличением размера частиц, прежде всего, прекращается поступательное броуновское движение, затем исчезает вращательное движение и остается только колебательное.

*Осмоз* – процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку от раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества к раствору с большей концентрацией. Давление, которое нужно приложить в процессе осмоса к раствору, чтобы привести его уровень к уровню чистого растворителя, называют осмотическим давлением  $P$  или  $\pi$ . Осмотическое давление является коллигативным свойством раствора. В коллоидных растворах роль отдельной «молекулы» играет коллоидная частица, состоящая из множества молекул.

$$P(\pi) = C \cdot R \cdot T \text{ (для истинных растворов)}. \quad (7.11)$$

$$P(\pi) = \frac{\nu}{N_A} R \cdot T = nkT \text{ (для коллоидных растворов)}, \quad (7.12)$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} = 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot \text{эрг} \cdot \text{К}^{-1},$$

где  $P(\pi)$  – осмотическое давление,

$C$  – молярная концентрация раствора,

$R$  – универсальная газовая постоянная,

$T$  – температура, К,

$N_A$  – число Авогадро,

$\nu$  – частичная концентрация, т.е. число частиц в единице объема

$k$  – константа Больцмана.

Осмотическое давление коллоидных растворов намного меньше, чем для истинных растворов такой же массовой концентрации, так как из-за больших размеров число коллоидных частиц в единице объема намного меньше числа молекул в истинном растворе.

*Седиментацией* называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести. Всплывание частиц (например, капель в эмульсиях) носит название обратной седиментации.

Скорость оседания частиц не зависит от их природы, а определяется размером частиц, разностью плотностей частиц  $\rho$  и среды  $\rho_0$  и вязкостью среды  $\eta$ . Скорость оседания шарообразных частиц с радиусом  $r$  равна:

$$v = \frac{2g \cdot (\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9 \cdot \eta}, \quad (7.13)$$

где  $g$  – ускорению свободного падения,

$\rho$  – плотность частиц,

$\rho_0$  – плотность среды,

$\eta$  – вязкость среды.

Для частиц произвольной формы уравнение для скорости седиментации дает эквивалентный радиус  $r$  (радиус сферической частицы, оседающей с той же скоростью). Способность к седиментации часто выражают через *константу седиментации*, величина которой определяется как отношение скорости седиментации к ускорению свободного падения  $g$ :

$$S_{\text{сед}} = \frac{v}{g}. \quad (7.14)$$

Константа седиментации зависит от размеров частиц, их плотности и плотности среды, температуры. Величина, обратная константе седиментации, является мерой *кинетической устойчивости дисперсной системы*:

$$\frac{1}{S_{\text{сед}}} = \frac{g}{v}. \quad (7.15)$$

Процесс седиментации постепенно приводит дисперсную систему к упорядоченному состоянию, так как оседающие частицы располагаются по высоте в соответствии с их размерами (в нижних слоях преобладают крупные, затем более мелкие). Однако процессу седиментации противодействуют броуновское движение и диффузия, стремящиеся распределить частицы равномерно по всему объему дисперсионной среды. В результате устанавливается равновесие, характеризуемое неоднородным распределением частиц по высоте столба суспензии – *седиментационно-диффузионное равновесие*, которое описывается гипсометрическим законом Лапласа-Перрена:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{m \cdot g \cdot N_A}{R \cdot T} \cdot \left( \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right) \cdot (h_2 - h_1), \quad (7.16)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – частичные концентрации на высотах  $h_1$  и  $h_2$ , соответственно,  
 $m$  – масса частицы,  
 $N_A$  – число Авогадро,  
 $g$  – ускорение свободного падения,  
 $\rho$  – плотность вещества, из которого состоит частица,  
 $\rho_0$  – плотность дисперсионной среды.

С помощью закона Лапласа-Перрена было экспериментально определено значение постоянной Авогадро.

#### 7.4 Электрокинетические явления (электрофорез и электроосмос). Строение двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Электрокинетический потенциал и его определение

Наложение постоянного электрического поля приводит к тому, что частицы дисперсной фазы и среды движутся к противоположно заряженным электродам. Наличие у дисперсных систем электрического заряда впервые было открыто в 1808 г. профессором Московского университета Ф. Рейссом. Перенос коллоидных частиц в электрическом поле получил название *электрофореза* (рис.7.3).

Исследованиями Г. Видемана, проведенными в 1852 г., было установлено, что количество жидкости, прошедшей через капилляры пористой диафрагмы, пропорционально силе тока и при постоянной силе тока не зависит от площади сечения или толщины диафрагмы. Это явление было названо *электроосмосом*.

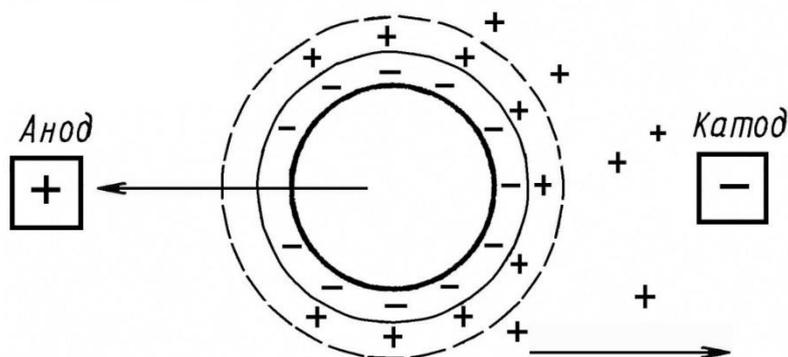


Рис. 7.3 Схема движения коллоидных частиц и противоионов при электрофорезе

Причина обоих явлений одна и та же – наличие разноименных зарядов у твердой и жидкой фазы коллоидного раствора.

В дальнейшем были обнаружены два явления, которые противоположны электрофорезу и электроосмосу. Это явление, противоположное электрофорезу, получило название *эффекта Дорна*, или *потенциала седиментации (оседания)*, являющегося, как предполагают, причиной возникновения грозных разрядов в атмосфере. Явление это,

открытое Г. Квинке в 1859 году и обратное электроосмосу, было названо *потенциалом протекания*, или *потенциалом течения*.

Все четыре указанных явления получили общее название *электрокинетических явлений*. Причиной этих свойств дисперсных систем считают существование двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Теоретические основы электрокинетических явлений были разработаны Г. Гельмгольцем (1879) и позднее М. Смолуховским (1921).

С современной точки зрения заряд на коллоидных частицах лиозолей, проявляющийся при электрофорезе, обусловлен наличием на их поверхности двойного электрического слоя из ионов, возникающего либо в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, находящегося в растворе, либо за счет ионизации поверхностных молекул веществ. Иодид-ионы (потенциалопределяющие ионы (ПОИ)) достраивают кристаллическую решетку иодида серебра и тем самым придают частицам отрицательный заряд, а ионы калия (противоионы – ПРИ) находятся в растворе вблизи межфазной поверхности (рис. 6.1). В целом, весь комплекс, называемый мицеллой, остается электронейтральным.

*Электрокинетический потенциал и его определение.* Согласно современной теории строения двойного электрического слоя ДЭС получили объяснение электрические явления, а также проблемы строения и устойчивости коллоидных частиц лиофобных золей. Установлено, что при относительном движении жидкой и твердой фаз в электрическом поле плоскость скольжения жидкой фазы лежит на некотором расстоянии от твердой фазы. При этом слой жидкой фазы толщиной в 2–3 молекулы при движении фаз остается неподвижным вместе с твердой фазой. Иными словами, непосредственно у поверхности коллоидной частицы образуется адсорбционный слой, включающий не только потенциалопределяющие ионы ПОИ, но и часть противоионов ПРИ, которые в обычных условиях считаются неподвижными и при движении твердой фазы перемещаются вместе с ней (рис. 6.1). Остальная часть противоионов составляет диффузный слой, в котором концентрация ионов по мере удаления от поверхности коллоидной частицы постепенно убывает. Между адсорбционным и диффузным слоями идет непрерывный обмен противоионами.

Разность потенциалов между подвижной (диффузной) и неподвижной (адсорбционной) частями двойного электрического слоя называется *электрокинетическим потенциалом*. Этот потенциал обозначается греческой буквой  $\zeta$  (дзетта) и потому называется дзетта-потенциалом ( $\zeta$ -потенциал).

$\zeta$ -потенциал или *электрокинетический потенциал* составляет часть термодинамического потенциала  $\psi$  и показывает скачок потенциала в диффузной части двойного электрического слоя.  $\zeta$ -потенциал – важнейший параметр ДЭС, который характеризует электрические свойства границы раздела фаз.

Вычисление электрокинетического потенциала  $\zeta$  и определение его знака на практике производят, пользуясь данными электрофореза и электроосмоса, а также потенциала течения, по следующей формуле:

$$\zeta = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta \cdot v}{E \cdot \varepsilon} = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta \cdot v}{E \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \quad (7.17)$$

где  $K$  – постоянная, зависящая от формы коллоидно-дисперсных частиц (для сферических частиц  $K=6$ , цилиндрических –  $K=4$ ),

$\eta$  – вязкость дисперсионной среды,

$E$  – градиент потенциала или напряженность поля,

$v$  – средняя скорость передвижения частиц под действием электрического поля,

$\pi$  – математическая величина, равная 3,14,

$\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды,

$\varepsilon_0$  – относительная диэлектрическая проницаемость вакуума,

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Установлено, что величина  $\zeta$ -потенциала тесно связана с толщиной диффузного слоя противоионов. Чем больше размыт этот слой, тем больше величина электрокинетического потенциала.

Если слой противоионов предельно сжат когда идет увеличению концентрации электролита и заряда ионов, то ДЭС представляет собой плоский конденсатор где потенциал падает до нуля, тогда  $\zeta$ -потенциал равен нулю. Это состояние системы получило название *изоэлектрической точки*. Наоборот, разбавление золя способствует увеличению толщины диффузного слоя за счет перехода противоионов из адсорбционного в диффузный слой и приводит к возрастанию значения  $\zeta$ -потенциала.

Так как  $\zeta$ -потенциал в некоторых случаях является величиной, характеризующей устойчивость коллоидной системы, необходимо учитывать влияние на него таких факторов, как введение в систему электролитов, изменение рН, концентрации раствора, температуры и т.д.

Повышение температуры приводит к расширению диффузного слоя и увеличению  $\zeta$ -потенциала. Но при очень высоких температурах идет десорбция потенциалопределяющих ионов и  $\zeta$ -потенциал уменьшается.

При разбавлении  $\zeta$ -потенциал увеличивается за счет снижения ионной силы раствора, а значит увеличению толщины диффузного слоя (идет десорбция противоионов с частицы). Однако при сильном разбавлении идет десорбция потенциалопределяющих ионов и  $\zeta$ -потенциал уменьшается.

Индиферентные электролиты (электролиты, не имеющие ионов, способных достраивать кристаллическую решетку коллоидной системы) не могут существенно изменить общий скачок потенциала коллоидных частиц, а электрокинетический потенциал снижается в результате увеличения концентрации противоионов и сжатия двойного электрического слоя.

При введении в коллоидный раствор индиферентных электролитов различают два случая:

1) в систему вводится электролит, один из ионов которого одинаков с противоионами;

2) в систему вводится электролит, не имеющий общих ионов с электролитом – стабилизатором.

В первом случае по мере увеличения содержания в системе такого электролита, очевидно, толщина двойного электрического слоя стремится стать равной толщине адсорбционного слоя за счет сжатия диффузного слоя. В результате электрокинетический потенциал понижается, пока не станет равным нулю, что будет отвечать так называемому *изоэлектрическому состоянию* системы.

Второй случай отличается от первого только тем, что здесь имеет место явление обмена противоионов коллоидной частицы на эквивалентное число одинаковых по знаку ионов введенного электролита.

Значение рН дисперсионной среды может сильно сказываться на электрокинетическом потенциале коллоидных частиц, т.к. водородные и гидроксильные ионы обладают высокой способностью адсорбироваться; первые – благодаря малому радиусу, что позволяет им близко подходить к поверхности твердой фазы; вторые – из-за большого дипольного момента.

## **Лекция 8 Строение мицелл гидрофобных золей. Методы получения дисперсных систем**

8.1 Строение мицелл гидрофобных золей

8.2 Методы получения дисперсных систем

8.3 Коагуляция гидрофобных золей, правило Шульце-Гарди

### **8.1 Строение мицелл гидрофобных золей**

Образование коллоидных систем происходит в присутствии электролита. При взаимодействии коллоидных частиц с электролитами на поверхности частиц адсорбируется один из ионов в соответствии с *правилами избирательной адсорбции Пескова-Фаянса*.

*Правило первое:* на твердой поверхности преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав данной поверхности или изоморфные с ней.

*Правило второе:* на твердой поверхности адсорбируется ион, знак которого противоположен знаку заряда поверхности.

В результате вещество дисперсной фазы приобретает определенный электрический заряд, а дисперсионная среда – противоположный (рис. 8.1).

Советские и зарубежные ученые (А. В. Думанский, Н.Н. Песков, А.Н. Фрумкин, Г. Веймарн, В. Паули и др.) на основе теории двойного электрического слоя создали так называемую мицеллярную теорию строения коллоидных частиц. Первоначально представления о мицеллярном строении частиц распространялись на все коллоидные растворы, в том числе и на лиофильные золи. Однако последующие исследования показали, что лиофильные золи (точнее растворы высокомолекулярных и высокополимерных соединений) имеют другое, отличное от лиофобных

золей строение. В настоящее время мицеллярная теория строения коллоидных частиц сохраняет свое значение только для лиофобных (гидрофобных) зелей.

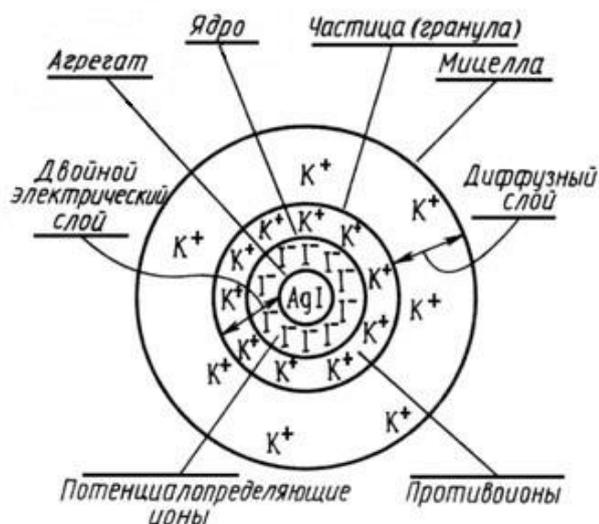


Рис. 8.1 Схема образования двойного электрического слоя вокруг частицы иодида серебра, находящейся в растворе иодида калия

Всякий лиофобный коллоидный раствор состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. *Мицеллы* – это отдельные коллоидные частицы, которые в совокупности составляют дисперсную фазу золя, а *интермицеллярная жидкость* – это дисперсионная среда этого же золя, которая включает помимо среды-растворителя, все другие растворенные в ней вещества (электролиты и неэлектролиты), которые непосредственно не входят в состав мицелл.

Коллоидная мицелла имеет значительно более сложное строение, чем обычные молекулы (рис. 8.1 и 8.2). В ней различают две основные части: внутреннюю – нейтральную, обычно называемую ядром (по одной из схем, применяемых ранее рис. 8.1) или агрегатом (по новым схемам, рис. 8.2) и внешнюю – ионогенную, в свою очередь, состоящую из двух слоев (адсорбционного и диффузного). Кристалл, по современным представлениям, являющийся осадком, называют *агрегатом*. На поверхности агрегата находятся адстраивающие его ионы, которые придают ему соответствующий заряд. Эти ионы называются потенцилоопределяющие ионы (ПОИ) и появляются на поверхности агрегата согласно правилам *избирательной адсорбции Пескова-Фаянса*. Согласно правилам ПОИ должны присутствовать в составе агрегата и одновременно в составе стабилизатора (вещества, создающего золь и находящегося в избытке). Адсорбционный слой складывается из слоя потенцилоопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности ядра и сообщаящих ему свой заряд и части противоионов, проникших за плоскость скольжения и наиболее прочно связанных электростатическими силами

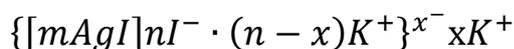


Коллоидная частица золя имеет положительный заряд ( $x^+$ ). Граница скольжения, по которой мицелла разрывается при движении в электрическом поле, лежит между коллоидной частицей и диффузным слоем.

2 Концентрация иодида калия  $KI$  больше концентрации нитрата серебра  $AgNO_3$ , иодид калия является стабилизатором золя.



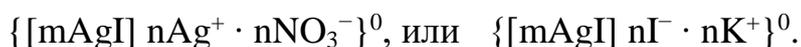
Схема строения мицеллы золя иодида серебра:



агрегат ПОИ      ПРИ ↑      ПРИ ↑  
адсорбционный слой      диффузный слой ПРИ

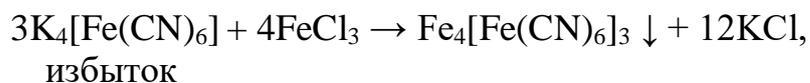
Коллоидная частица золя имеет отрицательный заряд ( $x^-$ ).

3 Концентрации нитрата серебра и иодида калия равны. В этом случае золь находится в изоэлектрическом состоянии, т.е. в состоянии, при котором электрокинетический потенциал (дзета-потенциал)  $\zeta=0$ . В этом случае противоионы диффузного слоя мицеллы переходят в адсорбционный слой, и коллоидная частица лишена заряда:



Рассмотрим строение золя берлинской лазури. Если для получения золя берлинской лазури берется некоторый избыток желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ , то она будет стабилизатором золя.

Получение золя может быть представлено уравнением реакции:

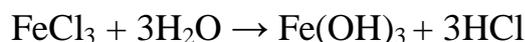


Мицеллы данного золя выражаются формулой:

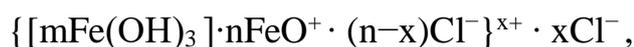


а коллоидные частицы имеют отрицательный заряд ( ПОИ  $-[Fe(CN)_6]^{4-}$  ).

Например, красно-бурый золь гидроксида железа получается, если в кипящую воду добавить небольшое количество хлорида железа:



Потенциалоопределяющими ионами могут быть следующие ионы:  $Fe^{3+}$ ,  $FeO^+$ ,  $H^+$ . Таким образом, мицелла золя  $Fe(OH)_3$  в соответствии с тем, какой ион является стабилизатором, может быть выражена формулами:



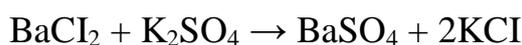
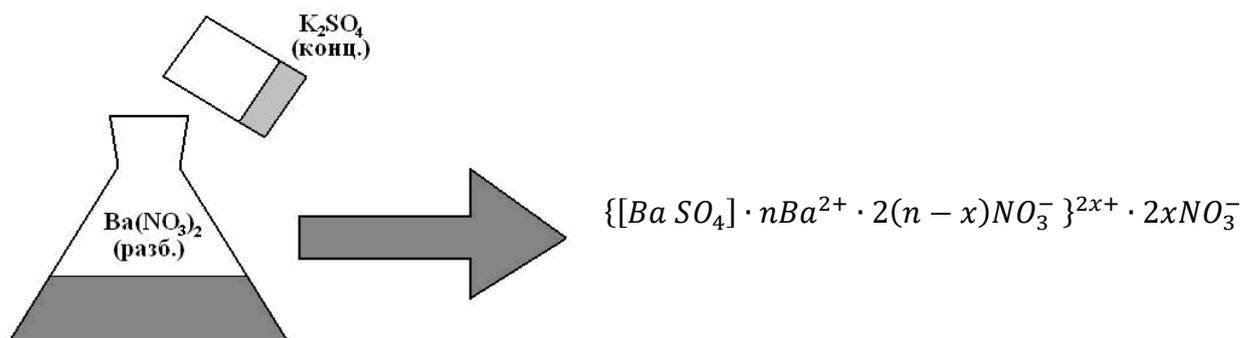
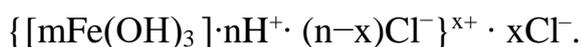
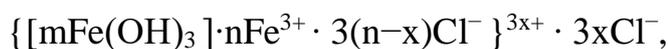


Рисунок 8.3 – Образование золя сульфата бария при избытке нитрата бария

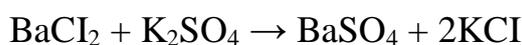
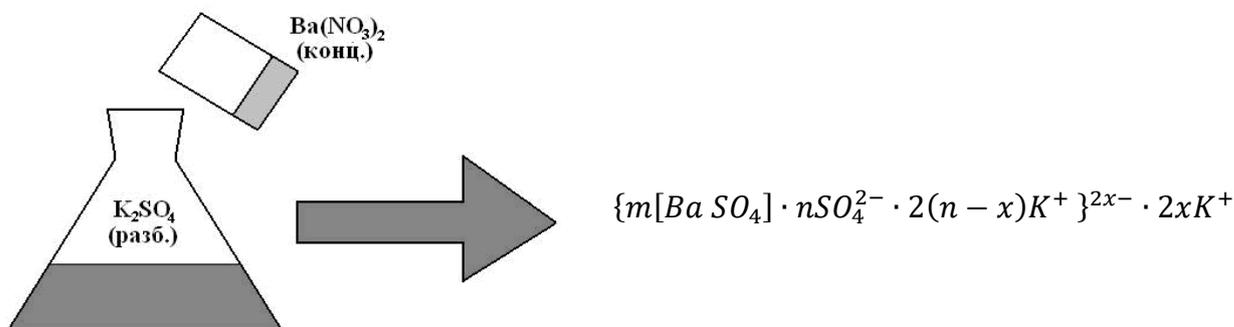


Рисунок 8.4 – Образование золя сульфата бария при избытке сульфата калия

При использовании реакции обмена состав мицелл зависит порядка сливания реагентов (рисунок 8.3 и 8.4).

## 8.2 Методы получения дисперсных систем

Химическое вещество может быть получено в коллоидном состоянии при следующих условиях:

1) размеры частиц данного вещества должны быть доведены до коллоидных размеров ( $10^{-5}$ – $10^{-7}$ см), что можно осуществить двумя методами: а) раздроблением частиц (*диспергирование*) вещества до размеров коллоидной степени дисперсности (дисперсионные методы); б) укрупнением молекул, атомов, ионов до частиц коллоидного размера (*конденсационные методы*);

2) присутствие стабилизатора, например, ионов электролитов, которые на поверхности коллоидных частиц образуют ионногидратную оболочку и создают заряд, препятствующий слипанию частиц при их взаимном столкновении в растворе;

3) коллоидные частицы (дисперсная фаза) должны обладать плохой растворимостью в дисперсионной среде, хотя бы в момент их получения. При соблюдении названных условий коллоидные частицы приобретают электрический заряд и гидратную оболочку, что препятствует выпадению их в осадок.

Дисперсионные методы получения коллоидных систем основаны на измельчении относительно крупных частиц вещества дисперсной фазы до коллоидных размеров путем механического, электрического, химического, ультразвукового диспергирования. К химическим методам диспергирования относится и т.н. метод самопроизвольного диспергирования. Например, путем растворения в воде можно получить коллоидные растворы крахмала, желатина, агар-агара и др. Самопроизвольное диспергирование совершается без внешних механических воздействий. Этот метод широко применяется для получения растворов высокомолекулярных веществ из твердых полимеров. Диспергирование требует вмешательства физико-химических факторов. Роль поверхностноактивных веществ ПАВ при использовании их в диспергировании:

- 1) разрушение крупных частиц;
- 2) стабилизация новых частиц адсорбционными слоями ПАВ;
- 3) предотвращение агрегации (укрупнения) частиц и налипания их на механические измельчители.

В природе дисперсные системы образуются при выветривании и эрозии почв, приливно-отливных явлениях, прибоях океанов, морей, рек и озер, которые дробят крупные камни, в конечном счете, до коллоидных частиц и др. процессы. В качестве стабилизаторов природных зольей выступают электролиты и, реже, ПАВ.

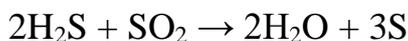
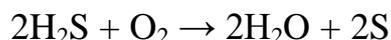
Конденсационные методы основаны на переходе молекулярных или ионных растворов в коллоидные растворы за счет укрупнения частиц вещества дисперсной фазы, т.е. на реакциях, приводящих к возникновению твердого продукта. Их подразделяют на физические и химические.

Важнейшие физические методы – конденсация из пересыщенных растворов, паров и замена растворителя. Например, образование тумана, аэрозолей металлов и их соединений в дымах металлургических печей – это конденсация из паров.

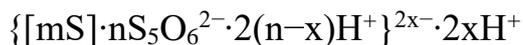
К конденсационным химическим методам относятся методы получения коллоидных растворов с помощью реакций окисления, восстановления, обменного разложения, гидролиза и др., а также метод пептизации. В результате всех химических реакций молекулярные или ионные растворы переходят в коллоидные путем перевода растворенных веществ в нерастворимое состояние. При химических методах получения дисперсных

систем в качестве стабилизатора выступает одно из исходных веществ, которое берется в избытке.

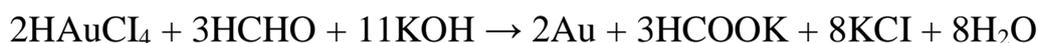
*Метод окисления.* Он основан на реакциях окисления, в результате которых одно из веществ может быть получено в коллоидном состоянии. Например, при окислении сероводорода кислородом воздуха или оксидом серы (IV) можно получить золь серы:



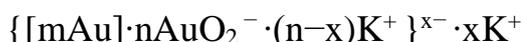
Параллельно протекают более сложные процессы, приводящие к образованию полиотионовых кислот  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ , являющихся стабилизаторами. Строение мицеллы полученного золя можно представить следующей формулой:



*Метод восстановления.* В качестве примера приведем реакцию получения золя золота путем восстановления его соли пероксидом водорода или формалином:



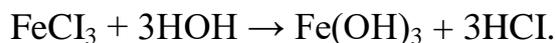
Строение мицеллы можно выразить формулой:



Реакцией восстановления были получены в коллоидном состоянии многие металлы, например, Au, Ag, Pt, Pd, Os, Hg и др.

*Метод обменного разложения.* В качестве примера можно назвать реакцию получения золя сульфата бария или иодида серебра по обменным реакциям (схемы мицелл представлены выше).

*Метод гидролиза.* Труднорастворимый гидроксид железа (III) образуется при гидролизе хлорида железа (III), строение коллоидной частицы приведено выше.



*Метод пептизации или дезагрегации.* Пептизацией называют переход в коллоидный раствор осадков, образовавшихся при коагуляции. Может происходить при промывке осадков под влиянием пептизаторов, в качестве которых используются электролиты. Здесь не происходит изменение степени дисперсности частиц (т.е. не меняются размеры частиц) осадка, а только их

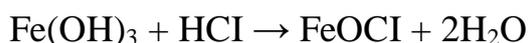
*разъединение*. Поэтому метод пептизации в начальных стадиях – конденсационный, а в конечных – дисперсионный, занимает промежуточное положение между конденсацией и диспергированием. Примером золя, полученного методом пептизации, является синтез золя берлинской лазури.

В коллоидной химии различают следующие виды пептизации:

- а) адсорбционную;
- б) диссолюционную;
- в) промывание осадка растворителем.

Получение золь берлинской лазури, это метод адсорбционной пептизации. Электролит  $\text{FeCl}_3$  – пептизатор.

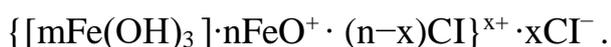
Диссолюционная пептизация отличается от адсорбционной только отсутствием в готовом виде электролита-пептизатора. На гидроксид железа (III), полученный путем гидролизы хлорида железа (III), действуют соляной кислотой:



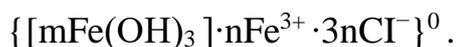
Образующаяся в результате этих реакций хлорокись железа или оксихлорид железа (оксосоль) диссоциирует частично на ионы:



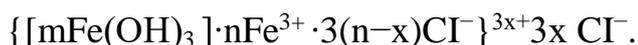
Эти ионы обеспечивают ионогенный слой вокруг частиц гидроксида железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , благодаря чему они удерживаются во взвешенном состоянии (схемы мицелл представлены выше).



Метод *промывания осадка растворителем* используется, если осадок получен при значительном избытке одного из реагентов. Это вызывает сжатие двойного электрического слоя. Ионы диффузного слоя проникают в адсорбционный и, в результате, заряд коллоидной частицы становится равным нулю:



После промывания осадка растворителем мицеллы будут иметь вид:



### 8.3 Коагуляция гидрофобных золь, правило Шульце-Гарди

Коагуляция – слипание частиц дисперсной фазы друг с другом. Изменение дисперсности в процессе коагуляции можно обнаружить по увеличению мутности системы, изменению окраски и др.

П.А. Ребиндер и Е.Д. Шукин (1956) показали, что в лиофобных системах за счет взаимодействия твердых тел и жидкостей происходит сильное понижение поверхностного натяжения (твердое тело обнаруживает склонность к самодиспергированию до размеров частиц  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  см). У лиофобной коллоидной системы поверхность твердой фазы инертна по

отношению к жидкой среде. Лиофобные дисперсные системы термодинамически неустойчивы из-за избытка поверхностной энергии  $E_s$  в межфазных слоях.

Коагуляция наступает под влиянием различных факторов: старения коллоидной системы, изменения температуры (нагревание или замораживание), давления, механических воздействий, действия электролитов (важнейший фактор).

В природных условиях коагуляция коллоидов речных вод происходит под влиянием электролитов морской воды с образованием отмелей в дельтах рек. Например, дельта Нила образуется в результате слияния двух рек – Белого и Голубого Нила. Воды Белого Нила, вытекающие из болот, несут ряд органических веществ, которые частично защищают минеральные коллоиды. Благодаря защитному действию гуматов высокодисперсная водная система весьма устойчива, и воды Белого Нила характеризуются значительной мутностью. Воды Голубого Нила, стекая с горных хребтов Эфиопии, содержат много минеральных солей, вызывающих коагуляцию гидрофобных минеральных частиц. Поэтому воды Голубого Нила совершенно прозрачны. После слияния двух рек, вода Нила продолжает оставаться мутной, т.к. концентрация солей в воде Голубого Нила не достигает требуемого порога коагуляции. Коагуляция наступает лишь в устье, где речная вода встречается с солеными водами Средиземного моря, что способствует осаждению золь и образованию плодородных дельт. Коагуляция золь всегда наблюдается при взаимодействии их с более минерализованными водами. Так, коллоидный карбонат кальция выпадает в осадок вместе с смешением относительно слабоминерализованных вод Каспийского моря и высокоминерализованных вод залива Кара-Богаз-Гол.

Еще в конце XIX века М.М. Шульце, изучая коагулирующую силу различных катионов и анионов, установил, что она тем больше, чем выше валентность иона-коагулятора. Д. Гарди (1900) подтвердил результаты исследования Шульце и обобщил закономерности коагуляции золь электролитами.

Обобщенное правило Шульце-Гарди (или правило значности) гласит: *из двух ионов электролита коагулирующим действием обладает тот, знак которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы, причем это действие тем сильнее, чем выше валентность коагулирующего иона.*

Например, на положительно заряженный золь  $Fe(OH)_3$  коагулирующее действие оказывают анионы, а на отрицательно заряженный золь  $As_2S_3$  – катионы, т.е. противоионы электролита-коагулятора. Если принять коагулирующую способность однозарядного иона за единицу, то коагулирующая способность двухзарядного иона будет на порядок больше, а трехзарядного – на два порядка.

Для ионов одинаковой валентности коагулирующее действие возрастает с увеличением его радиуса и уменьшением степени гидратации. Катионы щелочных металлов по коагулирующей способности можно расположить в лиотропный ряд или ряд Гофмейстера:



Аналогичные ряды установлены для многовалентных катионов и анионов. Многовалентные ионы имеют большую коагулирующую способность, чем одновалентные. Правило Шульце-Гарди имеет приближенный характер и описывает действие только ионов неорганических соединений. Исключение из правила Шульце-Гарди наблюдается при химическом взаимодействии электролита-коагулятора и коллоидной системы или при сверхэквивалентной адсорбции многовалентных катионов. Органические ионы обычно оказывают большее коагулирующее действие, чем соответствующие неорганические ионы. Это объясняется тем, что объемные органические ионы обладают сильной специфической адсорбируемостью и легче входят во внутреннюю часть двойного электрического слоя коллоидной частицы. Установлено, что в ряду органических ионов коагулирующее действие вырастает с повышением адсорбционной способности.

Взаимная коагуляция может происходить при смешивании двух (противоположно заряженных) зольей. При сливании коллоидных растворов наблюдается перекрытие диффузных слоев и электрическое притяжение двух противоположно заряженных частиц, что приводит к агрегации системы (С.Е. Линдер, Г.В. Пиктон (1897)). Например, взаимная коагуляция происходит при смешивании коллоидных растворов  $\text{Fe}(\text{OH})_3(+)$  и  $\text{As}_2\text{S}_3(-)$ ;  $\text{AgI}(+)$  и  $\text{AgI}(-)$ . По данным Б.В. Дегтярина полная взаимная коагуляция наблюдается в тех случаях, когда заряды коллоидов противоположны по знаку и равны между собой.

Взаимная коагуляция зольей широко распространена в природе и играет важную роль в ряде технологических процессов. Например, образование илистых отложений в дельтах рек связано со смешением речной и морской воды. Ионы солей морской воды адсорбируются на заряженных частицах коллоидов речной воды, в результате чего происходит их коагуляция. Этот процесс приводит к скоплению ила на дне. Важную роль играет процесс взаимной коагуляции в образовании почвенных коллоидов: часть содержащихся в почвах коллоидов возникает в результате взаимной коагуляции положительно заряженных зольей  $\text{Al}(\text{OH})_3$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и отрицательно заряженных зольей  $\text{SiO}_2$  и гуминовых веществ.

Если один из коллоидов взят в избытке, например  $\text{SiO}_2(-)$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3(+)$ , то коагуляция не происходит, а наблюдается перезарядка коллоидных частиц. При действии на золь оксида кремния многозарядных противоионокоагуляторов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) за счет сверхэквивалентной адсорбции  $\zeta$ -потенциал меняет знак. Например, если поместить частицы  $\text{SiO}_2$  в раствор  $\text{AlCl}_3$  происходит изменение строения ДЭС и состава мицеллы. Частицы, формула которых:



(стабилизатор поликремниевая кислота  $\text{n}(\equiv\text{SiOH}) \rightarrow \text{n}(\equiv\text{SiO})^- + \text{nH}^+$ ), первоначально заряженные отрицательно ( $\zeta < 0$ ) перезаряжаются и начинают

двигаться к отрицательному полюсу ( $\zeta > 0$ ). Здесь Ионы  $Al^{3+}$  условно можно назвать потенциалопределяющими (ПОИ) для нового золя:



Перезарядка коллоидных частиц наблюдается в природе при переходе воды из пресноводной среды в соленую морскую. В. Правдич (1970) установил, что если в пресной воде коллоидные частицы имели заряд минус, то в морской воде они были заряжены положительно. В пресной воде на отрицательных частицах идет адсорбция катионов, а в морской воде с изменением знака заряда частиц анионы адсорбируются, а катионы десорбируются.

Любые электролиты могут вызвать коагуляцию, однако, заметное воздействие они оказывают при достижении определенной концентрации. Минимальная концентрация электролита, которая вызывает коагуляцию, получила название *порога коагуляции*, он обычно означает буквой  $\gamma$  (гамма) и выражается в ммоль/дм<sup>3</sup>. Порог коагуляции определяется по началу помутнения раствора, по изменению его окраски или по началу выделения вещества дисперсной фазы в осадок.

При введении в золь электролита изменяется толщина двойного электрического слоя и величина электрокинетического  $\zeta$ -потенциала. Коагуляция наступает не в изоэлектрической точке ( $\zeta = 0$ ), а при достижении некоторого достаточно небольшого значения дзета-потенциала ( $\zeta_{кр}$ , критического потенциала).

Если  $|\zeta| > |\zeta_{кр}|$ , то золь сравнительно устойчив, при  $|\zeta| < |\zeta_{кр}|$  золь быстро коагулирует.

Для многих систем  $\zeta_{кр} \approx 30$  мВ, для золь в устойчивом состоянии дзета-потенциал имеет значение 70 мВ и выше.

Очевидно, что  $\zeta_{кр}$  соответствует определенная минимальная критическая концентрация электролита  $C_{кр}$ , называемая *порогом коагуляции*, который рассчитывается по формуле:

$$\gamma = C_{кр} \cdot V \cdot 100 \text{ (ммоль/ дм}^3\text{)}. \quad (8.1)$$

$\zeta_{кр}$  оказался неодинаковым не только для различных золь, но и для одного золя с разными ионами-коагуляторами, поэтому в современных теориях  $\zeta$ -потенциалу отводится несколько меньшая роль.

Изложенные закономерности коагуляции лиофобных золь электролитами успешно объясняет теория ДЛФО (название сформировано по первым буквам фамилий создателей Б.В. Дерягиным, Л.Д. Ландау, Э. Фервеем и Я. Овербеком). Отметим, что теория ДЛФО основана на сопоставлении трёх основных факторов:

- 1) межмолекулярных сил притяжения коллоидных частиц вещества дисперсной фазы;
- 2) сил их электростатического отталкивания;
- 3) теплового (броуновского) движения коллоидных частиц.

Теория ДЛФО лежит в основе всех современных работ, посвященных устойчивости и коагуляции дисперсных систем.

Теоретические расчеты показывают, что энергетический барьер между коллоидными частицами исчезает при достижении порога коагуляции, обратно пропорционального шестой степени валентности коагулирующего иона (*закон шестой степени*):

$$C_{кр} = \frac{\beta}{z^6}, \quad (8.2)$$

где  $\beta$  – константа, которая зависит от сил Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия, диэлектрической постоянной среды, температуры и от отношения заряда катиона и аниона.

Соотношение порогов коагуляции для одно-, двух- и трехвалентных ионов будет иметь вид:

$$C_{кр}^1 : C_{кр}^2 : C_{кр}^3 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} \approx 730 : 12 : 1. \quad (8.3)$$

Это соотношение находится в соответствии с эмпирическим правилом Шульце-Гарди, и подтверждает данное правило теоретически.

## Лекция 9. Адсорбция на границе раздела фаз

9.1 Адсорбция на границе раздела «жидкость–газ». Уравнение Гиббса, анализ, применение

9.2 Правило Траубе-Дюкло, уравнение Шишковского, применение

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

9.4 Теория молекулярной адсорбции, уравнение Ленгмюра. Уравнение Фрейндлиха, графическое определение констант адсорбции

### 9.1 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 адсорбция греческой буквой  $\Gamma$ . Размерность адсорбции  $\Gamma$  – **моль/см<sup>2</sup>, 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. 9.1).

Поверхностно-активными (ПАВ) являются органические соединения, молекулы которых одновременно содержат полярную группу ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.) и неполярную углеводородную цепь. Поэтому такие молекулы называются *дифильными*, т.е., обладающими двойным сродством одновременно и с полярной, и с 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, высокомолекулярные спирты, амины. Дифильные молекулы, попадая в воду, стремятся выйти на поверхность раздела фаз, ориентируясь полярными группами в водную среду, неполярные углеводородные радикалы выталкиваются в воздух, так как сродство их с газообразной фазой выше, чем с водой (рис. 9.2). Интенсивность межмолекулярных сил в газовой среде невелика, и поэтому газ или пар условно можно считать неполярной фазой.

Концентрируясь на поверхности раздела фаз ПАВ уменьшают поверхностное натяжение растворов, так как поверхностное натяжение ПАВ меньше, чем поверхностное натяжение воды. Поверхностное натяжение обозначается буквой сигма  $\sigma$  и имеет размерность  $\text{эрг}/\text{см}^2$ . Например,  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^{20} = 72,75 \text{ эрг}/\text{см}^2$ ,  $\sigma_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}}^{20} = 24,6 \text{ эрг}/\text{см}^2$ . Таким образом, самопроизвольное понижение поверхностного натяжения водных растворов ПАВ – следствие их концентрирования на поверхности раздела фаз, то есть адсорбция.

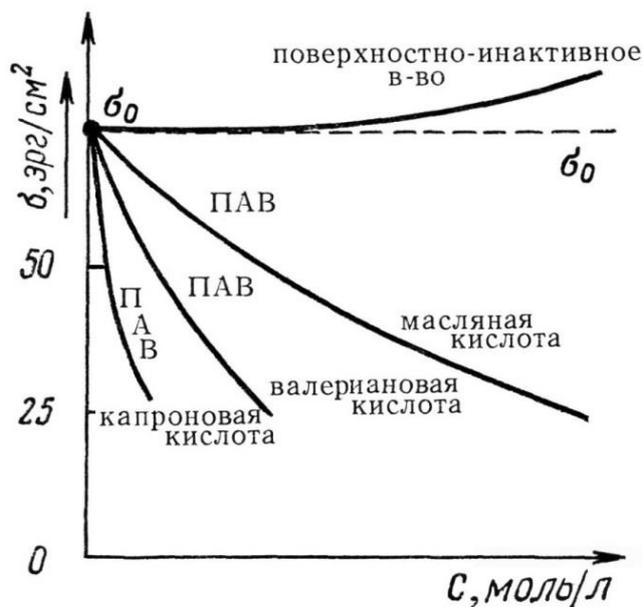


Рис. 9.1 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водных растворов различных веществ  $\sigma = f(C)$ .

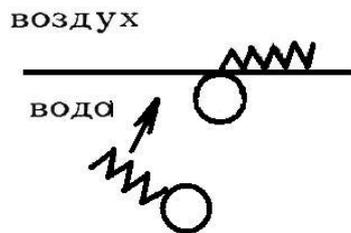


Рис. 9.2 – Выход молекулы дифильного вещества на поверхность раздела фаз

Уравнение для расчета адсорбции было предложено Дж. У. Гиббсом в 1878 г. и имеет следующий вид:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (\text{моль/см}^2), \quad (9.1)$$

где  $C$  – концентрация ПАВ (моль/дм<sup>3</sup>);

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,314 \cdot 10^7$  эрг/моль·К;

$T$  – абсолютная температура, К;

$\frac{d\sigma}{dc}$  – поверхностная активность вещества.

Величина  $\frac{d\sigma}{dc}$  получила название поверхностная активность вещества по предложению П.А. Ребиндера. В честь Гиббса величина  $(-\frac{d\sigma}{dc})$  была названа Гиббсом и обозначается буквой  $G$ :

$$G = -\frac{d\sigma}{dc}.$$

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).

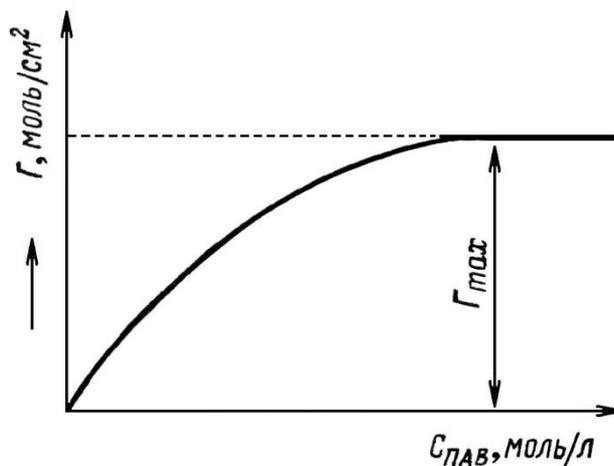


Рис. 9.3 – Изотерма адсорбции Гиббса  $\Gamma = f(C_{\text{ПАВ}})$ .  
 $\Gamma_{\text{max}}$  – максимально возможная адсорбция

Зависимость адсорбции от концентрации ПАВ в растворе представлена на рисунке 9.3.

Практически для построения изотермы адсорбции изучают зависимость поверхностного натяжения от концентрации  $\sigma = f(c)$  и строят изотерму поверхностного натяжения (рис. 9.4).

Из рисунка 9.4 видно, что с помощью тангенса угла наклона касательной, проведенной к кривой, выражающей зависимость поверхностного натяжения от концентрации, можно рассчитать величину Гиббса :

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{d\sigma}{dc}, \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{bd}{ad} = \frac{Z}{c}, \quad -\frac{d\sigma}{dc} = \frac{Z}{c}, \quad (9.2)$$

где  $C$  – концентрация ПАВ (моль/дм<sup>3</sup>),

$Z$  – значение поверхностного натяжения, рассчитанное по графику на рисунке 9.4, расстояние между точками **b** и **d**

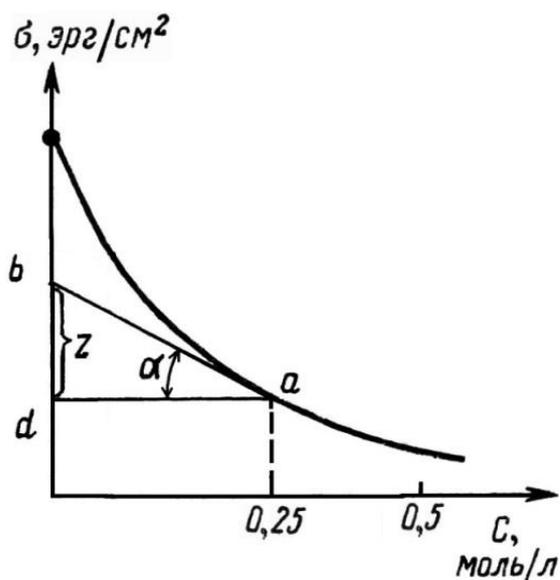


Рис. 9.4 – Изотерма поверхностного натяжения  $\sigma = f(C_{\text{ПАВ}})$

Чтобы получить величину  $Z$ , к точке на изотерме поверхностного натяжения проводят касательную и от этой точки проводят линию, параллельную оси абсцисс к оси ординат. Две линии отсекают на оси ординат отрезок « $bd$ », величина которого равна величине  $Z$ . Уравнение Гиббса связывает изотермы поверхностного натяжения  $\sigma = f(c)$  и адсорбции  $\Gamma = f(c)$ :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{Z}{RT}, \quad (9.3)$$

где  $C$  – концентрация ПАВ, (моль/ дм<sup>3</sup>);

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,32 \cdot 10^7$  эрг/моль·К;

$T$  – абсолютная температура, К;

$\frac{d\sigma}{dc}$  – поверхностная активность вещества,

$Z$  – значение поверхностного натяжения, рассчитанное по графику на рисунке 9.4.

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

$$\Gamma = -\frac{\Delta\sigma}{RT}, \quad (9.4)$$

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

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,314 \cdot 10^7$  эрг/моль·К;

$T$  – абсолютная температура, К.

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

$$S_0 = \frac{1\text{см}^2}{\Gamma_\infty \cdot N_A}. \quad (9.5)$$

$$l_\infty = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{\rho}, \quad (9.6)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;

$M$  – молярная масса ПАВ, г/моль;

$\rho$  – плотность ПАВ, г/см<sup>3</sup>

$\Gamma_\infty$  – предельная адсорбция.

## 9.2 Правило Траубе-Дюкло, уравнение Шишковского, применение

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

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 3,0–3,5 раза на каждую группу  $-\text{CH}_2-$ . Эта важная закономерность получила название *правила Траубе-Дюкло: в гомологическом ряду нормальных жирных одноосновных кислот (предельных кислот с неразветвленным радикалом) поверхностная активность их ( $-\frac{d\sigma}{dc}$ ) по отношению к воде резко возрастает в 3,0–3,5 раза на каждую группу  $-\text{CH}_2-$  при равной молярной концентрации.*

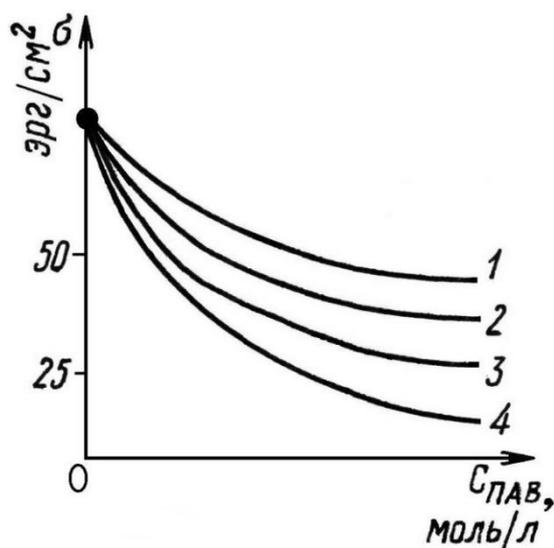


Рис. 9.5 – Зависимость поверхностного натяжения различных предельных карбоновых кислот от концентрации растворов (правило Траубе-Дюкло)

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

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 9.5: чем больше молярная масса вещества в гомологическом ряду, тем сильнее вещество понижает поверхностное натяжение воды при данной концентрации.

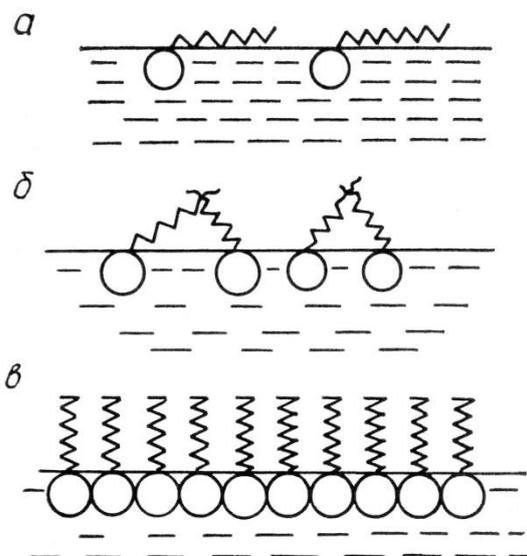


Рис. 9.6 – Расположение адсорбированных молекул на границе раздела фаз: а – при малых концентрациях раствора; б – при средних концентрациях раствора; в – в насыщенном слое при максимально возможной адсорбции («частокол Ленгмюра»)

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

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 3,0–3,5 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 ученый И. Ленгмюр установил, что правило Траубе-Дюкло справедливо лишь для малых концентраций ПАВ в растворе при свободном расположении адсорбированных молекул на поверхности (рис. 9.6).

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

$$\sigma = \sigma_0 - blg(1 + aC), \quad (9.7)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды,  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^{20} = 72,75$  эрг/см<sup>2</sup>;

$\sigma$  – поверхностное натяжение растворов кислот, эрг/см<sup>2</sup>;

$C$  – концентрация, моль /дм<sup>3</sup>,

$a$  и  $b$  – эмпирические константы.

Уравнение Б.А. Шишковского положено И. Ленгмюром 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  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  и масляной  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  кислот) отношение:

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{G_{n+1}}{G_n} \approx 3,5, \quad (9.8)$$

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

$$b = \Gamma_\infty \cdot RT, \quad (9.9)$$

где  $\Gamma_\infty$  – максимально возможная адсорбция ПАВ, моль/см,

$R$  – универсальная газовая постоянная;  $8,32 \cdot 10^7$  эрг/моль·К,

$T$  – абсолютная температура, К.

Общей для всех жирных кислот является полярная группа  $-\text{COOH}$ , поэтому естественно предположить, что максимально возможная адсорбция  $\Gamma_\infty$  определяется именно размерами полярной группы и что адсорбционный слой мономолекулярен. Отсюда можно вычислить и площадь, приходящуюся на одну полярную группу в адсорбционном слое  $S_0$ :

$$S_0 = \frac{S}{\Gamma_\infty \cdot N_A} \quad (9.10)$$

при  $S = 1 \text{ см}^2$ :

$$S_0 = \frac{1 \text{ см}^2}{\Gamma_\infty \cdot N_A}, \quad (9.11)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро,

$\Gamma_\infty$  – максимально возможная адсорбция ПАВ, моль/см.

Значение  $S_0$  для жирных кислот составляет около  $20 \text{ \AA}^2$  или  $2 \text{ нм}^2$ .

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

### 9.3 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 и 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 и 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, молекулы 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 углекислого газа на угле равновесие наступает через 20 сек, при адсорбции кислорода – через 2,5 часа, при адсорбции азота – 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:

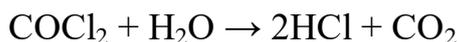
1) Физическая адсорбция обусловлена межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса между молекулами адсорбента и адсорбтива, причем природа адсорбционных сил чисто физическая. Это обратимый процесс – может идти процесс сорбции и десорбции. Физическая адсорбция малоспецифична. Например, на угле из газообразной фазы идет адсорбция брома, хлора, аммиака, углекислого газа и других веществ. Физическая адсорбция – экзотермический процесс, для нее характерны низкие теплоты адсорбции,  $\Delta H_a$ . Адсорбция значительна 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) обусловлена образованием химических связей между сорбентом и сорбируемым веществом, т.е. адсорбционные силы имеют химическую (валентную) природу. Для хемосорбции теплота адсорбции значительно выше, чем при физической адсорбции ( $\Delta H_a \approx -200$  ккал/моль). При хемосорбции адсорбтив прочно связан с адсорбентом. Предполагают, что хемосорбция 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  $\text{Cl}_2$ » преимущественно адсорбируется хлор. На различии в адсорбционной способности газов основан принцип работы противогаза, одним из создателей которого является Н.Д. Зелинский. Например, в противогазе, широко используемом 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 концентрации, давления, температуры, от природы адсорбента и адсорбтива и рассчитывается по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{моль/дм}^3), \quad (9.12)$$

где  $C_0$  и  $C$  – начальная и равновесная концентрации адсорбтива, моль/дм<sup>3</sup>

$V$  – объем раствора, из которого происходит адсорбция, дм<sup>3</sup>

$m$  – масса адсорбента, г.

Адсорбция на твердой поверхности водяных паров из воздуха создает благоприятные условия для развития коррозионных процессов.

#### **9.4 Теория молекулярной адсорбции, уравнение Ленгмюра. Уравнение Фрейндлиха, графическое определение констант адсорбции**

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 обладают 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 вещество–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 основании этих допущений было предложено уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{ap}{1+ap}, \quad (9.13)$$

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  $\Gamma = \frac{1}{2}\Gamma_{\infty}$ .

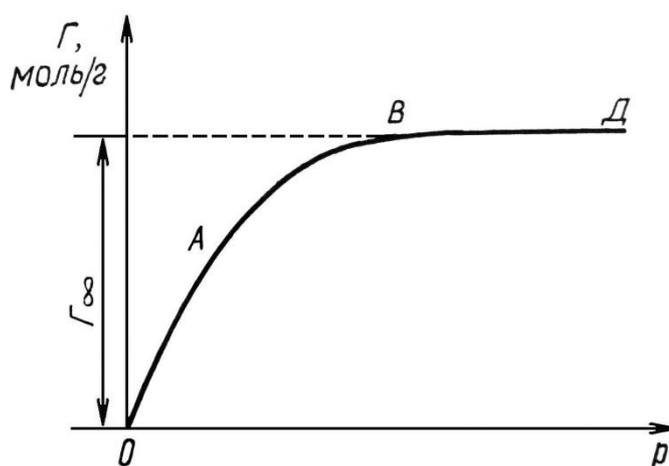


Рис. 9.7 – Изотерма адсорбции Ленгмюра

Из рисунка 9.7 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 в следующем виде:

$$\Gamma = \frac{K_1K_2p}{1+K_1p}, \quad (9.14)$$

где  $K_1$  – адсорбция при определенных условиях,

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

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

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1+K_1p}{K_1K_2p}; \quad \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{K_1K_2p} + \frac{1}{K_2} \quad \text{или} \quad \frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{K_1K_2} + \frac{p}{K_2}. \quad (9.15)$$

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  $S_{уд}$  и их теплоты адсорбции:

$$S_{уд} = S_0 N_A \cdot \Gamma_{\infty}, \quad (9.16)$$

где  $S_0$  – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата,

$N_A$  – постоянная Авогадро,

$\Gamma_{\infty}$  – максимально возможная адсорбция ПАВ, моль/см.

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

$$\Gamma = \beta \cdot p^{1/n}, \quad \Gamma = \beta \cdot C^{1/n}, \quad (9.17)$$

где  $p$  – равновесное давление,

$C$  – равновесная концентрация,

$\beta$  и  $1/n$  – константы.

На изотерме Фрейндлиха (рис. 9.8) 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:

$$\Gamma = \frac{x}{m} = \beta \cdot C^{1/n}, \quad (9.18)$$

где  $C$  – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>.

В последнем уравнении константа  $\beta$  обычно колеблется в широких пределах. Физический смысл константы становится ясен, когда принимают  $C=1$  моль/дм<sup>3</sup>, тогда константа  $\beta$  представляет величину адсорбции при равновесной концентрации адсорбтива, равной 1 моль/дм<sup>3</sup>. Показатель  $1/n$  – правильная дробь, характеризует степень приближения изотермы к прямой. С повышением температуры величина коэффициента  $\beta$  должна падать, а  $1/n$  – возрастать.

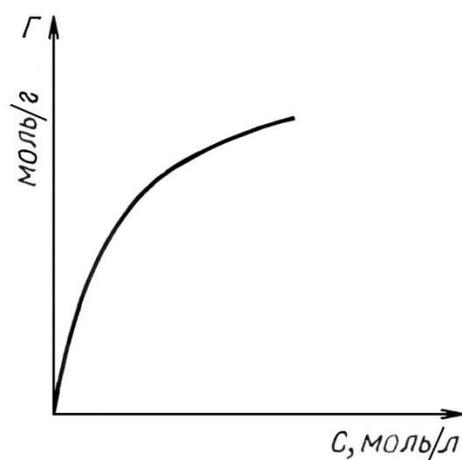


Рис. 9.8 Изотерма адсорбции Фрейндлиха

Константы уравнения Фрейндлиха легко находятся графическим способом после его логарифмирования:

$$\lg \Gamma = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg C. \quad (9.19)$$

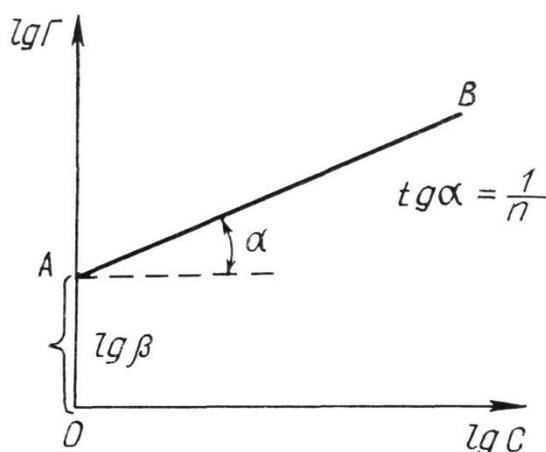


Рис. 9.9 – Логарифмическая форма изотермы адсорбции Фрейндлиха

На графике, представленном на рисунок 9.9, построенном в координатах  $\lg \Gamma = f(\lg C)$ , отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $\lg \beta$ , а тангенс угла наклона  $\alpha$  прямой к оси абсцисс равен  $1/n$ .

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 концентрацией и давлением) может быть получен с помощью уравнения Фрейндлиха если  $1/n$  принять равным 1. Точно также прямолинейный участок, отвечающий высокому давлению или высокой концентрации, может быть получен, если принять  $1/n = 0$ . Таким образом, коэффициент  $1/n$ , по существу, должен являться сам функцией давления или концентрации. Поскольку коэффициент

$I/n$  принимается как константа, считают, что он изменяется в пределах 0,2–1,0 для адсорбции из газовой среды и 0,1–0,5 для адсорбции из растворов.

Данные, полученные опытным путем, показывают, что в области малых и средних значений концентрации и давления уравнение Фрейндлиха иногда применять удобнее, чем уравнение Ленгмюра.

## **2. Практический раздел**

### **2.1 Перечень лабораторных работ**

Лабораторная работа № 1. Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена

Лабораторная работа № 2. Определение тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций

Лабораторная работа № 3. Исследование кинетики взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой

Лабораторная работа № 4. Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста

Лабораторная работа № 5. Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии

Лабораторная работа № 6. Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом

**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):

$$\Delta H_{298, \text{х.р.}}^0 = \sum (n \Delta H_{298}^0)_{\text{пр.р-ции}} - \sum (n \Delta H_{298}^0)_{\text{исх.вв}},$$

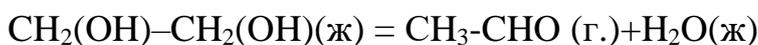
где  $n$  – число молей вещества, участвующего в процессе.

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.*

$$\Delta H_{298, \text{сгх.р.}}^0 = \sum (n \Delta H_{298, \text{сг}}^0)_{\text{исх.вв}} - \sum (n \Delta H_{298, \text{сг}}^0)_{\text{пр.р-ции}}$$

### Пример 1.

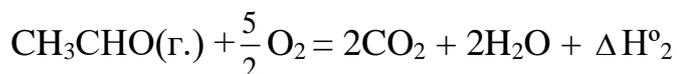
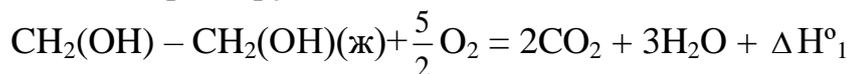
Определить тепловой эффект  $\Delta H^0$  реакции



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:



$$\Delta H^0_1 = -1192,9 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль}, \quad \Delta H^0_2 = 1192,4 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль}.$$

Тепловой эффект сгорания воды  $\Delta H^0_3 = 0$ . По второму следствию закона Гесса:

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \Delta H^0_1 - \Delta H^0_2 - \Delta H^0_3 = (-1192,9 + 1192,4 - 0) \cdot 10^6 = -0,5 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль}.$$

**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  $\Delta n$  – изменение числа молей газообразных веществ в процессе реакции,

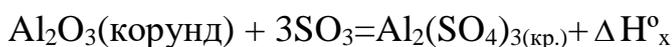
$T$  – температура, К,

$R$  – универсальная газовая постоянная.

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

### **Пример 2.**

Определить тепловой эффект реакции



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

### **Решение.**

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

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

Значение  $R=8314,3$  Дж/град·кмоль,  $\Delta n=(-3)$ , т.к. конечный продукт  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  твердый и для продуктов  $\Delta n=0$ , из исходных веществ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  твердый,  $\text{SO}_3$  – газ, а  $\Delta n$  рассчитывается только по газообразным веществам.

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

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

Тогда тепловой эффект реакции при постоянном объеме будет:

$$\Delta U_{298} = -573,4 - (-3) \cdot 8314,3 \cdot 298 = -573,4 + 7,43 = -566,0 \text{ кДж/моль.}$$

**Ответ:**  $-566,0 \cdot 10^6$  кДж/моль.

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

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

Значения  $\Delta C_p$  для определенного интервала температур табулированы и рассчитываются по закону Гесса.

$$\Delta C_{P \text{ x.p.}}^0 = \sum (n \Delta C_P^0)_{\text{конеч. пр.}} - \sum (n \Delta C_P^0)_{\text{исх. в-ва}}$$

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

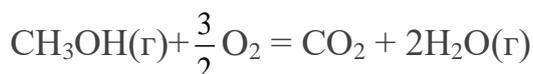
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT.$$

Грубое приближение решения уравнения Кирхгофа имеет место 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 температуре 500 К и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  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:

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

$$\begin{aligned} \Delta C_{P \text{ x.p.}}^0 &= \Delta C_P^0(\text{CO}_2) + 2\Delta C_P^0(\text{H}_2\text{O}) - \frac{3}{2} \Delta C_P^0(\text{O}_2) - \Delta C_P^0(\text{CH}_3\text{OH}) = \\ &= (37,134 + 2 \cdot 33,56 - 43,9 - \frac{3}{2} (29,36)) \cdot 10^3 = 16,31 \cdot 10^3 \text{ кДж/моль} \cdot \text{град.} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{500, \text{реакции}}^0 = (-676,00) + 16,31 \cdot (500 - 298) = -672,7 \text{ Кдж/моль.}$$

**Ответ:**  $-672,7$  Кдж/моль.

## 2. Понятие об энтропии.

Величина изменения энтропии  $\Delta S$  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

$$\Delta S_{\phi n} = \frac{\Delta Q_{\phi n}}{T} = \frac{\Delta H_{\phi n}}{T}.$$

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.**

Рассчитайте изменение энтропии процесса, считая кислород идеальным газом, если при охлаждении  $12,0 \text{ дм}^3$  кислорода повысилось давление от  $10^5$  до  $6 \cdot 10^6$  кПа.

**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:**  $-18,40 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$

3. *Энтропия изобарного процесса*

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

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

**Пример 5.**

Определите изменение энтропии при нагревании  $30 \text{ г}$  ледяной уксусной кислоты от  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_p=2,194 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ .

**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:**  $0,139 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$

4. *Энтропия изохорного процесса.*

При  $V=\text{const}$

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

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

$$\Delta S = 2,303nC_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,303nR \lg \frac{V_2}{V_1} = 2,303nC_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,303nR \lg \frac{P_1}{P_2}$$

**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 дм<sup>3</sup>, азот – 5 дм<sup>3</sup>.

**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.

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum (nS_{298}^0)_{\text{прод.р-ции}} - \sum (nS_{298}^0)_{\text{исх.в-в.}}$$

**Цель:** определить тепловой эффект реакции нейтрализации щелочи кислотой и содержание щелочи в растворе с неизвестной концентрацией

**Задачи работы**

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

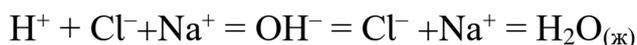
3. Определить теплоту разведения щелочи
4. Определить содержание щелочи в растворе с неизвестной концентрацией

### **Приборы и реактивы**

1. Учебно–лабораторный комплекс «Общая химия» в комплектации: центральный контроллер; модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (100см<sup>3</sup>), изотермической оболочкой, крышкой, термодатчиком и мешалкой
2. Лабораторная посуда (мерный цилиндр объемом 100 см<sup>3</sup>, пипетка объемом 5 см<sup>3</sup>)
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**

#### ***Определение постоянной калориметра***

В качестве калориметрической жидкости используется дистиллированная вода. Стаканчик в изотермической оболочке с 80 см<sup>3</sup> дистиллированной воды устанавливается в калориметр и закрывается крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В сухую пробирку помещают предварительно измельченную солью KCl 2 г с известной теплотой растворения.

Модуль «Термостат» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, а контроллер подключается к компьютеру с помощью COM–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 подсоединенном модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путем 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).

**На вкладке «Исполнительные устройства» включается термостат.** 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» начнется 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 (КСІ, 2 г), 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:

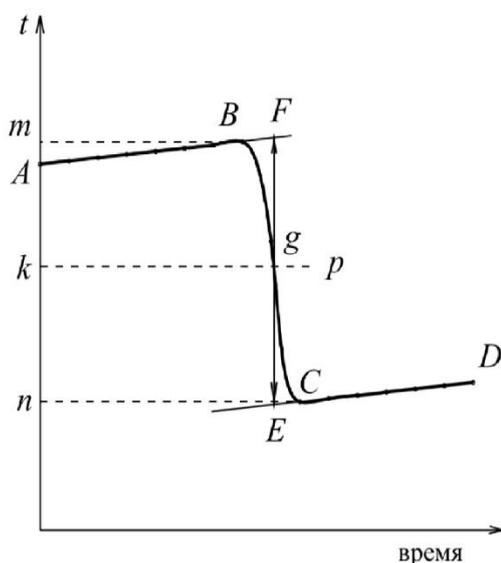


Рис.1. – График для определения действительного изменения температуры

Время, относящееся к участку АВ, называется «начальным периодом», ВС – «главным периодом», CD – «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры  $\Delta T$ , 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  $kp$ . Через точку  $g$  проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки АВ и CD до пересечения с вертикалью в точках Е и F. Отрезок EF соответствует изменению температуры  $\Delta T$  в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

Крутизна линии ВС зависит от времени и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий АВ 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 справочника интегральные теплоты растворения соли  $KCl$  для моляльности раствора  $m=0,4$  моль/кг  $\Delta H_m$  составляет 17,50 кДж/моль, а для раствора моляльностью  $m = 0,5$  моль/кг  $\Delta H_m$  составляет 17,43 кДж/моль.

Методом линейной интерполяции определяем интегральную теплоту растворения для раствора с моляльностью  $m=0,447$  моль/кг. Изменение интегральной теплоты растворения  $\Delta H_m$  при увеличении моляльности раствора на 0,1 моль/кг будет равно  $(17,43 - 17,50) = (-0,07)$  кДж/моль. Тогда изменение  $\Delta H_m$  на  $0,447-0,4=(-0,047)$  моль/кг будет равно  $(-0,070 \cdot 0,047/0,1) = (-0,0329)$  кДж/моль).

Интегральная теплота растворения  $KCl$  при образовании раствора с моляльностью  $m = 0,447$  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 учетом, что теплоемкость раствора приближенно равна теплоемкости воды  $C_{уд}=4,18$  Дж/г К, по формуле:

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

### ***Определение теплоты нейтрализации щелочи***

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

В стаканчик наливают 80 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, устанавливают его в калориметр, и закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В пробирку наливают пипеткой 4 см<sup>3</sup> раствор гидроксида натрия.

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 подсоединенном модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путем 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). **На вкладке «Исполнительные устройства» включается термостат.** 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» начнется запись данных в банк. Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». **Через пять минут после начала записи данных (предварительный период), вводится раствор щелочи в калориметр, проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании. Через 5 минут после ввода щелочи 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 графическим методом определяется изменение температуры в ходе эксперимента по оси ординат (смотри описание для рисунка 1). Расчет теплового эффекта нейтрализации щелочи проводится по изменению температуры раствора.

### ***Примечание***

При проведении нейтрализации к большому объему кислоты прибавляется небольшой объем щелочи, поэтому объем щелочи значительно увеличивается и при расчетах 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 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, устанавливают в калориметр, вставив его предварительно в изотермическую оболочку, закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В пробирку наливают пипеткой 4 см<sup>3</sup> щелочи и устанавливают его в крышке калориметра. **Через пять минут после начала записи данных (предварительный период), вводится раствор щелочи в калориметр, проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании. Через 5 минут после ввода щелочи 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 графическим методом определяется изменение температуры в ходе эксперимента по оси ординат (смотри описание для рисунка 1). Расчет теплового эффекта нейтрализации щелочи проводится по изменению температуры раствора.

#### ***Пример: расчет содержания щелочи по тепловому эффекту нейтрализации***

При проведении нейтрализации к большому объему кислоты прибавляется небольшой объем щелочи, поэтому объем щелочи значительно увеличивается и при расчетах 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  $\Delta T$ , 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 теплоемкость кислоты соответственно,

$m_2, C_2$  – масса и теплоемкость щелочи,

$m_3, C_3$  – масса и теплоемкость воды,

$\Delta T_1$  – разность температур при нейтрализации,

$\Delta T_2$  – разность температур при разведении,

$K$  – постоянная калориметра.

Если принять, что теплоемкости растворов щелочи и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды (4,18 Дж/г К), то формула расчета 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 теплоемкость воды равна  $C=4,18$  Дж/г К, масса раствора кислоты  $m_1=80$  г,  $\Delta T_1=0,64^\circ\text{C}$ , масса щелочи  $m_2=4$  г, изменение температуры  $\Delta T_2=0,07^\circ\text{C}$ , а постоянная калориметра  $K=36,2$  Дж/К, объем добавленной кислоты  $V = 4$  см<sup>3</sup>. 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:

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

$$\Delta H_{\text{расчетная}} = \frac{-0,221}{0,0039} = -56,7 \text{ кДж/моль}.$$

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

Необходимо определить содержание щелочи в растворе с неизвестной концентрацией по теплоте реакции нейтрализации и сделать выводы по проделанной работе.

## **Лабораторная работа № 2. Определение тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций**

### **Опыт №1 Определение теплового эффекта взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде.**

**Цель:** определить тепловой эффект взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде

#### **Задачи работы**

1. Определить постоянную калориметра

2. Определить теплоту взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде при заданном количестве реактивов

3. Рассчитать тепловой эффект взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде по следствию из закона Гесса и сравнить с экспериментальными данными

### **Приборы и реактивы**

1. Учебно-лабораторный комплекс «Общая химия» в комплектации: центральный контроллер или ПК; модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (100 см<sup>3</sup>), изотермической оболочкой, крышкой, термодатчиком и мешалкой

2. Лабораторная посуда (мерный цилиндр объемом 100 см<sup>3</sup>, мерные колбы объемом 250 см<sup>3</sup> и 25 см<sup>3</sup>, пипетка объемом 5 см<sup>3</sup>)

3. Стандартный раствор серной кислоты

4. Сухая соль перманганата калия

5. Сухая соль сульфита натрия

6. Дистиллированная вода

### **Обоснование работы**

Протекание любых физико-химических процессов сопровождается тепловыми эффектами: эндотермические процессы идут с поглощением тепла, а экзотермические – с выделением тепла. Большинство окислительно-восстановительных процессов являются экзотермическими (например: горение природного газа, угля и т. д., реакции в растворах с участием перманганатов, бихроматов, взаимодействия металлов с кислотами и т. д.). Именно на процессах окисления основаны часто используемые в промышленности методы получения тепловой и электрической энергии. Знание тепловых эффектов различных процессов чрезвычайно важно, так как дает информацию по управлению различными процессами, их эффективному использованию.

### **Порядок выполнения работы**

#### ***Определение постоянной калориметра***

В качестве калориметрической жидкости используется дистиллированная вода. Стаканчик в изотермической оболочке с 80 см<sup>3</sup> дистиллированной воды устанавливается в калориметр и закрывается крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В сухую пробирку помещают предварительно измельченную соль **KCl** (2 г) с известной теплотой растворения.

Модуль «Термостат» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, а контроллер подключается к компьютеру с помощью COM-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 подсоединенном модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путем 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).

**На вкладке «Исполнительные устройства» включается термостат.** 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). Настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» 10 секунд.

После нажатия кнопки «Измерение» начнется 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 (КСІ, 2 г), 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.

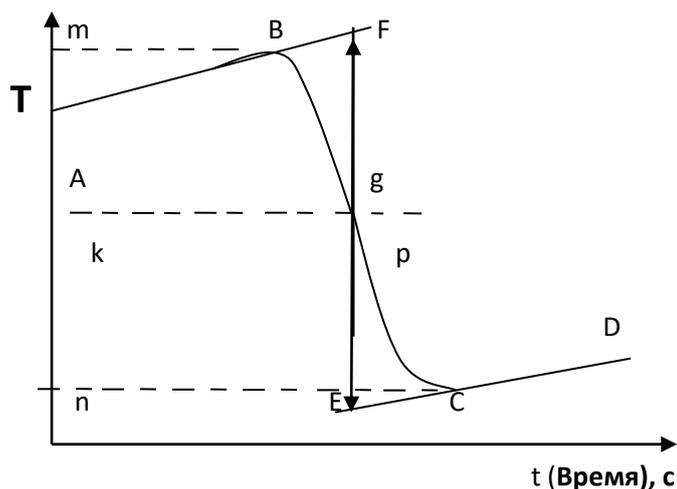


Рис.1 – График для определения действительного изменения температуры

Время, относящееся к участку  $AB$ , называется «начальным периодом»,  $BC$  – «главным периодом»,  $CD$  – «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры  $\Delta T$ , 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  $\Delta T$  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 определения постоянной калориметра**

Определим моляльную 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, моляльность полученного раствора  $m = 0,447$  моль/кг. Согласно данным справочника интегральные теплоты растворения соли  $KCl$  для моляльности раствора  $m=0,4$  моль/кг  $\Delta H_m$  составляет 17,50 кДж/моль, а для раствора моляльностью  $m=0,5$  моль/кг  $\Delta H_m$  составляет 17,43 кДж/моль.

Методом линейной интерполяции определяем интегральную теплоту растворения для раствора с моляльностью  $m=0,447$  моль/кг. Изменение интегральной теплоты растворения  $\Delta H_m$  при увеличении моляльности раствора на 0,1 моль/кг будет равно  $(17,43 - 17,50) = (-0,07)$  кДж/моль. Тогда изменение  $\Delta H_m$  на  $0,447-0,4=-0,047$  моль/кг будет равно  $(-0,070 \cdot 0,047/0,1) = (-0,0329)$  кДж/моль).

Интегральная теплота растворения  $KCl$  при образовании раствора с моляльностью  $m = 0,447$  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 учетом, что теплоемкость раствора приближенно равна теплоемкости воды  $C_{уд}=4,18$  Дж/г К, по формуле:

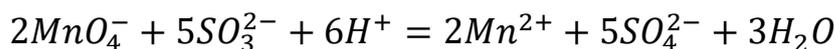
$$K = \frac{Q}{\Delta T} - c_{уд} \cdot (m_{\text{воды}} + m_{\text{соли}}) = \frac{1172,3}{1,74} - 4,18 \cdot (150 + 5) = 25,83 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

### ***Определение теплоты взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде***

Взаимодействие перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде осуществляется по реакции, уравнение которой приведено ниже:



В ионном виде:



Для проведения представленной реакции готовят стандартный раствор серной кислоты с концентрацией 0,1 М. К полученному раствору добавляют расчетное количество сухой соли перманганата калия из расчета получения 250 см<sup>3</sup> кислого раствора перманганата калия с концентрацией 0,05 М. Полученный раствор используется в качестве калориметрической жидкости.

Раствор сульфита натрия готовят перед работой из расчета получения 25 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией 0,4 М растворением в дистиллированной воде расчетного количества сухой соли.

В стаканчик наливают 80 см<sup>3</sup> кислого раствора перманганата калия и устанавливают в калориметр, вставив его предварительно в изотермическую оболочку, закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В пробирку наливают пипеткой 5 см<sup>3</sup> раствора сульфита натрия.

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 подсоединенном модуле и контроллере

появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путем 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). **На вкладке «Исполнительные устройства» включается термостат.** 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). Настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» – 10 секунд.

После нажатия кнопки «Измерение» начнется 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 температуры раствора до ввода сульфита натрия и после его ввода. А затем измеряется изменение температуры в ходе эксперимента по оси ординат (смотри описание к рисунку 1).

По полученным данным рассчитывают тепловой эффект химической реакции при взаимодействии заданного количества реактивов. Рассчитывают тепловой эффект взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде по следствию из закона Гесса и сравнивают с экспериментальными данными.

***Примечание***

При проведении работы к большому объему раствора перманганата калия прибавляют небольшой объем раствора сульфита натрия, поэтому объем раствора сульфита натрия значительно увеличивается и при расчетах необходимо учитывать теплоту разведения раствора сульфита натрия. Для этого в стаканчик наливают 80 см<sup>3</sup> 0,1М раствор серной кислоты, устанавливают в калориметр, вставив его предварительно в изотермическую оболочку, закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В пробирку наливают пипеткой 5 см<sup>3</sup> раствора сульфита натрия. **В течение 5 минут при перемешивании фиксируют температуру «предварительного периода».** При вводе раствора сульфита натрия в калориметр проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании.

По полученным данным рассчитывают тепловой эффект химической реакции. Рассчитывают количество тепла, выделившегося при разведении раствора сульфита натрия.

***Пример расчета теплового эффекта взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде***

При проведении работы к большому объему раствора перманганата калия прибавляют небольшой объем раствора сульфита натрия, поэтому объем раствора сульфита натрия значительно увеличивается и при расчетах необходимо учитывать теплоту разведения раствора сульфита натрия. Тогда

$$Q_1 = Q + Q_2,$$

где  $Q$  – теплота химической реакции,

$Q_1$  – теплота химической реакции и разведения,

$Q_2$  – теплота разведения.

Изменение температуры  $\Delta T$ , как для процесса взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия, так и для процесса разведения, определяют графически (смотри описание к рисунку 1). Теплоту химических реакций 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 теплоемкость кислого раствора перманганата калия,

$m_2, C_2$  – масса и теплоемкость раствора сульфита натрия,

$m_3, C_3$  – масса и теплоемкость раствора серной кислоты,

$\Delta T_1$  – разность температур при химической реакции,

$\Delta T_2$  – разность температур при разведении,

$K$  – постоянная калориметра.

Если принять, что теплоемкости растворов перманганата калия, сульфита натрия и серной кислоты приблизительно равны теплоемкости воды (4,18 Дж/г·К), то формула расчета теплоты химической реакции примет вид:

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

Используем следствие из закона Гесса:

$$\Delta H^0(T) = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT$$

где  $\Delta H_{298}^0$  – тепловой эффект реакции при 25<sup>0</sup>С, Дж/моль,  
 $\Delta H_{298}^0$  – тепловой эффект реакции при температуре Т, Дж/моль,  
 $\Delta C_p$  – разность молярных теплоемкостей продуктов реакции и реагентов (с учетом коэффициентов перед формулами веществ) при проведении реакции при постоянном давлении, Дж/(моль К).

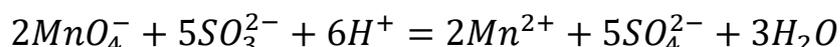
Тепловой эффект реакции рассчитывают согласно закону Гесса и сравнивают с экспериментальными данными.

Пусть теплоемкость воды равна  $C=4,18$  Дж/г·К, масса кислого раствора перманганата калия  $m_1=80$  г,  $\Delta T_1=1,78^0\text{C}$ , масса раствора сульфита натрия  $m_2=5$ г,  $\Delta T_2=0,04^0\text{C}$ , а постоянная калориметра  $K=36,2$  Дж/К. Тогда тепловой эффект рассчитывают по формуле:

$$Q = (80 \cdot 4,18 + 5 \cdot 4,18 + 36,2) \cdot (0,04 - 1,78) = -681,2 \text{ Дж.}$$

В реакции участвовало  $5 \text{ см}^3$  0,4 М раствора сульфита натрия, что составляет  $(5 \cdot 0,4)/1000=0,002$  моль. При взаимодействии 0,002 моль сульфита натрия с избытком перманганата калия выделилось 681,2 Дж ( $\Delta H=-681,2$  Дж), а при взаимодействии 5 моль сульфита натрия выделится  $(-681,2 \cdot 5)/0,002=(-1703,05)$  кДж.

Используя следствие закона Гесса, рассчитывается тепловой эффект реакции в растворе, значение энтальпии образования берут из справочника:



Значение изменения энтальпии процесса  $\Delta H$  взаимодействия сульфита натрия и перманганата калия в кислой среде, рассчитанное по справочным данным составляет  $\Delta H_{298}^0 = -1587,36$  кДж.

$$\delta = \left| \frac{\Delta H_{\text{экспериментальная}} - \Delta H_{\text{рассчетная}}}{\Delta H_{\text{рассчетная}}} \right| \cdot 100\% = \frac{-1703,05 + 1587,36}{-1587,36} \cdot 100 = 7,3\%$$

Делают вывод по проделанной работе.

## **Опыт №2 Определение теплового эффекта взаимодействия дихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде.**

**Цель:** определить тепловой эффект взаимодействия дихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде

### **Задачи работы**

1. Определить постоянную калориметра

2. Определить теплоту взаимодействия бихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде при заданном количестве реактивов

3. Рассчитать тепловой эффект взаимодействия дихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде по следствию из закона Гесса и сравнить с экспериментальными данными

### **Приборы и реактивы**

1. Учебно-лабораторный комплекс «Общая химия» в комплектации: центральный контроллер или ПК; модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (100 см<sup>3</sup>), изотермической оболочкой, крышкой, термодатчиком и мешалкой

2. Лабораторная посуда (мерный цилиндр объемом 100 см<sup>3</sup>, мерные колбы объемом 250 см<sup>3</sup> и 25 см<sup>3</sup>, пипетка объемом 5 см<sup>3</sup>)

3. Стандартный раствор серной кислоты

4. Сухая соль бихромата калия

5. Сухая соль сульфита натрия

6. Дистиллированная вода

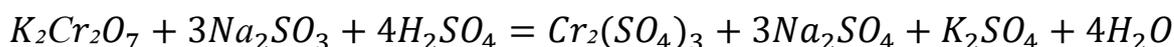
### **Порядок выполнения работы**

#### ***Определение постоянной калориметра.***

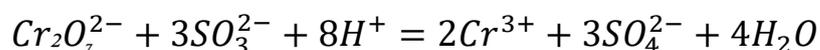
Определение постоянной калориметра проводят также, как и в опыте №1 данной лабораторной работы.

#### ***Определение теплоты взаимодействия дихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде***

Взаимодействие дихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде осуществляется по реакции, уравнение которой приведено ниже:



В ионном виде:



Для проведения представленной реакции готовят стандартный раствор серной кислоты с концентрацией 0,1 М. К полученному раствору добавляют расчетное количество сухой соли дихромата калия из расчета получения 250см<sup>3</sup> кислого раствора дихромата калия с концентрацией 0,05 М. Полученный раствор используется в качестве калориметрической жидкости.

Раствор сульфита натрия готовят перед работой из расчета получения 25см<sup>3</sup> раствора с концентрацией 0,4 М растворением в дистиллированной воде расчетного количества сухой соли.

В стаканчик наливают 80 см<sup>3</sup> кислого раствора дихромата калия и устанавливают в калориметр, вставив его предварительно в изотермическую оболочку, закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В пробирку наливают пипеткой 5 см<sup>3</sup> раствора сульфита натрия.

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 подсоединенном модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путем 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. **На вкладке «Исполнительные устройства» включается термостат.** 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 секунд.

После нажатия кнопки «Измерение» начнется 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 (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. Строится две линии, представляющие собой аппроксимационные прямые до ввода сульфита натрия и после его ввода. А затем измеряется изменение температуры в ходе эксперимента по оси ординат (смотри описание к рисунку 1).

По полученным данным рассчитывают тепловой эффект химической реакции. Рассчитывают количество тепла, выделившегося при взаимодействии заданного количества реактивов. Рассчитывают тепловой эффект взаимодействия бихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде по следствию из закона Гесса и сравнивают с экспериментальными данными.

### ***Примечание***

При проведении работы к большому объему раствора дихромата калия прибавляют небольшой объем раствора сульфита натрия, поэтому объем раствора сульфита натрия значительно увеличивается и при расчетах необходимо учитывать теплоту разведения раствора сульфита натрия. Для этого в стаканчик 80 см<sup>3</sup> 0,1 М раствор серной кислоты, устанавливают в калориметр, вставив его предварительно в изотермическую оболочку, закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В пробирку наливают пипеткой 5 см<sup>3</sup> раствора сульфита натрия и устанавливают его в крышке калориметра. **В течение 5 минут при перемешивании фиксируют температуру «предварительного периода».** При вводе раствора сульфита натрия в калориметр проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании.

По полученным данным рассчитывают тепловой эффект разбавления (смотри описание к рисунку 1). Рассчитывают количество тепла, выделившегося при разведении сульфита натрия.

### ***Пример расчета теплового эффекта взаимодействия дихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде***

При проведении работы к большому объему раствора дихромата калия прибавляют небольшой объем раствора сульфита натрия, поэтому объем раствора сульфита натрия значительно увеличивается и при расчетах необходимо учитывать теплоту разведения раствора сульфита натрия. Тогда

$$Q_1 = Q + Q_2 \cdot$$

где  $Q$  – теплота химической реакции,

$Q_1$  – теплота химической реакции и разведения,

$Q_2$  – теплота разведения.

Изменение температуры  $\Delta T$ , как для процесса взаимодействия бихромата калия с сульфитом натрия, 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 теплоемкость кислого раствора бихромата калия,

$m_2, C_2$  – масса и теплоемкость раствора сульфита натрия,

$m_3, C_3$  – масса и теплоемкость раствора серной кислоты,

$\Delta T_1$  – разность температур при химической реакции,

$\Delta T_2$  – разность температур при разведении,

$K$  – постоянная калориметра.

Если принять, что теплоемкости растворов бихромата калия, сульфита натрия и серной кислоты приблизительно равны теплоемкости воды (4,18 Дж/г К), то формула расчета теплоты химической реакции примет вид:

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

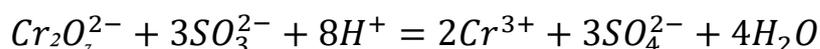
Тепловой эффект реакции, согласно закону Гесса, равен сумме энтальпий образования ее продуктов за вычетом суммы энтальпий образования реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов. Рассчитывают тепловой эффект взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде и сравнивают с экспериментальными данными.

Пусть теплоемкость воды равна  $C=4,18$  Дж/г К, масса кислого раствора перманганата калия  $m_1=80$  г,  $\Delta T_1=1,72^\circ\text{C}$ , масса раствора сульфита натрия  $m_2=5$  г,  $\Delta T_2=0,04^\circ\text{C}$ , а постоянная калориметра  $K=36,2$  Дж/К. Тогда тепловой эффект рассчитывают по формуле:

$$Q = (80 \cdot 4,18 + 5 \cdot 4,18 + 36,2) \cdot (0,04 - 1,72) = -657,7 \text{ Дж}$$

В реакции участвовало  $5 \text{ см}^3$   $0,4 \text{ М}$  раствора сульфита натрия, что составляет  $(5 \cdot 0,4)/1000=0,002$  моль. При взаимодействии  $0,002$  моль сульфита натрия с избытком бихромата калия *выделилось 657,7 Дж ( $\Delta H=-681,2$  Дж)*, а при взаимодействии  $3$  моль сульфита натрия выделится  $(657,7 \cdot 3)/0,002=998,59$  кДж.

Используя следствие закона Гесса, рассчитывается тепловой эффект реакции в растворе, значение энтальпии образования берут из справочника:



Значение изменения энтальпии процесса  $\Delta H$  взаимодействия сульфита натрия и бихромата калия в кислой среде составляет  $\Delta H^0 = -937,32$  кДж.

$$\delta = \left| \frac{\Delta H_{\text{экспериментальная}} - \Delta H_{\text{рассчетная}}}{\Delta H_{\text{рассчетная}}} \right| \cdot 100\% = \left| \frac{-998,59 + 937,32}{-937,32} \right| \cdot 100 = 6,54\%$$

Сделать вывод по проделанной работе.

### **Лабораторная работа № 3. Исследование кинетики взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой**

#### **1. Молекулярность и порядок реакции**

*Молекулярность* реакции определяется числом частиц (молекул), одновременно участвующих в элементарном акте химического взаимодействия.

**Порядок реакции** – это число, равное сумме показателей степеней концентраций реагирующих веществ в уравнении ЗДМ для скорости реакции (напомнить ЗДМ):



$$v = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Общий порядок химической реакции **a+b**.

Период полураспада  $\tau_{1/2}$  – время, в течение которого концентрация исходных веществ уменьшается вдвое.

### **Пример 1.**

В реакции 2-го порядка  $A + B \rightarrow D$  начальные концентрации веществ  $A$  и  $B$  равны, соответственно,  $2,0 \text{ моль} \cdot (\text{дм}^3)^{-1}$  и  $3,0 \text{ моль} \cdot (\text{дм}^3)^{-1}$ . Скорость реакции равна  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot (\text{дм}^3)^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при концентрации вещества  $A = 1,5 \text{ моль} \cdot (\text{дм}^3)^{-1}$ . Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при концентрации  $B = 1,5 \text{ моль} \cdot (\text{дм}^3)^{-1}$ .

### **Решение:**

По закону действующих масс, в любой момент времени скорость реакции равна:

$$v = k \cdot C(A) \cdot C(B)$$

К моменту времени, когда  $C(A) = 1,5 \text{ моль} \cdot (\text{дм}^3)^{-1}$ , прореагировало по  $0,5 \text{ моль} \cdot (\text{дм}^3)^{-1}$  веществ  $A$  и  $B$ , поэтому

$$C(B) = 3 - 0,5 = 2,5 \text{ моль} \cdot (\text{дм}^3)^{-1}$$

Константа скорости равна

$$k = \frac{v}{C(A) \cdot C(B)} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 2,5} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

К моменту времени, когда  $C(B) = 1,5 \text{ моль} \cdot (\text{дм}^3)^{-1}$ , прореагировало по  $1,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  веществ  $A$  и  $B$ , поэтому

$$C(A) = 2 - 1,5 = 0,5 \text{ моль} \cdot (\text{дм}^3)^{-1}$$

Скорость реакции равна:

$$v = k \cdot C(A) \cdot C(B) = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 1,5 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot (\text{дм}^3)^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

**Ответ:**  $k = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ;  $v = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot (\text{дм}^3)^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

### **Пример 2.**

В необратимой реакции первого порядка при температуре 400 К распалось 60% диметилкетона за 24 секунды, а при температуре 420К для достижения такой же степени превращения диметилкетона потребовалось 5,4 секунды. Вычислите константу скорости распада диметилкетона.

### **Решение:**

Константа скорости реакции 1-го порядка

$$k = t^{-1} \cdot \frac{\ln C_0}{C_0 - C},$$

где  $C_0$  – начальная концентрация исходного вещества,

$C$  – количество прореагировавшего вещества в единице объема.

При одинаковых степенях превращения в реакции 1-го порядка значение  $\frac{C_0}{C_0 - x}$  постоянно, отношения констант скорости при разных температурах обратно пропорционально времени:

$$\frac{k_{420K}}{k_{400K}} = \frac{t_{400K}}{t_{420K}} = \frac{24}{5,4}$$

$$k = 4,44$$

**Ответ:**  $k = 4,44$ .

### Пример 2

Для реакции изомеризации  $NH_4CNO \rightarrow (NH_2)_2CO$  установлена следующая зависимость времени полупревращения от начальной концентрации  $NH_4CNO$  дана в таблице:

$C_0(NH_4CNO),$ моль $\cdot$ (дм <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	0,05	0,10	0,20
$\tau_{1/2}$ , час	37	19	9,5

Определите порядок реакции и константу скорости реакции.

**Решение:**

Из данных видно, что величина  $\tau_{1/2}$  обратно пропорциональна начальной концентрации  $NH_4CNO$ . Значит, это реакция 2-го порядка. Константа скорости реакции:

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot C_0}$$

Для трех опытов получим следующие значения  $k$ :

$$k = \frac{1}{37 \cdot 0,05} = 0,541 \text{ (дм}^3\text{)}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1};$$

$$k = \frac{1}{19 \cdot 0,1} = 0,5260 \text{ (дм}^3\text{)}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1};$$

$$k = \frac{1}{9,5 \cdot 0,20} = 0,526 \text{ (дм}^3\text{)}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1};$$

Среднее значение константы скорости реакции:

$$k = 0,531 \text{ (дм}^3\text{)}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}.$$

**Ответ:** реакция 2-го порядка,  $k = 0,531 \cdot 10^{-4} \text{ (дм}^3\text{)}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$ .

**Цель:** определить порядок реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой

### Задачи работы

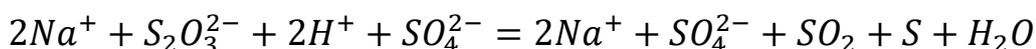
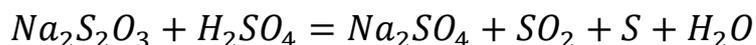
1. Получить зависимость электропроводности раствора от времени протекания реакции
2. Построить графики зависимости электропроводности от времени « $Y - \tau$ », « $\lg Y - \tau$ », « $1/Y - \tau$ »
3. Определить порядок реакции графическим методом

### Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Общая химия» в комплектации: центральный контроллер; модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (100 см<sup>3</sup>), крышкой, термодатчиком, кондуктометрическим датчиком и мешалкой
2. Лабораторная посуда (стаканчик объемом 250 см<sup>3</sup>, мерный цилиндр объемом 100 см<sup>3</sup>, мерные колбы объемом 250 см<sup>3</sup> и 25 см<sup>3</sup>, пипетка объемом 5 см<sup>3</sup>)
3. Стандартный раствор серной кислоты
4. Сухая соль тиосульфата натрия
5. Дистиллированная вода

### Обоснование работы

Процесс взаимодействия тиосульфата натрия с кислотой проходит по реакции, уравнение которой записано ниже:



Как видно из представленного ионно-молекулярного уравнения, при протекании реакции происходит уменьшение числа образующихся ионов, и, как следствие этого, в течение реакции общая электропроводность раствора уменьшается. В связи с этим возможно определение кинетических характеристик по изменению электропроводности.

Кинетическое уравнение реакции можно записать в виде:

$$v = kc_{Na_2S_2O_3}^{n1} \cdot c_{H_2SO_4}^{n2}$$

Оценку порядка реакции  $n$  можно провести в предположении о нулевом, первом или втором порядке реакции, для этого необходимо построить графики: « $Y - \tau$ » (для нулевого порядка), « $\lg Y - \tau$ » (для первого порядка), « $1/Y - \tau$ » (для второго порядка)

где  $Y = \lambda - \lambda_{const}$ ,

$\lambda$  – текущая электропроводность раствора,

$\lambda_{const}$  – значение электропроводности раствора не меняющееся во времени после протекания реакции,

$\tau$  – время протекания реакции.

Из графических зависимостей определяют порядок реакции. Критерием выбора в данном случае является наибольшее соответствие линейной зависимости в соответствующих координатах.

### **Порядок выполнения работы**

Для проведения реакции готовят стандартный раствор серной кислоты с концентрацией 0,1 М. Методом разбавления готовят раствор серной кислоты с концентрацией 0,005 М из расчета получения 250 см<sup>3</sup> раствора. Полученный раствор используется в качестве рабочего. Раствор тиосульфата натрия готовят перед работой из расчета получения 25 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией 0,25 М, растворением в дистиллированной воде расчетного количества сухой соли.

В термостат устанавливают стаканчик с 50 см<sup>3</sup> 0,005М раствора серной кислоты. Термостат закрывают крышкой и устанавливают кондуктометрический датчик для измерения электропроводности и термодатчик. В стаканчик опускают магнитную мешалку. Модуль «Термостат» подключается с помощью специального соединительного шнура к центральному контроллеру, контроллер соединяется с компьютером 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 подсоединенном модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путем 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 и 6 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры и электропроводности раствора).

**Для работы кондуктометрического датчика включается источник переменного напряжения на вкладке «Исполнительные устройства».** Для перемешивания раствора во время титрования включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания.

Стакан с реакционным раствором необходимо термостатировать, для этого термостат включают на поддержание требуемой температуры. Для этого нажимают на кнопку напротив слова «Термостат» и записывают необходимое значение температуры. В ходе работы необходимо периодически измерять **проводимость** раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). Настраиваются параметры одиночного

измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» – 10 секунд.

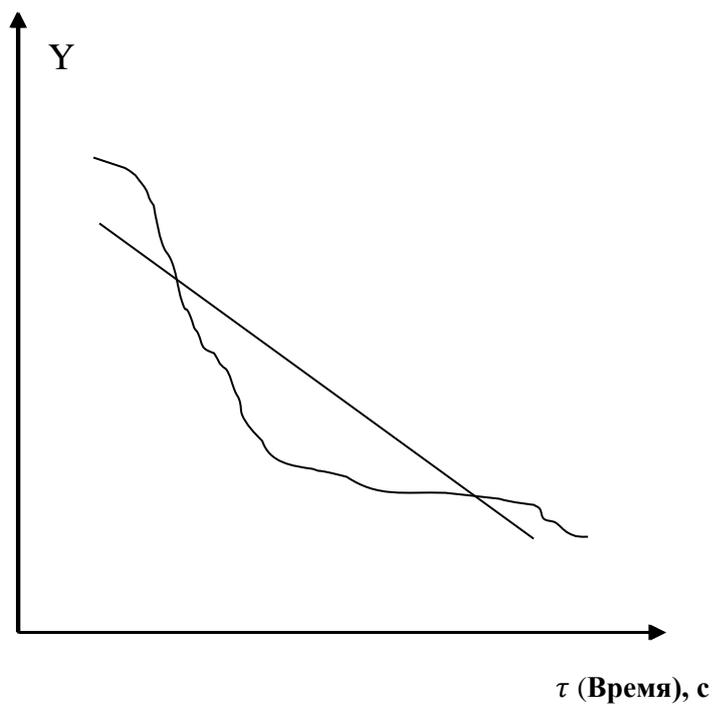


Рис.1 – Зависимость электропроводности раствора от времени протекания реакции в координатах « $Y - \tau$ ».

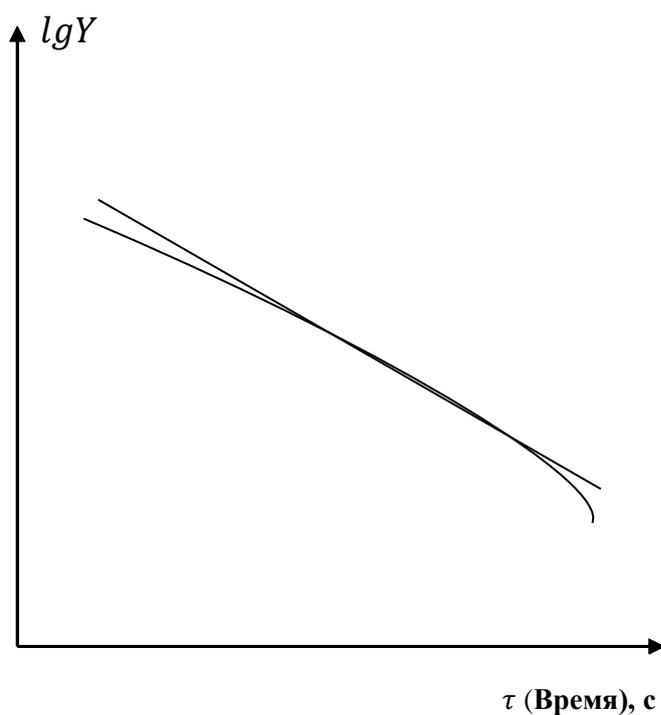


Рис.2 – Зависимость электропроводности раствора от времени протекания реакции в координатах « $\lg Y - \tau$ ».

В стаканчик наливают пипеткой  $1,5 \text{ см}^3$   $0,25 \text{ М}$  раствор тиосульфата натрия. **Ввод раствора тиосульфата натрия в раствор серной кислоты**

проводят при постоянном перемешивании. Далее выключают перемешивание и начинают измерение электропроводности (нажатием кнопки «Измерение»). После нажатия кнопки «Измерение» начинается запись данных в банк, необходимо, чтобы галочка стояла на пункте «проводимость». Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Проводят измерение электропроводности до тех пор, пока ее значение не станет постоянным. После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

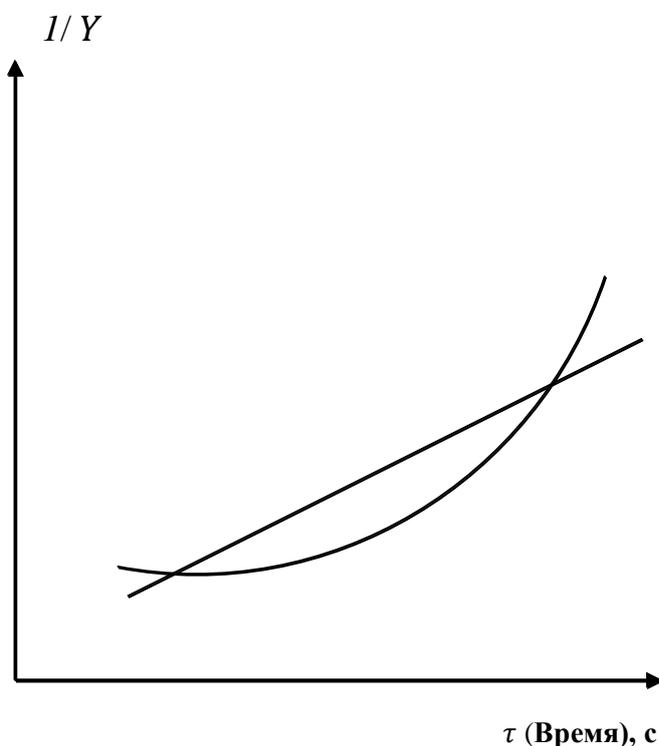


Рис.3 – Зависимость электропроводности раствора от времени протекания реакции в координатах « $I/Y - \tau$ ».

По окончании проведения эксперимента, полученные значения электропроводности 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 – «б. Проводимость»). Далее все точки значения проводимости передаются на результирующий график.

***Пример определения взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой***

В стаканчик с 50 см<sup>3</sup> 0,005 М раствором серной кислоты добавляют 1,5 см<sup>3</sup> 0,25 М раствор тиосульфата натрия при перемешивании. Выключают

перемешивание и начинают измерение электропроводности каждые 10 с в течение 8 минут (48 точек).

По полученным данным построены графики зависимости: « $\lambda - \tau$ » (для нулевого порядка), « $lg\lambda - \tau$ » (для первого порядка), « $\frac{1}{\lambda} - \tau$ » (для второго порядка), где  $\lambda$  – текущая электропроводности раствора,  $\tau$  – время протекания реакции.

Из графиков определяется порядок реакции. В данном случае график в координатах « $lg\lambda - \tau$ » показывает наилучшее соответствие линейной зависимости. Поэтому делается вывод о том, что порядок реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой первый.

#### **Лабораторная работа № 4. 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  $\kappa$  – количество электричества, проходящего в 1 сек через 1 см<sup>3</sup> раствора, заключенного между параллельными электродами площадью 1 см<sup>2</sup> и находящимися на расстоянии 1 см, при градиенте потенциала поля 1 в/см:

$$\kappa = \frac{i}{E}, \quad \frac{I}{S} = i, \quad \frac{U}{l} = E,$$

где  $I$  – сила тока, А;

$l$  – длина проводника, см;

$S$  – сечение проводника, см<sup>2</sup>;

$\rho$  – коэффициент пропорциональности.

$U$  – напряжение электрического поля, В.

*Физический смысл эквивалентной электропроводности состоит в следующем: она численно равна электропроводности раствора, содержащего 1 г-экв (моль) 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

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

где  $\varphi$  – 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<sup>2</sup>, расстояние между ними 4 см. Какое напряжение нужно приложить к электродам, чтобы через раствор протекал ток силой 0,1А? Эквивалентная электропроводность раствора  $\lambda = 100 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$ .

### **Решение:**

Определяем удельную электропроводность раствора:

$$\kappa = \frac{\lambda \cdot C}{1000} = \frac{100 \cdot 0,02}{1000} = 0,002 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Находим сопротивление раствора:

$$R = \frac{l}{\kappa \cdot S} = \frac{4}{0,002 \cdot 10} = 200 \text{ Ом},$$

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  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 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  $\text{H}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  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:**

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad \lambda = \kappa \frac{1}{C} 1000, \quad \kappa = \frac{I}{S} \cdot \frac{l}{U}, \quad \lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-, \text{ следовательно}$$

$$\alpha = \frac{I \cdot l}{(\lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-) \cdot C \cdot S \cdot U} = \frac{4,3058 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{(34,982 \cdot 10^{-3} + 4,090 \cdot 10^{-3}) \cdot \left(\frac{1}{32}\right) \cdot 10^3 \cdot 10^3 \cdot 3 \cdot 10^{-4}} = 0,02351.$$

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C = \frac{(0,02351)^2}{(1-0,02351)} \cdot \frac{1}{32} = 1,769 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}^{-\text{ЭКВ}}}{\text{л}}.$$

$$pH = -\lg C(\text{H}^+) = \lg(\alpha \cdot C) = \lg\left(0,02351 \cdot \frac{1}{32}\right) = 3,134.$$

**Ответ:**  $\alpha = 0,02351$ ,  $K_{\text{дис}} = 1,769 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}^{-\text{ЭКВ}}}{\text{л}}$ ,  $pH=3,134$ .

## 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:

$$\varphi \text{Me}^{z^+} | \text{Me} = \varphi^{\circ} \text{Me}^{z^+} | \text{Me} + \frac{b}{z} \cdot \lg a \text{Me}^{z^+},$$

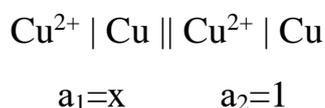
где  $\varphi^0 \text{Me}^{z+} | \text{Me}^+$  стандартный электродный потенциал металла.

Общий случай уравнения Нернста для расчета электродных потенциалов окислительно-восстановительных электродов:

$$\varphi_{\text{Ox,Red}} = \varphi_{\text{Ox,Red}}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

**Пример 3.**

Определить активность ионов меди, если ЭДС цепи



при  $T = 289\text{K}$  равна  $0,08885\text{В}$ .

**Решение:**

ЭДС цепи равна разности электродных потенциалов:

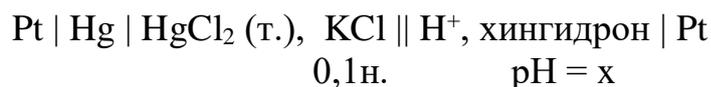
$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = (\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + RT/nF \cdot \ln a_2) - (\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + RT/nF \cdot \ln a_1) = \\ = RT/nF \cdot \ln a_2/a_1 = (8,315 \cdot 2,303 \cdot 298/2 \cdot 96500) \cdot \ln 1/x = -0,059/2 \cdot \ln x = 0,0885.$$

откуда  $x = 0,0013$ .

**Ответ:**  $a_1 = 0,0013$ .

**Пример 4.**

Определить pH раствора, если  $T = 298\text{K}$ , ЭДС элемента равна  $0,15\text{В}$ .



Стандартный электродный потенциал хингидронного электрода  $0,6994\text{В}$ , каломельного  $0,3369\text{В}$ .

**Решение:**

$$E_{\text{цепи}} = \varphi^{\circ}_{\text{хинг}} - \varphi_{\text{кал}} = (\varphi^{\circ}_{\text{хинг}} + RT/nF \cdot 2,303 \lg a_{\text{H}^+} - \varphi_{\text{кал}});$$

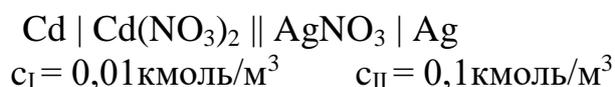
$$2,303 RT / F = 0,059, \quad T = 298\text{K},$$

$$\text{pH} = (\varphi^{\circ}_{\text{хинг}} - \varphi_{\text{кал}} - E_{\text{цепи}}) / 0,059 = (0,6994 - 0,3369 - 0,15/0,059) = 3,602.$$

**Ответ:**  $\text{pH} = 3,602$ .

**Пример 5.**

Определить ЭДС цепи при  $T = 298\text{K}$ .



Стандартные электродные потенциалы серебряного и кадмиевого электрода соответственно равны:

$$\varphi^{\circ}_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}} = 0,799 \text{В}, \quad \varphi^{\circ}_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}} = -0,402 \text{В}.$$

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  $Cd(NO_3)_2$  равна:

$$I_I = (0,01 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 1^2) / 2 = 0,03 = 3 \cdot 10^{-2}.$$

Для двухвалентного иона при значении ионной силы  $I_I = 3 \cdot 10^{-2}$ , коэффициент активности  $\gamma_{\pm} = 0,53$ . Ионная сила раствора  $AgNO_3$  равна:

$$I_{II} = \sum c_{II} \cdot z^2 = (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) / 2 = 0,1.$$

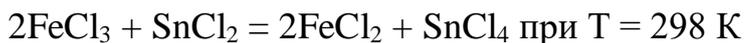
При  $I = 0,1$  среднее значение коэффициента активности одновалентного иона  $\gamma_{\pm} = 0,78$ . Учитывая, что  $a_{\pm} = c_{\pm} \gamma_{\pm}$ , рассчитываем:

$$\begin{aligned} E_{\text{цепи}} &= (\varphi^{\circ}_{Ag^+/Ag} + RT/nF \cdot 2,303 \lg a_{Ag^+}) - (\varphi^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} + RT/nF \cdot 2,303 \lg a_{Cd^{2+}}) = \\ &= 0,799 + 0,059 \lg(0,78 \cdot 0,10) - [-0,402 + (0,059/2) \cdot \lg(0,053 \cdot 0,01)] = 1,1992 \text{ В}. \end{aligned}$$

**Ответ:**  $E_{\text{цепи}} = 1,1992 \text{ В}$ .

**Пример 6.**

Реакция восстановления трехвалентного железа двухвалентным оловом



протекает в гальваническом элементе:



Определить  $\Delta G^{\circ}$  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:

$$E = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot (\ln \cdot K_a - \ln \cdot (a_{Sn^{4+}} \cdot a_{Fe^{2+}}^2 / a_{Sn^{2+}} \cdot a_{Fe^{3+}}^2)).$$

Стандартные потенциалы электродов этой цепи отвечают равновесию в условиях, когда активности всех ионов равны единице:

$$a_{Sn^{2+}} = a_{Sn^{4+}} = a_{Fe^{2+}} = a_{Fe^{3+}} = 1.$$

Из справочника берем следующие значения (при  $T = 298 \text{ К}$ ):

$$E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}} = 0,153 \text{ В}, \quad E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = 0,771.$$

Стандартная ЭДС цепи равна разности стандартных потенциалов электродов, т.е.

$$E^{\circ} = (R \cdot T / 2 \cdot F) \cdot \ln \cdot K_a = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} - E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}} = 0,61813,$$

$$\text{тогда } \Delta G = 2 \cdot 96500 \cdot 0,618 = 119274 \text{ Дж},$$

$$\lg \cdot K_a = 2F \cdot E^{\circ} / 2,303 \cdot R \cdot T = (2 \cdot 96500 \cdot 0,618 / 2,303 \cdot 8,324 \cdot 298) = 20,9.$$

$$K_a \approx 1 \cdot 10^{23}.$$

Столь высокое значение константы равновесия показывает, что в рассматриваемой реакции равновесие практически целиком смещено в сторону восстановления трехвалентного железа.

$$\text{Ответ: } \Delta G = 119274 \text{ Дж}, \quad K_a \approx 1 \cdot 10^{23}.$$

**Цель работы:** определить константу диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности

#### **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) Пипетки
- 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.

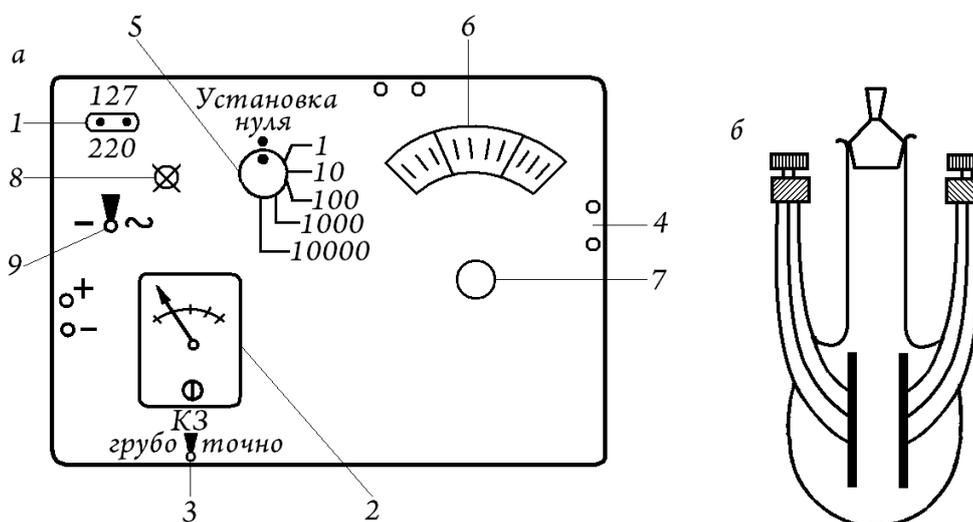


Рисунок 1 – Прибор для определения сопротивления растворов на переменном токе (реохордный мост Р–38):

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.

Сопротивление растворов определяется с помощью реохордного моста Р–38, работающего на переменном токе (рис. 1, а). Прибор предназначен для измерения сопротивлений, а, следовательно, и электропроводности растворов электролитов.

Для измерения сопротивления растворов:

- 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 «КЗ»;
- подключают электроды электролитической ячейки к клеммам 4 и приступают к измерению электропроводности раствора;
- переводят переключатель гальванометра в положение «грубо» и уравнивают мост вращением рукояток плеча сравнения 5 и реохорда 7, устанавливая стрелку гальванометра в нулевое положение;

– переводят переключатель гальванометра в положение «точно» и до уравнивания моста, затем выключают гальванометр, переводя его переключатель в положение «КЗ»;

– 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 «КЗ»;

– 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.

### **Определение константы электролитического сосуда и измерение удельной электропроводности растворов электролитов**

Измерению электропроводности растворов предшествует определение константы электролитического сосуда. 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 1.

Таблица 1 – Удельная электропроводность водных растворов  $KCl$

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	
	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:

$$C = R_x \cdot \kappa(KCl).$$

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 см<sup>3</sup>.

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. 20 см<sup>3</sup> при объеме сосуда 50 см<sup>3</sup>. Этой пипеткой заполняют электролитический сосуд исследуемым раствором. После измерения сопротивления раствор выливают в коническую колбу на 150–200 см<sup>3</sup>, другой пипеткой добавляют туда 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, т. е. раствор разбавляют вдвое. При разбавлении одна пипетка на 20 см<sup>3</sup> должна быть использована только для исследуемого раствора, другая (также на 20 см<sup>3</sup>) – для добавления воды. Колбу энергично встряхивают для перемешивания раствора. Полученным разбавленным раствором ополаскивают 2–3 раза электролитический сосуд, вносят 20 см<sup>3</sup> раствора и измеряют сопротивление. Результаты измерений сопротивления растворов *KCl* заносят в таблицу 2.

#### ***Измерение сопротивления растворов электролита***

Для исследования можно использовать растворы слабых электролитов (муравьиной, уксусной, пропионовой, хлоруксусной, янтарной кислот) и сильных электролитов (желательно галогениды щелочных металлов). 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.

### *Измерение удельной электропроводности воды*

Опытная величина удельной электропроводности раствора электролита  $\kappa_p$  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. После окончания измерений отключают электролитический сосуд и оставляют электроды в дистиллированной воде.

Эквивалентную электропроводность растворов рассчитывают по формуле:

$$\lambda = \kappa \cdot \varphi \cdot 1000 = \kappa \cdot \frac{1}{C} \cdot 1000,$$

где  $\varphi$  – разведение раствора,  $\text{дм}^3/\text{моль}$ ,  $\varphi = \frac{1}{C}$ ,

$C$  – молярная концентрация,  $\text{моль}/\text{дм}^3$ .

Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов называется электропроводностью при бесконечном разведении и обозначается  $\lambda_{\infty}$  (или  $\lambda_0$ ). Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении, согласно закону независимого движения ионов Кольрауша, равна сумме предельных подвижностей ионов:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-.$$

Значения  $\lambda_{\infty}^+$  и  $\lambda_{\infty}^-$  взять из справочника термодинамических величин.

Степень диссоциации рассчитывают по уравнению Аррениуса:



4									
5									
6									

3 Проверить приложимость уравнения  $K_{\text{дис}} = \alpha^2 C$  для слабых и сильных электролитов.

4 Построить графики:

а) зависимости удельной и эквивалентной электропроводности, степени диссоциации от разведения раствора  $\kappa = f(\varphi)$ ;  $\lambda = f(\varphi)$ ;  $\alpha = f(\varphi)$ .

б) зависимости эквивалентной электропроводности от квадратного корня из концентрации раствора  $\alpha = f(\sqrt{C})$ .

5 Сделать вывод о зависимости степени диссоциации, удельной и эквивалентной электропроводности от разведения раствора

6. Объяснить причину возрастания эквивалентной электропроводности слабых электролитов при разведении раствора.

7. Выполняется ли закон квадратного корня Кольрауша  $\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$  для слабых электролитов?

### Лабораторная работа № 5. Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии

**Цель:** определить константу диссоциации уксусной кислоты по электропроводности раствора и сравнить полученную величину с табличными данными

#### Задачи работы

1. Определить электропроводность раствора слабой кислоты при различных концентрациях

2. Определить зависимость электропроводности раствора слабого электролита от концентрации раствора

3. Построить график зависимости электропроводности растворов от концентрации в координатах  $\lambda - \left(\sqrt{\frac{1}{C_M}}\right)$ .

4. Определить константу диссоциации кислоты по закону разбавления Оствальда и провести сравнение с табличными данными

#### Приборы и реактивы

1. Общелабораторный модуль в комплекте со стаканчиком (50 см<sup>3</sup>) и кондуктометрическим датчиком для измерения электропроводности;

2. Стандартный раствор уксусной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup>;

3. Мерные колбы;

4. Лабораторная посуда;

5. Дистиллированная вода.

### Обоснование

Для растворов слабых электролитов выполняется закон разбавления Освальда. Для уксусной кислоты схема диссоциации описывается уравнением:  $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ . Если концентрация кислоты  $C_M$ , то

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_{\text{H}^+} = \alpha C_M, \text{ где } \alpha \text{ – степень диссоциации кислоты.}$$

Концентрация недиссоциированной кислоты рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1 - \alpha) \cdot C_M.$$

Константа диссоциации кислоты может быть представлена в виде:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C_M.$$

Считая, что  $1 - \alpha \approx 1$ , 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  $\lambda$  – электропроводность раствора.

Определив электропроводность растворов с различной концентрацией уксусной кислоты, можно определить константу диссоциации, построив график в координатах: « $\lambda - (\sqrt{\frac{1}{C_M}})$ », и по тангенсу угла наклона графика к оси абсцисс определить  $\sqrt{K}$ .

### Порядок выполнения работы

Делается серия растворов уксусной кислоты методом последовательного разбавления соответственно в 10, 100 и 1000 раз. Определяется проводимость каждого раствора. Для этого в стакан наливают 40 см<sup>3</sup> раствора и опускают в раствор кондуктометрический датчик.

Для входа в меню модуля можно 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». Надо навести рамку на значение параметра, и после нажатия клавиши «ENTER», изменить выбранное значение нажатием клавиш «▲» и «▼». После установки выбор необходимо подтвердить нажатием клавиши «ENTER». Данные записываются в первый банк данных («N<sub>эсп.</sub>:1»). Для начала измерения **проводимости** растворов нажимается клавиша «ENTER», при наведенной на слово «Пуск» рамке при помощи клавиш «▲» и «▼». Проводится измерение **показателя кислотности (pH)**

через 5 секунд после нажатия кнопки «Пуск». Затем измеряется **проводимость** растворов, Для просмотра данных, нажатием клавиши «▶» выбирается окно «Просмотр результатов». В окне выбирается номер эксперимента, например, «N<sub>эксп.</sub>:1». Для просмотра точек измерений необходимо навести рамку на слово «N точки:».

По окончании строится график зависимости электропроводности растворов от концентрации в координатах « $\lambda - (\sqrt{\frac{1}{C_M}})$ », по тангенсу угла наклона графика к оси абсцисс определяется  $\sqrt{K}$ . Сравнивается полученное значение константы диссоциации с табличным и делается вывод.

## **Лабораторная работа 6. Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом**

**Цель:** определить константу гидролиза карбоната натрия и хлорида аммония потенциометрическим методом и провести сравнение с табличными данными

### **Задачи работы**

1. Определить pH растворов солей различной концентрации
2. Построить график зависимости в координатах « $(pH) - (\frac{1}{2} \lg \frac{1}{C_M})$ » для изучаемых солей
3. Определить константу гидролиза солей потенциометрическим методом
4. Рассчитать константу гидролиза солей по формулам
5. Провести сравнение данных, полученных опытным путем и рассчитанных по формулам

### **Приборы и реактивы**

1. Общелабораторный модуль в комплекте со стаканчиком (50 см<sup>3</sup>), двумя электродами для потенциометрических измерений (стеклянный электрод и хлорсеребряный), термодатчик;
2. Стандартный растворы карбоната натрия и хлорида аммония с концентрацией 0,1М;
3. Мерные колбы;
4. Лабораторная посуда;
5. Дистиллированная вода.

### **Обоснование работы**

В большинстве случаев гидролиз при обычных условиях протекает по первой ступени. Степень гидролиза растет с уменьшением концентрации соли в растворе (при разбавлении раствора). Степень гидролиза для большинства солей не превышает 1–3%, тогда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_r}{C_M}},$$

где  $\alpha$  – степень гидролиза соли,  
 $K_r$  – константа гидролиза соли,  
 $C_M$  – молярная концентрация.

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:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg \frac{1}{C_M} - \frac{1}{2} \lg K_r.$$

Зная значение рН при заданной температуре и концентрацию растворенной соли легко определить константу диссоциации по графику 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

Делается серия растворов методом последовательного разбавления исходного раствора в 10, 100 и 1000 раз. Определяется рН каждого раствора. В стакан наливают 40 см<sup>3</sup> раствора и опускают в раствор электроды для потенциометрии.

Для входа в меню можно нажать любую клавишу. Затем нажатием клавиш «▲» и «▼» выбирается тип эксперимента «Таймер», выбор подтверждается нажатием клавиши «ENTER». После нажатия клавиши «2» появляется окно и устанавливается интервал измерения «Таймер 00:05». Необходимо привести рамку на численное значение параметра, и после нажатия клавиши «ENTER», изменить выбранное значение нажатием клавиш «▲» и «▼». После установки значения выбор надо подтвердить нажатием клавиши «ENTER». Данные автоматически записываются в первый банк данных («N<sub>эсп.</sub>: 1»). Для начала измерения рН раствора нажимается клавиша «ENTER», при наведенной на слово «Пуск» рамке при помощи клавиш «▲» и «▼». Проводится измерения рН через 5 секунд после нажатия кнопки «Пуск». Затем измеряется рН остальных растворов. Для просмотра данных необходимо нажатием клавиши «5» выбрать окно «Просмотр результатов». В окне выбирается номер эксперимента, например, «N<sub>эсп.</sub>:1». Для просмотра данных надо привести рамку на слово «N<sub>точки:</sub> », при нажатии клавиши «ENTER» номер точки будет изменяться.

Строится график в координатах « $pH - \left(\frac{1}{2} \lg \frac{1}{C_M}\right)$ », 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:

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{(г)II}(H_2CO_3)},$$

где  $K_{H_2O}$  – константа диссоциации воды,

$K_{(г)II}(H_2CO_3)$  – 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 сравниваются с экспериментальными 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. Модуль «Электрохимия» в комплекте со стаканчиком (50 см<sup>3</sup>), датчиком температуры, стеклянным и серебряным электродами
2. Раствор соляной кислоты с известной концентрацией (0,1 М)
3. Дистиллированная вода
4. Раствор нитрата серебра AgNO<sub>3</sub> (0,01 М)
5. Пипетки на 10 см<sup>3</sup>
6. Лабораторная посуда

### **Обоснование**

Для определения среднего коэффициента активности электролита необходимо составить элемент, состоящий из электродов обратимых относительно катиона и аниона исследуемого электролита. 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,

$a_{\text{Cl}^-}$ ,  $a_{\text{H}^+}$  – 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,

$a_{\text{Cl}^-}$ ,  $a_{\text{H}^+}$  – активности ионов,

$f_{\pm}$  – коэффициент активности,

$E_{\text{ст}}^0$ ,  $E_{\text{хсэ}}^0$  – стандартные электродные потенциалы электродов,

$C_{\text{HCl}}$  – молярная концентрация соляной кислоты.

После преобразований получим:

$$E^0 = E - \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln C_{\text{HCl}}.$$

Для предельно разбавленного раствора:

$$\lim_{\substack{C \rightarrow 0 \\ f_{\pm} \rightarrow 1}} \left( E - \frac{2RT}{F} \ln C_{\text{HCl}} \right) = \lim_{\substack{C \rightarrow 0 \\ f_{\pm} \rightarrow 1}} \left( E^0 - \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm} \right) = E^0.$$

Обозначим  $E - \frac{2RT}{F} \ln C_{\text{HCl}} = y$ .

Согласно теории Дебая–Хюккеля для разбавленных растворов должна наблюдаться прямолинейная зависимость в координатах « $y$ – $c^{1/2}$ ». Экстраполируя зависимость до нулевой концентрации, можно определить значение стандартной ЭДС ( $E^0$ ) гальванического элемента что позволит рассчитать средний коэффициент активности раствора кислоты.

## Порядок выполнения работы

Для очистки можно обработать серебряный электрод концентрированным раствором аммиака. Тщательно вымытый стаканчик на 50 см<sup>3</sup> устанавливают в штатив модуля и помещают в него с помощью пипетки 20 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты. В стаканчик вносят несколько капель раствора нитрата серебра для создания раствора насыщенного относительно ионов серебра (необходимо для получения хлорсеребряного электрода, обратимого относительно хлорид-ионов). Далее в стаканчике устанавливают хлорсеребряный и стеклянный электроды и термодатчик.

После установления равновесия (3–5 минут) производят измерение ЭДС гальванического элемента и заносят полученное значение в таблицу 1. Производят разбавление раствора соляной кислоты в два раза. Для этого, отбирают пипеткой 10 см<sup>3</sup> раствора и помещают вместо него 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, производят измерение ЭДС гальванического элемента и заносят полученное значение в таблицу 1. Повторяют разбавление с последующим измерением ЭДС 2–3 раза.

Строят график в координатах « $y-c^{1/2}$ » и экстраполируя зависимость до нулевой концентрации определяют значение  $E^\circ$ . Вычисляют значения  $\ln f_{\pm}$  и  $f_{\pm}$  для различных концентраций раствора HCl и данные заносят в таблицу:

Таблица 1.

$c_{HCl}, M$	$E, V$	$y$	$\ln f_{\pm}$	$f_{\pm}$

Делают вывод по проведенной 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 pH растворов электролитов
3. Рассчитать активность ионов водорода в анализируемых растворах
4. Исходя из значений pH, рассчитать активность и коэффициент активности ионов водорода в растворах соляной и уксусной кислот
5. Определить, как изменяется значение коэффициента активности ионов водорода  $f_{H^+}$  с разбавлением раствора соляной и уксусной кислот
6. Рассчитать значение коэффициента активности ионов водорода  $f_{H^+}$  в растворах соляной кислоты различной концентрации по Предельному закону Дебая-Хюккеля (ПЗДХ) и сопоставить эти значения с экспериментальными

7. Рассчитать концентрацию ионов водорода в растворах уксусной кислоты  $CH_3COOH$  различной концентрации по уравнению  $C_{H^+} = \sqrt{K_{дис} \cdot C_{кисл}}$ .

8. Сопоставить концентрацию и активность ионов водорода в растворах уксусной кислоты  $CH_3COOH$  различной концентрации

### 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  $a$  значительно  $< 1$ .

Согласно теории Дебая-Хюккеля, сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциируют на ионы в растворах любой концентрации и для них степень диссоциации  $\alpha = 1$ . Поэтому концентрация ионов в растворах сильных электролитов равна аналитической (общей) концентрации электролита в растворе (моль/дм<sup>3</sup>). В растворах слабых электролитов концентрация ионов зависит от степени диссоциации электролита. Например, в 1М растворах одноосновных кислот сильного ( $HCl$ ) и слабого ( $CH_3COOH$ ) электролитов аналитическое титрование покажет одинаковое содержание кислотного водорода – 1 моль/дм<sup>3</sup>. Однако содержание ионов водорода в этих растворах сильно различается. В 1М растворе уксусной кислоты степень диссоциации при 25°C имеет следующую величину  $\alpha=0,0042$ , поэтому концентрация ионов водорода в этом растворе, согласно уравнению  $C_{ист} = C \cdot a$ , равна  $C_{H^+} = C_{кисл} \cdot \alpha = 0,0042$  моль/дм<sup>3</sup>.

Степень диссоциаций слабого бинарного электролита определяется исходя из закона разведения Оствальда. Для разбавленного раствора степень диссоциации  $\alpha \ll 1$  и закон разведения описывается уравнением:

$$K_{дис} = \alpha^2 \cdot C,$$

где  $K_{дис}$  – константа диссоциации кислоты,

$\alpha$  – степень диссоциации кислоты,

$C$  – молярная концентрация кислоты.

Следовательно

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}}.$$

Тогда при 25°C для 1М 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 согласно закону действия масс, имеем



Так как степень диссоциации мала, то концентрация молекул кислоты при равновесии  $C_{HA}$  фактически равна общей концентрации кислоты  $C_{\text{кисл}}$ . Из уравнения реакции диссоциации следует, что  $C_{H^+} = C_{A^-}$ , поэтому можно записать уравнение константы диссоциации в следующем виде:

$$K_{\text{дис}} = \frac{C_{H^+}^2}{C_{\text{кисл}}},$$

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:

$$\alpha_{H^+} = C_{\text{кисл}} \cdot \alpha.$$

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

$a_{H^+} \approx a_{Cl^-} \approx a_{\pm}$  и  $f_{H^+} \approx f_{Cl^-} \approx f_{\pm}$ , 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:

$$pH = -\lg a_{H^+}.$$

**Активность ионов водорода можно рассчитать через антилогарифм величины рН.** Величина  $a_{H^+}$ , представляющая активность ионов водорода, равна произведению концентрации ионов водорода на коэффициент активности, следовательно,

$$pH = -\lg(C_{H^+} \cdot f_{H^+}).$$

Исходя из активности ионов водорода, рассчитанную через рН, можно найти коэффициент активности:

$$a_{H^+} = C_{H^+} \cdot f_{H^+},$$

$$f_{H^+} = \frac{a_{H^+}}{C_{H^+}}.$$

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. 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 рН-индикаторных электродов могут быть использованы водородный, стеклянный, хингидронный. Определять рН лучше всего с помощью цепей без переноса.

Расчет коэффициента активности может быть произведен исходя из предельного закона Дебая – Хюккеля (ПЗДХ):

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I} = -0,512z_i^2 \sqrt{I},$$

где  $f_i$  – коэффициент активности иона, катиона или аниона;

$A$  – константа, зависящая от диэлектрической постоянной среды и абсолютной температуры; для водных растворов при 25°C она равна «+0,512»;

$z_i$  – заряд иона (берут без учета знака);  
 $I$  – ионная сила раствора.

Ионная сила раствора характеризует межйонное взаимодействие, это полусумма произведений концентраций всех ионов в растворе на квадрат их заряда:

$$I = 1/2 \sum C z_i^2 = 1/2 (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_i z_i^2),$$

где  $C$  – концентрация иона, моль/дм<sup>3</sup>.

$Z$  – заряд иона

Расчет ионной силы 0,01М растворов NaCl, CuSO<sub>4</sub> и Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:

$$I(\text{NaCl}) = 1/2 (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01,$$

$$I(\text{CuSO}_4) = 1/2 (0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,04,$$



$$I(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/2 (0,02 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot 2^2) = 0,15.$$

ПЗДХ применим только для разбавленных растворов электролитов с ионами низкой валентности. Из закона следует, что с уменьшением ионной силы раствора коэффициент активности увеличивается. Разбавление раствора вызывает уменьшение ионной силы и увеличение коэффициента активности ионов. Согласно ПЗДХ, коэффициенты активности ионов Na<sup>+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в 0,001 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25°C:

$$I(\text{Na}_2\text{SO}_4) = (0,002 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 2^2) = 0,003 = 0,3 \cdot 10^{-2}.$$

$$l_{gf_{\text{Na}^+}} = -0,51 \cdot 1^2 \sqrt{0,3 \cdot 10^{-2}} = -0,02793, \text{ откуда } f_{\text{Na}^+} = 0,9378$$

$$l_{gf_{\text{SO}_4^{2-}}} = -0,51 \cdot 2^2 \sqrt{0,3 \cdot 10^{-2}} = -0,1118, \text{ откуда } f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,7731;$$

### Порядок выполнения работы

Для определения аналитической концентрации используют растворы соляной и уксусной кислот следующих нормальностей: 0,1; 0,01; 0,001.

При аналитическом определении концентрации кислот в три пронумерованные конические колбы переносят исходный раствор по 5 см<sup>3</sup> 0,1н раствора соляной кислоты HCl или по 5 см<sup>3</sup> 0,1н раствора уксусной кислоты CH<sub>3</sub>COOH, добавляют 3 капли фенолфталеина и быстро титруют 0,05н 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 необходимо увеличить, объемы растворов кислот, необходимые для титрования, указаны

в таблице 1. Среднее значение **трех параллельных титрований** всех растворов соляной и уксусной кислот и значение рН заносят в таблицу 1.

Таблица 1 – Определение аналитической концентрации и активности ионов водорода в растворах соляной и уксусной кислот

Электролит	$HCl$	$CH_3COOH$	$HCl$	$CH_3COOH$	$HCl$	$CH_3COOH$
Приблизительная концентрация растворов кислот, н	0,1	0,1	0,0 1	0,01	0,00 1	0,001
Объемы растворов кислот, необходимые для титрования, мл	5	5	20	20	50	50
Объемы 0,05 н раствора $NaOH$ , пошедшие на титрование, $V$ мл (среднее значение)						
Аналитическая концентрация кислот $C$ , моль/л						
рН						
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
2. Рассчитать аналитическую концентрацию растворов кислот по уравнению:

$$C_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{кисл}} = C_{\text{щел}} \cdot V_{\text{щел}}$$

3. Указать, с помощью какого индикаторного электрода проводилось определение рН растворов кислот. Назвать электрод сравнения и записать электрохимическую схему гальванического элемента

4. Исходя из значений рН, рассчитать активность и коэффициент активности ионов водорода в растворах соляной и уксусной кислот.

5. Сделать вывод, как изменяется  $f_{H^+}$  с разбавлением раствора  $HCl$ .

6. Рассчитать  $f_{H^+}$  в растворах  $HCl$  по ПЗДХ и сопоставить эти значения с экспериментальными.

7. Рассчитать концентрацию ионов  $H^+$  в растворах  $CH_3COOH$  различной концентрации по уравнению  $C_{H^+} = \sqrt{K_{дис} \cdot C_{кисл}}$ .

8. Сопоставить концентрацию и активность ионов водорода в растворах  $CH_3COOH$ ; сделать вывод о величине коэффициента активности.

9. 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»

**Сорбция** – это явление поглощения одним веществом других веществ.

**Абсорбция** – процесс, при котором поглощенное вещество распространяется по всему объему поглотителя.

**Хемосорбция** – процесс, при котором поглощенное вещество химически взаимодействует с поглотителем.

**Адсорбция** – процесс, который происходит на поверхности раздела фаз и сопровождается концентрированием вещества на этой поверхности.

**Адсорбция** – процесс самопроизвольный, сопровождающийся уменьшением свободной поверхностной энергии за счет уменьшения поверхностного натяжения.

**Поверхностное натяжение** – свободная избыточная энергия  $E_S$  в поверхностном слое, отнесенная к  $1 \text{ см}^2$  поверхности раздела фаз:

$$E_S = \sigma \cdot S,$$

где  $E_S$  – свободная поверхностная энергия, эрг;

$\sigma$  – поверхностное натяжение, эрг/см<sup>2</sup>;

$S$  – поверхность раздела фаз, см<sup>2</sup>.

Поверхностное натяжение  $\sigma$  – это важнейшая константа, являющаяся следствием нескомпенсированности молекулярных сил на границе раздела фаз. Выражается в эрг/см<sup>2</sup>, дин/см, Дж/м<sup>2</sup> или н/м.

#### 1. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ

Адсорбционное уравнение Гиббса имеет следующий вид:

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

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

После определения величины предельной адсорбции  $\Gamma_\infty$  графическим способом можно рассчитать площадь, приходящуюся на 1 молекулу ПАВ в поверхностном слое  $S_0$  и толщину адсорбционного слоя  $l_\infty$  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:

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

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды;

$\sigma$  – поверхностное натяжение растворов кислот;

$c$  – концентрация, моль /дм<sup>3</sup>;

$a$  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<sup>-2</sup>. Плотность кислоты  $0,85$  г·см<sup>-3</sup>. Найти площадь поперечного сечения молекулы  $S$  и длину молекулы  $l$ .

### Решение:

Площадь, занимаемая одним молекул кислоты при образовании мономолекулярного слоя, есть величина, обратная  $\Gamma_\infty$ :

$$\frac{1}{\Gamma_\infty} = \frac{1}{7,465 \cdot 10^{-10}} = 1,340 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

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:

$$V = S \cdot l \cdot N_A,$$

$$\text{Отсюда } l = \frac{V}{S \cdot N_A} = \frac{335,0}{22,2 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 25 \cdot 10^{-16} \text{ см}.$$

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  $C_3H_7COOH$  с концентрацией  $C$  при температуре  $20^\circ C$  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  $20^\circ C$  равно  $\sigma_0 = 0,007275 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ . Найти поверхностное натяжение и величину адсорбции для  $0,01 M$  раствора кислоты. Рассчитать предельное значение адсорбции  $\Gamma_\infty$ .

### **Решение:**

По уравнению Шишковского находим значение  $\sigma$  для  $0,01$  молярного раствора кислоты:

$$\sigma = \sigma_0 - blg(1 + ac) = 0,007275 - 0,0298 \cdot \lg(1 + 19,84 \cdot 0,01) = 0,07041 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$$

Величину адсорбции  $\Gamma$  находим по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}.$$

Производная  $\frac{d\sigma}{dC}$  при  $C = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  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:**  $\Gamma_\infty = 5,31 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}$ .

**Цель работы:** определить поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей методом Ребиндера

**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 разрежение (рис. 1). Сосуд Ребиндера 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 разрежение, то при некотором давлении *p* из капилляра выскочит пузырек воздуха. Это происходит тогда, когда избыток внешнего давления оказывается достаточным для преодоления поверхностного натяжения жидкости.

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.

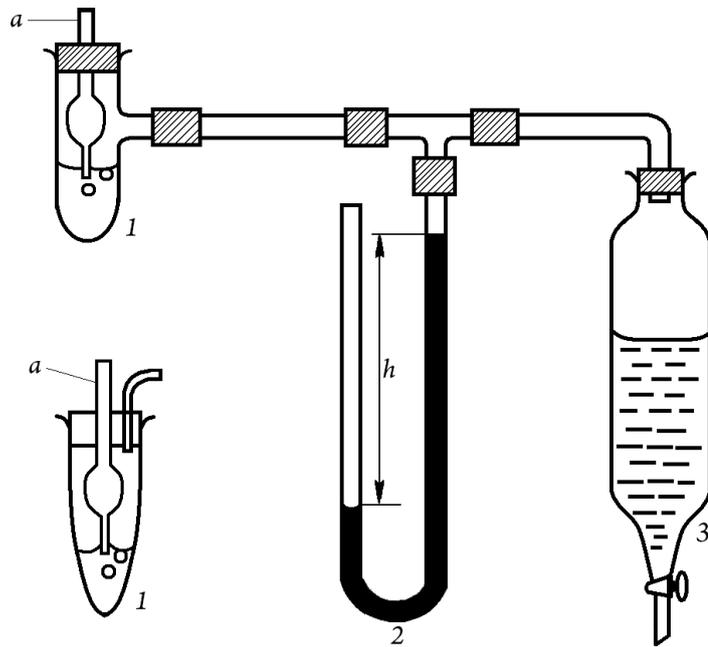


Рис.1 – Установка Ребиндера для определения поверхностного натяжения жидкостей по методу наибольшего давления газовых пузырьков:  
1 – сосуд Ребиндера; 2 – манометр; 3 – водяной аспиратор

Значение  $K$ , определяют, используя стандартную жидкость с известным поверхностным натяжением  $\sigma_0$ , для чего берут дистиллированную воду, тогда

$$K = \frac{\sigma_0}{p_0}.$$

Для двух жидкостей с поверхностным натяжением  $\sigma_0$  и  $\sigma$  при определении давления с одним и тем же капилляром имеем

$$K = \frac{\sigma_0}{p_0} \text{ и } K = \frac{\sigma}{p}.$$

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  $\sigma_0/h_0$  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

В сосуд Ребиндера наливают столько дистиллированной воды, чтобы в плотно закрытом резиновой пробкой сосуде капилляр только касался поверхности воды, слегка приподнимая ее (рис. 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 разрежение 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 разрежение 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*<sub>0</sub> 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  $\sigma_0$  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 емкость для отходов бензола, находящуюся в вытяжном шкафу.

При определении поверхностного натяжения, индивидуальных жидкостей сосуд Ребиндера и трубку *a* обязательно промывают и высушивают фильтровальной бумагой. 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 1

Таблица 1 – Определение поверхностного натяжения индивидуальных жидкостей и сопоставление полученных данных с табличными значениями

Вещество	$t^\circ$ опыта = ... $^\circ\text{C}$					
	Константа капилляра $K = \dots$					
	Разность уровней манометра $h$ , мм				$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>	
	1	2	3	среднее	опыт	таблица
Вода						
Этиловый спирт						
Бензол						
Глицерин						

2. Рассчитать поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей и сопоставить с табличными значениями

3. Сделать вывод по результатам эксперимента

### Определение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ» по изменению поверхностного натяжения растворов

**Цель работы:** определить адсорбцию раствора ПАВ различной концентрации 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  $l_\infty$  на границе раздела раствор-воздух.

#### Порядок выполнения работы

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 валерьяновой кислоты.

Из исходного раствора ПАВ готовят растворы различной концентрации посредством разбавления вдвое. Берут шесть сухих пронумерованных конических колб объемом 50–100 см<sup>3</sup>. В пять колб № 2–6 наливают пипеткой

по 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Переносят пипеткой по 10 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 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  $\sigma$  приготовленных растворов ПАВ начинают с наиболее разбавленного раствора и постепенно переходят к растворам большей концентрации. Перед измерением поверхностного натяжения  $\sigma$  сосуд Ребиндера и трубку ополаскивают исследуемым раствором, удаляя из капиллярного кончика оставшуюся жидкость прикосновением капилляра к фильтровальной бумаге.

На миллиметровой бумаге строят изотерму поверхностного натяжения  $\sigma = f(C)$ . 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. По графику рассчитывают 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  $G$ . К изотерме поверхностного натяжения (рис. 2) в разных точках, 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,  $G = \frac{bd}{ad}$ .

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 всех точек, которые соответствуют приготовленным концентрациям ПАВ. Данные заносятся в таблицу 1.

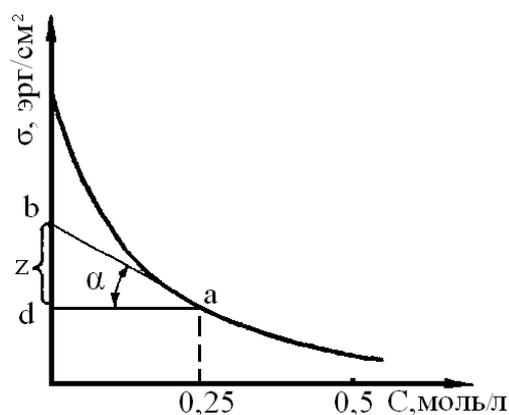


Рисунок 2 – Расчет адсорбции графическим методом по изотерме поверхностного натяжения

Зная величины адсорбции для изучаемого ПАВ, можно построить изотерму адсорбции  $\Gamma = f(C)$ , откладывая на оси ординат адсорбцию (моль/см<sup>2</sup>), на оси абсцисс – концентрацию (моль/л).

Изотерма адсорбции возрастает с увеличением ПАВ сначала резко, затем медленнее и приближается к некоторой прямой, параллельной оси абсцисс. Адсорбция не изменяется при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ, т.к. достигает своего максимального предела. Поэтому максимально возможную адсорбцию ПАВ можно определить графически.

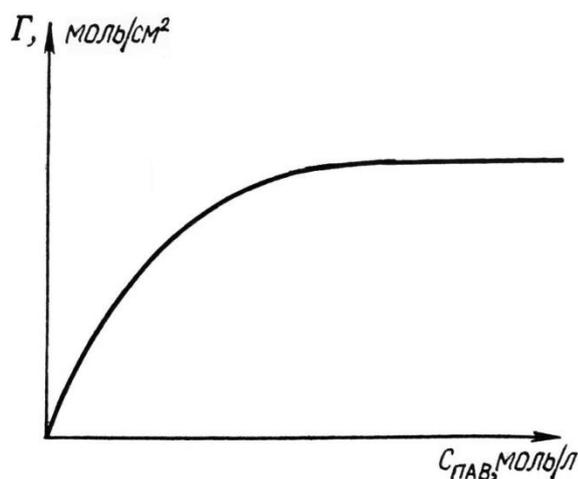


Рис. 3 Изотерма адсорбции Гиббса « $\Gamma-f(C_{\text{ПАВ}})$ »

#### Задания:

1. Заполнить таблицу 1, рассчитать по уравнению поверхностное натяжение  $\sigma$  водных растворов ПАВ, значения которых занести в таблицу.
2. Построить графики изотермы поверхностного натяжения  $\sigma = f(C)$ .
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  $\Gamma$  занести в таблицу 1.

Таблица 1 – 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				$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>	$z$ , эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma$ , моль/см <sup>2</sup>
		1	2	3	среднее			
1								
2								
3								
4								
5								
6								

4. Построить изотерму адсорбции  $\Gamma = f(C)$ , откладывая на оси ординат адсорбцию (моль/см<sup>2</sup>), на оси абсцисс – концентрацию (моль/л).

5. Зная максимальную адсорбцию ПАВ  $\Gamma_{\infty}$  рассчитать площадь  $S_0$ , которая приходится на одну молекулу ПАВ в поверхностном слое:

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

где  $N_A$  – число Авогадро.

в) рассчитать толщину адсорбционного слоя  $l_{\infty}$  по уравнению:

$$l_{\infty} = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{d},$$

где  $M$  – молекулярная масса

$d$  – плотность ПАВ.

г) сделать вывод об изменении поверхностного натяжения и величины адсорбции с увеличением концентрации ПАВ в растворе.

Сделать общий вывод по проделанной работе.

### Лабораторная работа № 9. Определение адсорбционной емкости активированного угля при очистке воды от органических примесей

**Цель:** определить свойства активированного угля при адсорбции красителей из водных растворов

#### Задачи

1. Определить зависимость оптической плотности раствора метиленового синего от концентрации красителя

2. Определить величину адсорбции красителя метиленового синего на активированном угле
3. Построить изотерму сорбции Фрейндлиха в координатах « $\ln A - \ln C$ »
4. Построить изотерму сорбции в координатах Ленгмюра « $1/A - C$ »
5. Определить механизм сорбции красителя на активированном угле

### Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Общая химия» в следующей комплектации: центральный контроллер, модуль «Фотоколориметр»
2. Раствор метиленового синего  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> (стандартный раствор №1),  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л (стандартный раствор № 2)
3. Порошок активированного угля
4. Дистиллированная вода
5. Мерные колбы 25 см<sup>3</sup> и 50 см<sup>3</sup>, конические колбы
6. Пипетки, градуированные емкостью 1 см<sup>3</sup>, 2 см<sup>3</sup> и 5 см<sup>3</sup>
7. Весы
7. Кювет 3 см

### Обоснование

Адсорбция – процесс концентрирования вещества на поверхности адсорбента. Наиболее распространенным адсорбентом, широко используемым в различных технологических процессах, является активированный уголь. Равновесие адсорбционных процессов, как правило, описывается изотермой адсорбции, показывающей зависимость количества адсорбированного вещества, отнесенного к массе адсорбента от равновесной концентрации адсорбата. Существуют различные типы изотерм адсорбции, но наиболее часто используются изотермы Ленгмюра:

$$A = \frac{K C}{1 - K C},$$

где  $K$  – константа адсорбции,

$C$  – равновесная концентрация адсорбата,

$A$  – количество адсорбированного вещества, моль/г.

Используется также изотерма Фрейндлиха:

$$A = K C^{\frac{1}{n}},$$

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 Фрейндлиха, 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:

$$A = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{m_{ад}} \cdot V_p,$$

где  $A$  – количество адсорбированного вещества,

$C_{исх}$  – исходная концентрация адсорбата в растворе,

$C_{кон}$  – равновесная (конечная) концентрация адсорбата в растворе,

$m_{ад}$  – масса адсорбента,

$V_p$  – объем раствора.

При определении типа изотермы сорбции проводится линеаризация измерений в координатах: для изотермы Фрейндлиха: « $\ln A - \ln C$ », для изотермы Ленгмюра: « $1/A - C$ ».

### ***Определение концентрации метиленового синего методом фотоколориметрии***

Метод основан на оценке взаимодействия растворенного вещества со светом определенной длины волны. Для проведения фотоколориметрического анализа необходимо проведение следующих операций:

1) Определение оптимальной длины волны. Для этого готовится стандартный раствор красителя и проводится измерение оптической плотности раствора в зависимости от длины волны проходящего света. Длина волны в данном случае представляет такую длину, 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 растворенного вещества с использованием длин волны, определенной в пункте 1. Для построения калибровочного графика готовятся стандартные растворы с различной концентрацией растворенного 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.

При оценке концентрации рабочих растворов необходимо провести первичную оценку. 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 выполнения работ**

Готовят серия растворов метиленового голубого с концентрацией  $0,8 \cdot 10^{-4}$  М;  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М;  $2,0 \cdot 10^{-4}$  М;  $4,0 \cdot 10^{-4}$  М;  $6,0 \cdot 10^{-4}$  М;  $8,0 \cdot 10^{-4}$  М;  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М. Для этого в семь мерных колб вместимостью  $50,0 \text{ см}^3$  вносится 0,4; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0;  $5,0 \text{ см}^3$  стандартного раствора метиленового голубого №1.

Готовят 7 навесок адсорбента по 0,1 г. Приготовленные навески помещают в конические колбы. В колбы наливается по  $20 \text{ см}^3$  раствора метилового синего с различной концентрацией. Процесс сорбции проводится в течение 24 часов. После сорбции проводят оценку равновесной концентрации адсорбата в растворе. Для этого раствор отфильтровывается, полученный фильтрат фотоколориметрически анализируется.

Для расчетов строят градуировочные графики. Готовятся пять эталонных растворов с содержанием метиленового синего  $2,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $4,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $6,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $8,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,2 \cdot 10^{-5}$ . Для этого в пять мерных колб  $25,0 \text{ см}^3$  вносится 0,5; 1,0; 2,0; 3,0;  $3,5 \text{ см}^3$  стандартного раствора метиленового синего № 2.

Растворы разбавляют дистиллированной водой до метки. В качестве **раствора сравнения** используется **дистиллированная вода**. Раствор сравнения помещается в кювету. Ручкой установки длин волн устанавливается длина волны  $\lambda = 660 \text{ нм}$  на модуле «Фотоколориметр». В кюветное отделение модуля «фотоколориметр» устанавливается кювета с раствором сравнения. Модуль «Фотоколориметр» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером. 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 подсоединенном модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Фотоколориметр». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путем 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 расчете оптической плотности. Остальные опции в столбце «**Исполнительные устройства**» должны быть отключены.

Затем стандартный раствор (начиная с наименьшей концентрации) помещается в кювету. Кювета устанавливается в кюветное отделение модуля «Фотоколориметр». **Длина волны и сила тока остается 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 секунд. 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 путем 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. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки с изображением 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 полученные значения интенсивности передаются на результирующий график путем нажатия кнопки «Все точки на рез. график». Далее оценивается значение оптической плотности как  $A = \lg(I_0/I)$ . Для этого в закладке «Результат» вводится формула для пересчета оси Y в правом нижнем углу (например,  $\log 10(5,0375/y)$ ) и нажимается кнопка «Расчет».

Для нахождения уравнения прямой, описывающей градуировочный график, нажимается кнопка с изображением графика. Далее производится расчет параметров уравнения прямой с помощью кнопки «Расчет».

Для определения концентрации метиленового синего в растворе после сорбции в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup> вводится аликвота анализируемого раствора (5 см<sup>3</sup>) и разбавляется водой до метки. Раствор фотометрируется в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика. Перед фотометрированием анализируемого раствора повторяется определение  $I_0$ , сила тока остается прежней. Затем рассчитывается значение оптической плотности исследуемого раствора по формуле  $A_x = \lg(I_0/I)$ . По значению  $A_x$  с помощью градуировочного графика находится соответствующее ему значение концентрации.

Затем строится изотерма сорбции  $A = f(C)$ , определяется максимальная ионообменная емкость по метиленовому синему  $A_{max}$ . Определяется тип

полученной изотермы по зависимости «lgA–lgC» и «1/A–C». Делается вывод о механизме сорбции.

## Лабораторная работа № 10. Получение и коагуляция золей гидроксида железа и берлинской лазури

### 1. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

### 2. Строение мицелл коллоидных растворов

#### 1. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

**Диффузия** - самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их теплового хаотического движения. Процесс диффузии необратим.

**Броуновское движение** проявляется в хаотическом и непрерывном движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя (дисперсионной среды), находящихся в состоянии интенсивного молекулярно-теплового движения.

Количественной мерой перемещения частицы при броуновском движении является величина *среднего смещения (или сдвига)* частицы  $\bar{\Delta}$  за некоторый промежуток времени  $\tau$ .

Эйнштейном и Смолуховским было показано, что среднее значение квадрата смещения частицы за время  $\tau$  равно:

$$\Delta^2 = 2 \cdot D \cdot \tau$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,

$\tau$  - время.

Коэффициент диффузии связан с размерами диффундирующих частиц уравнением:

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \eta \cdot r \cdot \pi \cdot N_A}$$

где  $\eta$  - вязкость среды,

$N_A$  – число Авогадро,

$r$  – радиус сферических частиц, размер которых много больше размера молекул растворителя,

$\pi$  – математическая величина, равная 3,14.

**Седиментацией** называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести.

Скорость оседания шарообразных частиц с радиусом  $r$  равна:

$$v = \frac{2g \cdot (\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9 \cdot \eta}$$

где  $g$  – ускорение свободного падения,  
 $\rho$  – плотность частиц,  
 $\rho_0$  – плотность среды,  
 $r$  – радиус частиц,  
 $\eta$  – вязкость среды.

*Электрокинетический потенциал* – разность потенциалов между подвижной (диффузной) и неподвижной (адсорбционной) частями двойного электрического слоя. Этот потенциал обозначается греческой буквой  $\zeta$  (дзетта) и потому называется дзетта-потенциалом ( $\zeta$ -потенциал).

$$\zeta = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta \cdot v}{E \cdot \varepsilon} = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta \cdot v}{E \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0},$$

где  $K$  – постоянная, зависящая от формы коллоидно-дисперсных частиц (для сферических частиц  $K=6$ , цилиндрических –  $K=4$ ),

$\eta$  – вязкость дисперсионной среды,

$E$  – градиент потенциала или напряженность поля,

$v$  – средняя скорость передвижения частиц под действием электрического поля,

$\pi$  – математическая величина, равная 3,14,

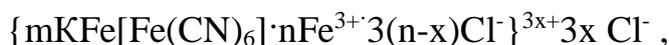
$\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

$\varepsilon_0$  – относительная диэлектрическая проницаемость вакуума,

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ .

## 2. Строение мицелл коллоидных растворов

Структурная единица дисперсной фазы золя называется *мицеллой*:



где  $m\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – агрегат,

$\text{Fe}^{3+}$  – потенциалопределяющие ионы (ПОИ),

$m\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{Fe}^{3+}$  – ядро,

$3(n-x)\text{Cl}^-$  – противоионы (ПРИ) адсорбционного слоя,

$3x \text{Cl}^-$  – противоионы (ПРИ) диффузного слоя.

К ядру мицеллы притягиваются ионы противоположного знака – *противоионы* (ионы  $\text{Cl}^-$ ). Часть этих ионов, составляющая *адсорбционный слой*, прочно удерживается у поверхности ядра за счет электростатических и адсорбционных сил. Ядро вместе с адсорбционным слоем составляет *коллоидную частицу*. Остальные противоионы связаны с ядром только электростатическими силами. Они образуют *диффузный слой*. Все вместе и являются мицеллой, а ядро и адсорбционный слой составляет коллоидную частицу.

### Пример 1.



### **Решение:**

Находим напряженность электрического поля:

$$E = \frac{U}{L} = \frac{200}{0,2} = 1000 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1},$$

где  $U$  – разность потенциалов между электродами,  
 $L$  – расстояние между электродами.

Электрокинетический потенциал рассчитываем по формуле:

$$\zeta = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta \cdot v}{D \cdot E} = \frac{\eta \cdot v}{E \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} = \frac{8,9 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{1000 \cdot 78,5 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12}} = 0,064 \text{ в},$$

Ответ:  $\zeta = 0,064 \text{ в}$ .

**Цель:** получить и изучить свойства некоторых золей

### **Задачи**

1. Получить золь гидроксида железа и золь берлинской лазури
2. Определить знак заряда золей гидроксида железа и берлинской лазури методом капиллярного анализа
3. Рассчитать порог коагуляции золей гидроксида железа и берлинской лазури под влиянием различных электролитов и сопоставить полученные данные с правилом Шульце-Гарди

### **Приборы и реактивы**

1. Хлорид железа (III)
2. Желтая кровяная соль  $K_4[Fe(CN)_6]$
3. Дистиллированная вода
4. Раствор электролитов-коагуляторов: 1,0 и 3,0 М  $KCl$ ; 0,005 М  $K_2SO_4$ ; 0,03 М  $CaCl_2$ ; 0,003 М  $AlCl_3$ ; 0,0005 М  $K_3[Fe(CN)_6]$
5. Электрическая плитка
6. Конические колбы
7. Пипетки 0,2 см<sup>3</sup>; 1,0 см<sup>3</sup>; 5,0 см<sup>3</sup>; 10 см<sup>3</sup>
8. Бюретки 50 см<sup>3</sup>

### **Порядок проведения работы**

#### **Получение золей**

##### *Получение золя гидроксида железа (III)*

В конической колбе объемом 250 см<sup>3</sup> на электрической плитке нагревают до кипения 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Не снимая колбы, плитку выключают и небольшой струей вливают в воду пипеткой 5 см<sup>3</sup> концентрированного раствора хлорида железа (50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 50 г  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ). Происходит гидролиз хлорного железа, в результате чего образуется коллоидный раствор гидрата окиси железа интенсивного красно-коричневого цвета, стабилизированный хлорным железом.

Полученный золь охлаждают под краном до комнатной температуры, затем фильтруют сквозь складчатый фильтр, увлажненный дистиллированной водой. Золь должен казаться совершенно прозрачным в проходящем свете и иметь характерную «красно-оранжевую» окраску.

#### *Получение золя берлинской лазури*

В коническую колбу объемом 250 см<sup>3</sup> наливают 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и добавляют микропипетками (емкостью 1 см<sup>3</sup> и 2 см<sup>3</sup>) 0,2 см<sup>3</sup> концентрированного раствора хлорида железа (III) и 2 см<sup>3</sup> насыщенного раствора желтой кровяной соли K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] при перемешивании. Добавление концентрированного раствора хлорного железа рекомендуется производить биологической пипеткой на 0,2 см<sup>3</sup>.

В результате реакции обмена образуется нерастворимая в воде берлинская лазурь Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>. К образовавшемуся гелю берлинской лазури добавляют 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, встряхивают и фильтруют золь через складчатый фильтр, смоченный дистиллированной водой. Золь должен быть совершенно прозрачным в проходящем свете и иметь интенсивно-синюю окраску. В данном случае золь берлинской лазури, для которого стабилизатором является желтая кровяная соль, образуется в результате пептизации геля.

#### **Определение знака заряда золь методом капиллярного анализа**

Иногда знак заряда коллоидных частиц можно определить, не прибегая к электрофорезу или электроосмосу, например, для окрашенных золь методом капиллярного анализа, используя зависимость адсорбируемости золя от знака заряда поверхности адсорбента. В качестве такой заряженной поверхности может быть использована поверхность капилляров фильтрованной бумаги. При погружении в воду фильтрованной бумаги целлюлозные стенки капилляров заряжаются **отрицательно**, а прилегающая к ним вода – **положительно**. За счет сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги.

Если в воде находятся заряженные коллоидные частицы, то передвижение их **вверх** возможно только тогда, когда они заряжены **отрицательно** и не притягиваются к стенкам капилляров. Если частицы заряжены **положительно**, то подъем **невозможен**, так как они будут оседать на стенках капилляров.

Окрашенные золи гидрата окиси железа и берлинской лазури наливают приблизительно по 5–10 см<sup>3</sup> в маленький стаканчик и опускают в них по узкой одинаковой полоске фильтровальной бумаги. Верхний конец полосок прикалывает кнопками к деревянной планке, закрепленной в лапке штатива. (Следить, чтобы полоска бумаги не касалась стенки и дна стакана!) Через 3–5 минут сопоставляют высоту поднятия воды и коллоидных частиц гидрата окиси железа и берлинской лазури. Делают заключение о заряде частиц этих золь.

#### **Определение порога коагуляции золь**

После определения знака заряда коллоидных частиц золей гидрата окиси железа и берлинской лазури делают вывод, какой ион электролита-коагулятора должен оказывать коагулирующее действие на золь.

Чтобы определить пороги коагуляции золь гидрата окиси железа, готовят растворы электролитов с убывающей концентрацией. Для этого берут три ряда пробирок по шесть штук. Пробирки, применяемые в данной работе, должны быть из бесцветного стекла и одинакового диаметра. В определенную пробирку каждого ряда наливают из бюретки заданный объем дистиллированной воды и растворы электролитов в соответствии с таблицами 1 и 2. Заполнение пробирок золем производится из бюретки, Содержимое пробирок перемешивают встряхиванием и оставляют на 30 минут для прохождения явной коагуляции. Одну пробирку с золем и водой оставляют для контроля (5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 5 см<sup>3</sup> золя).

Коагуляцию отмечают, сопоставляя контрольную и исследуемую пробирки, для чего их ставят на лист белой бумаги и наблюдают помутнение золя сверху через всю толщину раствора или наблюдают образование укрупненных агрегатов в проходящем свете при сопоставлении контрольной и исследуемой пробирок. В таблицах 1 и 2 отмечают коагуляцию знаком плюс, отсутствие коагуляции – знаком минус.

Порог коагуляции выражается в миллимолях (ммоль) на литр золя. Суммарный объем растворов в каждой пробирке 10 см<sup>3</sup>, следовательно, концентрация золя во всех пробирках одинаковая. Если  $C$  – молярная концентрация раствора электролита,  $V$  – минимальное число миллилитров этого электролита, достаточное для коагуляции 10 см<sup>3</sup> золя, то произведение  $CV$  дает число миллимолей электролита, добавленного к 10 см<sup>3</sup> золя. Для пересчета на 1 дм<sup>3</sup> золя  $CV$  надо умножить на 100, тогда порог коагуляции равен:

$$\gamma = C \cdot V \cdot 100 \text{ ммоль/ дм}^3.$$

#### **Задания:**

1. Заполнить таблицы 1 и 2, указать, каким методом получают золи гидроксида окиси железа и берлинской лазури. Привести соответствующие уравнения реакций.

2. Как определяется знак заряда коллоидных частиц, что лежит в основе этого метода? Записать наблюдения и сделать вывод о знаке заряда коллоидных частиц гидроксида железа и берлинской лазури.

3. Сделать вывод, какие ионы электролита-коагулятора должны оказать коагулирующее действие на золи гидроксида железа и берлинской лазури.

4. Написать формулы мицелл полученных золей и рассмотреть их строение. Указать, какой электролит является стабилизатором золей гидроксида железа и берлинской лазури.

5. Рассчитать пороги коагуляции золей для каждого электролита-коагулятора.

6. Найти соотношение порогов коагуляции для одно-, двух- и трехзарядных ионов электролитов и сопоставить полученные данные с правилом значности Шульце-Гарди.

Таблица 1 – Коагуляция золя гидроксида железа под влиянием электролитов

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции $\gamma$ , ммоль/л	Номер пробирки						
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6	
1	3,0 М $KCl$									
2	0,005 М $K_2SO_4$									
3	0,0005 М $K_3[Fe(CN)_6]$									
Объем, см <sup>3</sup>	Дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5	
	Раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5	
	Золя гидроксида железа			5	5	5	5	5	5	

Таблица 2 – Коагуляция золя берлинской лазури под влиянием электролитов

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции $\gamma$ , ммоль/л	Номер пробирки						
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6	
1	1,0 М $KCl$									
2	0,03 М $CaCl_2$									
3	0,003 М $AlCl_3$									
Объем, см <sup>3</sup>	Дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5	
	Раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5	
	Золя берлинской лазури			5	5	5	5	5	5	

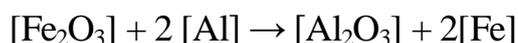
## 2.2 Задания к лабораторным работам

### 2.2.1 Задания к лабораторной работе № 1 «Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена» и лабораторной работе № 2 «Определение тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций»

#### Вопросы и задачи

1. Дайте определение понятия «термодинамическая система». Назовите типы термодинамических систем.
2. Назовите основные виды термодинамических процессов.
3. Дайте определение функции состояния. Являются ли внутренняя энергия, теплота и работа функциями состояния?
4. Какие формулировки первого закона термодинамики вам известны?
5. Напишите уравнение первого закона термодинамики и укажите, какие величины, входящие в это уравнение, зависят от пути проведения процесса.
6. Будет ли изменяться внутренняя энергия идеального газа при  $T = \text{const}$ , если этот газ подвергнуть изотермическому сжатию или расширению?
7. В изолированной термодинамической системе протекает реакция сгорания водорода с образованием жидкой воды. Изменяется ли внутренняя энергия и энтальпия данной системы?
8. Объясните, почему внутренняя энергия изолированной термодинамической системы величина постоянная?
9. Какое практическое значение имеет первый закон термодинамики в физической химии?
10. Какие уравнения реакций называются термохимическими?
11. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
12. Дайте определение понятия «стандартное состояние вещества».
13. Какие величины называются теплотами образования и сгорания веществ?

14. Вычислить при  $25^\circ\text{C}$   $\Delta H$  реакции



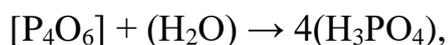
исходя из теплот образования и сгорания. Сопоставить, сделать вывод.

15. Окислительный пиролиз метана протекает по уравнению:



Вычислить стандартную теплоту этой реакции (в газовой фазе) по табличным данным.

16. Найти при стандартных условиях  $\Delta H$  реакции



исходя из  $\Delta H_{298}^\circ$  образования соединений. Процесс экзо- или эндотермичен?

17. Докажите, что закон Гесса – частный случай первого закона термодинамики.

18. Как рассчитывается тепловой эффект химических реакций по теплотам образования и сгорания при стандартных условиях?

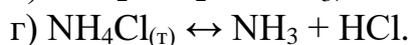
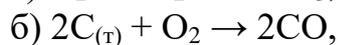
19. Какова взаимосвязь между  $Q_v$  и  $Q_p$  для химических реакций, протекающих в газовой фазе?

20. Приведите уравнение Кирхгофа в интегральной форме и поясните, для каких практических целей оно используется.

21. При каких условиях тепловой эффект реакции не зависит от температуры?

22. Какой физический смысл величины  $\Delta H_o$  в выражении  $\Delta H = \Delta H_o + \int \Delta C_p dT$ ?

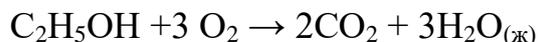
23. Найти разность между  $Q_p$  и  $Q_v$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  для следующих химических реакций:



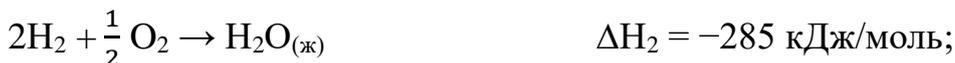
24. Тепловой эффект реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  при постоянном давлении  $Q_p = 46,26$  кДж/моль при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Определить  $Q_v$  для этой же реакции при стандартной температуре.

25. Тепловой эффект сгорания нафталина до диоксида углерода и воды (в жидком состоянии) при постоянном объеме и  $18^\circ\text{C}$  равен 5162 кДж/моль. Определить тепловой эффект сгорания нафталина при постоянном давлении и той же температуре.

26. Определить тепловой эффект химической реакции:



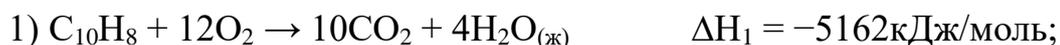
исходя из следующих термохимических данных:



27. Определить теплоту образования нафталина



при постоянном давлении и температуре  $18^\circ\text{C}$ , если известны теплоты следующих химических реакций:





28. Какие формулировки второго закона термодинамики вам известны.

29. Что обозначает постулат «вечный двигатель второго рода» невозможен?

30. Сформулируйте второй постулат Клаузиуса. Поясните физический смысл теплоемкости и энтропии.

31. Рассмотрите принцип расчета изменения энтропии  $\Delta S$  в различных равновесных процессах.

32. Как рассчитать изменение энтропии  $\Delta S$  фазовых превращений веществ, процессов изотермического сжатия – расширения идеального газа, процессов смешения идеальных газов?

33. Как изменяется энтропия вещества при его нагревании и охлаждении?

34. Рассмотрите объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы.

35. В чем состоит сущность тепловой теоремы Нернста и постулата Планка?

36. В каких случаях постулат Планка справедлив и на какие системы он не распространяется?

37. Каким образом можно рассчитать величину абсолютной энтропии  $S$  веществ?

38. Каким образом рассчитывается изменение энтропии  $\Delta S$  химической реакции при стандартных условиях и для каких целей используется это значение?

39. В чем состоит статистический характер второго закона термодинамики?

40. Поясните статистический смысл энтропии и ее связь с термодинамической вероятностью.

### **2.2.2 Задания к лабораторной работе № 3 «Исследование кинетики взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой»**

#### **Вопросы и задачи**

1. Рассмотрите кинетические уравнения реакций первого, второго, третьего и нулевого порядков.

2. Какую размерность имеют константы скорости реакций различных порядков?

3. Зависят ли константы скорости реакции первого, второго и третьего порядков от концентрации реагирующих веществ, от времени, температуры?

4. Что называется периодом полураспада и как он зависит от начальной концентрации реагирующих веществ для реакций различных порядков?

5. Какие способы определения порядка реакции вам известны и на чем они основаны?

6. Период полураспада радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$  – 5730 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание  $^{14}\text{C}$  в котором составляет 72% от нормального. Каков возраст дерева?

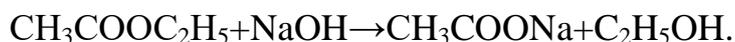
7. Реакция второго порядка  $A + B \rightarrow D + C$  проводится в растворе с начальными концентрациями  $A$  и  $B$  0,060 и 0,080 моль/дм<sup>3</sup>, соответственно. Через 60 мин концентрация вещества  $A$  уменьшилась до 0,025 моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте константу скорости и периоды полупревращения (образования или распада) веществ  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ .

8. Поясните принцип определения порядка химических реакций графическим способом.

9. Какие численные значения может иметь порядок химических реакций, с чем связаны целочисленные и дробные значения порядка реакции?

10. Для некоторой реакции первого порядка период полураспада равен 1000 сек. Вычислить время, необходимое для разложения первоначального количества вещества на 90 % и для завершения реакции на 99 %.

11. Константа скорости реакции равна 5,4 л/моль·мин при  $T = 298\text{K}$ .



Сколько % эфира прореагирует за 10 мин, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,02 моль/дм<sup>3</sup>?

12. Константа скорости реакции инверсии тростникового сахара равна  $5,3 \cdot 10^{-5}$ . Определить период полураспада и время (в мин), в течение которого прореагирует 90 % сахара.

13. Константа скорости некоторой реакции второго порядка равна 0,1095 дм<sup>3</sup>/моль·с. Определить время, необходимое для уменьшения начальной концентрации вещества, равной 0,0835 моль/дм<sup>3</sup> наполовину.

14. Разложение  $\text{N}_2\text{O}_5$  является реакцией первого порядка, константа скорости которой равна 0,002 мин<sup>-1</sup> при  $T = 300\text{K}$ . Определить сколько % оксида азота (V) разложится за 2 часа.

**2.2.3 Задания к лабораторной работе № 4 «Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста», лабораторной работе № 5 «Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии», лабораторной работе № 6 «Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом», 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 0,01М 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  $\gamma_{\pm}$  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  $\alpha$  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  $\text{Cu}^{2+}$  в растворах равны 1 моль/дм<sup>3</sup> и 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Коэффициенты активности в растворах этих концентраций соответственно равны 0,05 и 0,16.

31. Определить активность  $\text{BaCl}_2$  в 0,1М растворе, если  $\gamma_{\pm}=0,501$ .

Кислотность раствора (рН) равна 5,2. Вычислить активность ионов  $\text{H}^+$  в растворе в моль/дм<sup>3</sup>. Чему равна активность гидроксид – ионов?

32. Рассмотреть методы определения рН.

33. Определить степень и константу электролитической диссоциации 0,05н раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , удельная электропроводность которого при 18°C равна  $3,25 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

34. Рассмотреть физический смысл эквивалентной электропроводности. Вычислить эквивалентную электропроводность 0,125М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , удельная электропроводность которого при 18°C равна  $0,00054 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Чему равна степень диссоциации? Предельные подвижности ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  найти в справочнике. Вычислить константу диссоциации.

35. Удельная электропроводность 0,05н раствора уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  равна  $3,24 \cdot 10^{-4}$ , 0,0001н раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  –  $7,75 \cdot 10^{-6}$ . Подвижности ионов водорода и натрия соответственно равны 314,9 и 43,5. Определить константу диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , считая соль полностью диссоциированной.

35. Константа диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$  равна  $1,79 \cdot 10^{-5}$ . Определить концентрацию  $\text{NH}_4\text{OH}$ , при которой степень диссоциации будет равна 0,01 и эквивалентную электропроводность раствора, если подвижности ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$  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  $\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$ . Вычислить эквивалентную электропроводность, степень диссоциации и константу диссоциации  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ .

37. При 25°C удельная электропроводность раствора этиламина  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  при разведении 16 дм<sup>3</sup> равна  $1,321 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , 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  $\text{NH}_4\text{OH}$  равна  $1,79\cdot 10^{-5}$ . Определить концентрацию  $\text{NH}_4\text{OH}$ , при которой степень диссоциации будет равна 0,01 и эквивалентную электропроводимость раствора, если подвижности ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$  соответственно равна 73,7 и 200.

#### **2.2.4 Задания к лабораторной работе № 8 «Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ» и лабораторной работе № 9 «Определение адсорбционной емкости активированного угля при очистке воды от органических примесей»**

##### **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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в растворе равна  $15,5 \text{ ммоль/дм}^3$ , а константы уравнения Фрейндлиха равна  $K = 0,95$  и  $1/n = 0,22$ .

19. При адсорбции уксусной кислоты почвой равновесная концентрация равнялась  $3,5 \text{ моль/л}$ , константы уравнения Фрейндлиха  $K$  и  $1/n$  равны  $9,5$  и  $0,22$ . Рассчитать адсорбированное количество уксусной кислоты в  $\text{ммоль/100 г}$  почвы.

20. При адсорбции  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на угле получены следующие данные:

Равновесная концентрация, моль/ $\text{дм}^3$	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  $25^\circ\text{C}$  выражается следующим образом:

Концентрация, моль/ $\text{дм}^3$	Поверхностное натяжение, $\text{Г}$ , эрг/ $\text{см}^2$
0	72,0
0,015	61,7
0,030	55,3
0,060	46,6
0,120	38,0

Определить адсорбцию ПАВ при  $C_{\text{спирта}} = 0,060 \text{ моль/дм}^3$ .

## 2.2.5 Задания к лабораторной работе № 10 «Получение и коагуляция золь гидроксидов железа и берлинской лазури»

### Вопросы и задачи

1. Назовите основные методы получения коллоидных систем.
2. Поясните сущность дисперсионных и конденсационных методов получения коллоидных растворов, приведите примеры.
3. В чем заключается сущность электрохимических явлений? Рассмотрите явление электрофореза и электроосмоса.
4. Объясните, какова природа эффектов Дорна и Квинке. Как они возникают?
5. Назовите главную причину наличия электрокинетических явлений у дисперсных систем.

6. Изложите краткие сведения о современной теории строения двойного электрического слоя.

7. Дайте определение понятия «электрокинетический потенциал».

8. Каким образом можно рассчитать значение  $\zeta$ -потенциала и от каких факторов он зависит?

9. Изложите основы теории мицеллярного строения коллоидных частиц.

10. Рассмотрите схемы строения мицелл золя  $\text{AgI}$ , когда стабилизаторами золя являются  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KI}$  и в изоэлектрическом состоянии.

11. Приведите примеры схем строения мицелл золь гидроксид железа (III) и берлинской лазури в присутствии различных стабилизаторов, назовите их составные части.

12. Что следует понимать под седиментационной (кинетической) устойчивостью дисперсных систем?

13. Какими факторами обусловлена агрегативная устойчивость коллоидных растворов?

14. Введите краткие понятия о современной теории устойчивости и коагуляции коллоидных растворов.

15. Написать формулы мицелл золь, получаемых в результате реакции:  $\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ ; если стабилизаторами являются: а)  $\text{AlCl}_3$ , б)  $\text{NaOH}$ .

16. Пороги коагуляции для положительно заряженного золя равны:  $C_{\text{KCl}} = 180 \text{ ммоль/л}$ ,  $C_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 3 \text{ ммоль/л}$ ,  $C_{\text{CaCl}_2} = 175 \text{ ммоль/л}$ ,  $C_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,25 \text{ ммоль/л}$ . Рассчитайте, подтверждается ли правило Шульце-Гарди.

17. Рассчитать электрокинетический потенциал гидрозоль, если скорость электрофореза равна  $14,72 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$ , градиент падения внешнего поля  $3,19 \text{ в/см}$ , диэлектрическая постоянная 81, вязкость воды  $0,01 \text{ пуаз}$ .

### 3 Контроль знаний

#### 3.1 Перечень вопросов к зачету

1. Основные понятия и определения химической термодинамики
2. Формулировки, математическое выражение первого закона. Какое практическое значение имеет первый закон термодинамики в физической химии?
3. Тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов, их взаимосвязь
4. Термохимия, закон Гесса и его сущность.
5. Стандартное состояние вещества и стандартные тепловые эффекты
6. Понятие об энтальпии, ее связь с внутренней энергией и работой
7. Следствия из закона Гесса, их роль в термохимических расчетах.
8. Зависимость тепловых эффектов реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа.
9. Второй закон термодинамики, формулировки, математическое выражение
10. Понятие об энтропии, определение возможности протекания и направления термодинамических процессов.
11. Энтропия как критерий направленности и равновесия процессов в изолированных системах
12. Расчет изменения энтропии в различных равновесных процессах.
13. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы.
14. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка.
15. Свободная энергия Гельмгольца, ее связь с внутренней энергией, энтропией и энтальпией. Использование энергии Гельмгольца как критерия самопроизвольности протекания реакций.
16. Энергия Гиббса, ее связь с внутренней энергией, энтропией и энтальпией
17. Использование энергии Гиббса как критерия самопроизвольности протекания реакций.
18. Кинетические уравнения реакций первого, второго, третьего и нулевого порядков.
19. Размерность константы скорости реакций различных порядков?
20. Зависимость константы скорости реакции первого, второго и третьего порядков от концентрации реагирующих веществ, от времени, температуры
21. Период полураспада и его зависимость от начальной концентрации реагирующих веществ для реакций различных порядков?
22. Способы определения порядка реакции, на чем они основаны?
23. Причины возникновения скачка потенциала на границе «электрод–вода» и «электрод–раствор соли».
24. Строение двойного электрического слоя (ДЭС). Чем обусловлено его возникновение?

25. Понятие об электропроводности растворов.
26. Удельная, эквивалентная электропроводность, их зависимость от концентрации.
27. Подвижность ионов, закон Кольрауша.
28. Механизм влияния ионов атмосферы на электропроводность растворов, закон квадратного корня Кольрауша.
29. Стандартный водородный электрод, его строение и характеристика.
30. Стандартные электродные потенциалы, их характеристика и измерение.
31. Вывод уравнения для расчета ЭДС гальванического элемента.
32. Применение уравнения Нернста.
33. Электроды первого и второго рода.
34. Газовые электроды, редокси-электроды.
35. Стекланный электрод, строение и функции.
36. Электроды сравнения, электрометрическое измерение рН среды.
37. Классификация и характеристика электрохимических цепей.
38. Классификация дисперсных систем по различным принципам?
39. Поверхностные явления, происходящие на границе раздела фаз «жидкость – газ»?
40. Сущность поверхностного натяжения жидкостей.
41. Какими методами может быть измерена величина поверхностного натяжения?
42. Охарактеризовать диффузию и броуновское движение коллоидных частиц.
43. Уравнение Энштейна-Смолуховского.
44. Скорость и константа седиментации коллоидных частиц.
45. Закон Лапласа-Перрена.
46. Электрокинетических явлений у дисперсных систем.
47. Явление «электрофорез» и «электроосмос».
48. Природа эффектов Дорна и Квинке.
49. Краткие сведения о современной теории строения двойного электрического слоя в коллоидных системах.
50. Электрокинетический потенциал, факторы влияющие на потенциал
51. Важнейшие виды сорбционных процессов.
52. Лиофильные и лиофобные коллоидные системы.
53. Схемы строения золь различных веществ.
54. Основные методы получения коллоидных систем.
55. Сущность дисперсионных и конденсационных методов получения коллоидных растворов.
56. Коагуляция золь, правило Шульце-Гарди.
57. Агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсных систем.
58. Поверхностно активные (ПАВ) и инактивные вещества, уравнение Гиббса, анализ, применение.
59. Правило Траубе-Дюкло, применение.
60. Уравнение Шишковского, применение.

61. Адсорбция на твердых поверхностях, физическая и химическая адсорбция, их особенности.

62. Теория молекулярной адсорбции, уравнение Ленгмюра, анализ, применение.

63. Уравнение Фрейндлиха, применение.

### 3.2 Образец тестовых заданий по дисциплине

1. Укажите экстенсивный параметр термодинамической системы:

- 1) температура
- 2) концентрация
- 3) объем
- 4) давление
- 5) масса

2. Термодинамическая функция называется функцией состояния, если ее изменение

- 1) определяется только начальным состоянием
- 2) определяется только начальным и конечным состояниями
- 3) зависит от пути процесса
- 4) определяется только конечным состоянием
- 5) зависит от числа стадий протекания процесса

3. Теплота образования какого из приведённых веществ в стандартных условиях равна нулю?

- 1)  $\text{CO}_2$
- 2)  $\text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{HCl}$
- 4)  $\text{CuSO}_4$
- 5)  $\text{H}_2$

4. Выберите правильное математическое выражение для расчета энергии Гиббса:

- 1)  $G = HS - T$
- 2)  $G = HT + S$
- 3)  $G = H + TS$
- 4)  $G = HS + T$
- 5)  $G = H - TS$

5. Укажите критерий самопроизвольного протекания процесса при изобарно-изотермических условиях:

- 1)  $\Delta A < 0$
- 2)  $\Delta A = 0$
- 3)  $\Delta G = 0$
- 4)  $\Delta G < 0$
- 5)  $\Delta S > 0$

6. Какая из реакций с указанными энергиями активации (кДж/моль) протекает с меньшей скоростью:

- 1) 70
- 2) 100

- 3) 40
- 4) 50
- 5) 65

7. Постулат планка гласит

- 1) теплотой растворения называют: тепловой эффект растворения 1 моль вещества
- 2) термодинамической вероятностью называют: число микросостояний системы
- 3) энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю ( $S=0$ )
- 4) такого постулата не существует
- 5) энтропия самопроизвольного процесса увеличивается

8. На что расходуется теплота, подведенная к термодинамической системе?

- 1) на изменение внутренней энергии системы,
- 2) на совершение работы против действия внешних сил,
- 3) на совершение работы и изменение внутренней энергии системы.
- 4) на работу расширения
- 5) на изменение энтальпии системы

9. Выберите верное утверждение: молекулярность химической реакции – это

- 1) то же, что и порядок реакции
- 2) сумма стехиометрических коэффициентов
- 3) сумма показателей степеней в кинетическом уравнении
- 4) число частиц, принимающих участие в элементарном акте
- 5) величина, равная константе скорости

10. Для реакции второго порядка константа скорости реакции имеет размерность

- 1)  $\text{дм}^3/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$
- 2)  $\text{дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
- 3)  $1/\text{с}$
- 4)  $\text{моль}/\text{дм}^3 \cdot \text{с}$
- 5)  $\text{моль}/\text{дм} \cdot \text{с}$

11. Электроды 2-го рода - это:

- 1) электроды сравнения,
- 2) индикаторные электроды
- 3) металлы, опущенные в раствор своих солей
- 4) неметаллы, опущенные в раствор своих солей
- 5) нет правильного ответа

12. В каком направлении возможно протекание обратимой химической реакции, если работа процесса отрицательна, а изменение энергии Гиббса положительно?

- 1) в обратном
- 2) в прямом
- 3) реакция невозможна
- 4) реакция находится в состоянии равновесия
- 5) нет правильного ответа

13. При потенциометрическом определении pH в качестве индикаторного используют

- 1) хлорсеребряный электрод
- 2) платиновый микродисковый электрод
- 3) стеклянный электрод
- 4) каломельный электрод
- 5) элемент вольта

14. В проводниках второго рода носителями электричества являются

- 1) ионы
- 2) молекулы
- 3) электроны
- 4) радикалы
- 5) коллоидные частицы

15. Химический гальванический элемент с двумя электродами первого рода

- 1)  $Zn|ZnCl_2(p-p)||CuCl_2(p-p)|Cu$
- 2)  $Zn|ZnCl_2(p-p)||ZnCl_2(p-p)|Zn$
- 3)  $Ag|Zn|ZnCl_2(p-p)||KCl(p-p)|AgCl(т)|Ag$
- 4)  $Ag|AgCl(т~|KCl(p-p)||KCl(p-p)|AgCl(т)|Ag$
- 5)  $Pt|Ag|AgCl(т~|KCl(p-p)|Cl_2, Pt$

16. Эквивалентная электропроводность водного раствора электролита максимальна

- 1) в его насыщенном растворе
- 2) в его пересыщенном растворе
- 3) при бесконечном разведении
- 4) в его разбавленном растворе
- 5) в его концентрированном растворе

17. Осмотическим давлением называют

- 1) избыточное гидростатическое давление между стенками мембран
- 2) изменение концентрации растворенного вещества между стенками мембран

- 3) неодинаковую концентрацию растворителя между стенками мембран
- 4) большую площадь поверхности мембраны
- 5) проникновение частиц через полупроницаемую мембрану

18. С увеличением концентрации ПАВ поверхностное натяжение растворов

- 1) не изменяется
- 2) растет
- 3) уменьшается
- 4) равномерно распределяется по всему объему
- 5) изменяется немонотонно

19. Изотерма мономолекулярной адсорбции описывается

- 1) теорией Ленгмюра
- 2) мембранным равновесием Доннана
- 3) уравнением Гиббса
- 4) уравнением Гендерсона-Гассельбаха
- 5) уравнением Гиббса-Гельмгольца

20. Правило Траубе-Дюкло справедливо ...

- 1) в объеме больших концентраций ПАВ
- 2) при любых концентрациях ПАВ
- 3) в области малых концентраций ПАВ
- 4) в области средних концентраций ПАВ
- 5) правило не зависит от концентраций

### **3.3 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**

Ректор  
ГГУ имени Ф. Скорины

\_\_\_\_\_ С.А. Хахомов  
(подпись)

\_\_\_\_\_ (дата утверждения)  
Регистрационный № УД- \_\_\_\_\_ /уч.

Модуль «Химия»

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Учебная программа учреждения образования по учебной дисциплине  
для специальности  
6-05-0511-01 «Биология»

2024 г.

Учебная программа составлена на основе образовательного стандарта ОСВО 6-05-0511-01-2023 и учебного плана учреждения образования ГГУ имени Ф. Скорины по специальности 6-05-0511-01 «Биология» от 17.02.2023 г., регистрационные номера G 6 -0511-01-23/уп и G 6 -0511-01-23/3Ф

### **СОСТАВИТЕЛИ:**

Макаренко Т.В. – доцент кафедры химии ГГУ имени Ф. Скорины, к.б.н.

Хаданович А.В. – доцент кафедры химии ГГУ имени Ф. Скорины, к.х.н.

### **РЕЦЕНЗЕНТЫ:**

Неверов А.С. – заведующий кафедрой «Общетехнические и специальные дисциплины» УО «Белорусский государственный университет транспорта», д.т.н., профессор

Дроздов Д.Н. – доцент кафедры биологии ГГУ имени Ф. Скорины, к.б.н

### **РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:**

Кафедрой химии ГГУ имени Ф. Скорины  
протокол № 10 от 06.05.2024 г.

Научно-методическим советом ГГУ имени Ф. Скорины  
протокол № 10 от 28.05.2024

## **ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА**

### ***1.1. Актуальность изучения дисциплины***

Актуальность и необходимость изучения дисциплины «Аналитическая и физическая химия» модуля государственного компонента «Химия» обусловлена созданием фундамента для понимания сложных превращений органических и неорганических веществ в живых организмах. Важная роль в исследовании современных проблем в области химии и биологии принадлежит аналитической и физической химии. Эти фундаментальные научные дисциплины представлена в учебных программах всех ведущих вузов мира. В данном курсе должны быть усвоены общие законы химической науки, смысл основных физических законов, применяемых в химических расчетах, закрепление академических и социально-личностных компетенций. Курс «Аналитическая и физическая химия» раскрывает физический смысл химических процессов, рассматривает химические явления с точки зрения физических законов, учит исследователей видеть области применения физических законов для объяснения протекания химических реакций, дает возможность четко понимать принципиальные возможности предсказания протекания химических процессов в определенном направлении и выбора оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход процесса. Дисциплина предполагает ознакомление с основными достижениями современной химии и перспективами их использования в решении различных проблем, в частности, при изучении биологических объектов; 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 «Аналитическая и физическая химия» предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов. Ее изучение должно создать фундамент для понимания сложных превращений органических и неорганических веществ в живых организмах. Поэтому в данном курсе должны быть усвоены общие законы химической науки, создано представление об основных классах органических неорганических соединений и их химических свойствах.

### ***1.2. Цели и задачи учебной дисциплины***

Целью преподавания дисциплины «Аналитической и физической химии» является изучение основных законов и методов аналитической химии, детальное рассмотрение наиболее важных теоретических положений, знакомство с химическими, физико-химическими, физическими методами анализа объектов окружающей среды, применение этих методов в практической деятельности специалистов биологического профиля, при

решении экологических проблем, проработка приёмов вычислений по изучаемым методам анализа, ознакомление с внутренней логикой химической науки о строении вещества и природы химической связи, а также закономерностях протекания различных химических процессов;

Основными задачами дисциплины являются:

- анализ взаимодействия различных веществ с окружающей средой их физическое и фармакологическое действие, биологическая роль;
- изучение основ химической термодинамики, термохимии, учений о химическом и фазовом равновесиях, скоростях и механизмах химических реакций, их взаимосвязи с электрическими явлениями;
- 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;
- расширение и углубление знаний студентов об особенностях строения и реакционной способности важнейших природных и синтетических соединений, условиях их синтеза, поведении их в растворах;
- формирование умений и навыков по качественному выполнению химического эксперимента, анализу полученных данных с учетом современных достижений химической науки;
- формирование умения и навыков проведения химического исследовательского эксперимента.
- изучение основ химической термодинамики, термохимии, учений о химическом и фазовом равновесиях, скоростях и механизмах химических реакций, их взаимосвязи с электрическими явлениями;
- 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;
- расширение и углубление знаний студентов об особенностях строения и реакционной способности важнейших природных и синтетических соединений, условиях их синтеза, поведении их в растворах;
- формирование умений и навыков по качественному выполнению химического эксперимента, анализу полученных данных с учетом современных достижений химической науки;
- развитие у студентов научно-исследовательских качеств, умение планирования, постановки, выполнения и обобщения экспериментальных исследований по выбранной программе.

### ***1.3 Требования к уровню освоения содержания учебного материала***

В результате изучения дисциплины студент должен закрепить и развить компетенции, предусмотренные в образовательном стандарте ОСВО 6-05-0511-01-2023.

Применять основные понятия, законы и теории неорганической и органической химии, физической, коллоидной и аналитической химии, знания структуры, физико-химических свойств и путей метаболизма химических компонентов, входящих в состав живых организмов для решения практических задач профессиональной деятельности.

#### ***1.4 Структура содержания учебной дисциплины***

Содержание дисциплины представлено в виде тем, которые характеризуются самостоятельными укрупненными дидактическими единицами содержания обучения.

Содержание тем опирается на приобретенные ранее студентами компетенции при изучении естественнонаучных дисциплин «Химия», «Математика», «Информатика», «Физика».

#### ***1.5 Методы (технологии) обучения***

Основными методами (технологиями) обучения, отвечающими целям изучения дисциплины являются:

- элементы проблемного обучения (проблемное изложение, вариативное изложение, частично-поисковый метод), реализуемые на лекционных занятиях;

- элементы учебно-исследовательской деятельности, реализация творческого подхода, используемые на лабораторных занятиях и при самостоятельной работе.

Для успешного усвоения содержания учебной дисциплины предполагается использование информационно-коммуникационных технологии (мультимедийные слайд-презентации лекций с дополнением их аудио- и видеоматериалами и др.).

#### ***1.6 Организация самостоятельной работы студентов***

При изучении дисциплины используются следующие формы самостоятельной работы:

- контролируемая самостоятельная работа в виде решения индивидуальных вариантов в аудитории во время проведения лабораторных занятий под контролем преподавателя в соответствии с расписанием;

- управляемая самостоятельная работа, в том числе в виде выполнения индивидуальных расчетных заданий с консультацией преподавателем.

- управляемая самостоятельная работа (УСР) студентов предполагает изучение теоретического материала на основе списка источников литературы, приведенных в данной программе. УСР протекает в форме делового взаимодействия: студент получает учебные задания на самостоятельную проработку отдельных тем или их частей, непосредственные указания, рекомендации об организации и содержании самостоятельной деятельности. Преподаватель выполняет функцию управления через учет, контроль и коррекцию ошибочных действий.

### ***1.7 Диагностика компетенции студента***

Для оценки достижений студентов используется следующий диагностический инструментарий (в скобках какие компетенции проверяются):

- проведение текущих контрольных опросов по отдельным темам.

В качестве средств диагностики знаний студентов, в том числе и УСР, предусмотрены:

- опрос во время лабораторных занятий;

- письменная контрольная работа;

- подготовка тематических докладов, рефератов, презентаций по индивидуальным темам и др.;

- использование презентаций, тестирующих программ, электронных энциклопедий;

- выполнение практических задач;

- конспектирование учебной литературы;

Форма обучения – дневная, курс 2, семестр – 3. Общее количество часов – 120 (3 зачетные единицы); аудиторное количество часов – 72, из них: лекции – 34 часа (в том числе управляемая самостоятельная работа – 6 часов), лабораторные занятия – 38 часов. Форма промежуточной аттестации – зачет 3 семестр.

Форма обучения – заочная, курс 3 семестры – 5, 6. Общее количество часов – 120 (3 зачетные единицы); аудиторное количество часов – 18 из них: лекции 10 часов, лабораторные занятия – 8 часов. Форма промежуточной аттестации – зачет 5 семестр.

# СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

## Раздел 1 Химическая термодинамика

### **Тема 1.1 Основные понятия и постулаты термодинамики. Первый закон термодинамики. Понятие об энтальпии**

Предмет, задачи и разделы физической химии. Основные понятия и постулаты термодинамики. Первый закон термодинамики. Термохимия. Классификация термодинамических систем. Параметры состояния системы и их классификация. Независимые параметры и функции. Термодинамические процессы: равновесные, неравновесные, обратимые, необратимые, циклические. Постулат о существовании температуры (нулевой закон термодинамики.) Внутренняя энергия системы, теплота, работа, их определение, единицы измерения. Правила выбора знаков теплоты и работы. Первый закон термодинамики. Аналитическое выражение первого закона термодинамики. Работа расширения идеальных газов в различных обратимых процессах. Энтальпия. Теплоемкость, средняя и истинная теплоемкость. Тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов, их взаимосвязь.

### **Тема 1.2 Термохимия, закон Гесса и его сущность**

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 энтальпии образования химических соединений. Стандартная энтальпия образования элементов. Стандартные теплоты сгорания и их определение. Стандартные энтальпии химических реакций. Зависимость тепловых эффектов реакций от температуры. Теплоемкость. Уравнение Кирхгофа.

### **Тема 1.3 Понятие об энтропии.**

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы, их характеристика. Направление самопроизвольных процессов. Энтропия – мера необратимого рассеяния энергии. Формулировка второго закона в химической термодинамике. Обоснование существования энтропии как функции состояния системы. Статистический характер второго закона термодинамики. Математическая запись второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов, формула Больцмана. Вычисление изменения энтропии в различных процессах. Энтропия идеального газа. Изменение энтропии при изобарно-изотермическом смешении идеальных газов. Третий закон термодинамики, постулат Планка. Абсолютные энтропии. Вычисление изменения энтропии в химических реакциях. Понятие о термодинамических потенциалах. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. Изменения энергии Гельмгольца и энергии Гиббса как термодинамические критерии равновесия и направленности процессов. Связь энергии Гиббса с максимальной полезной работой. Уравнение Гиббса - Гельмгольца и его роль в химии.

Расчет изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при протекании химической реакции по таблицам стандартных термодинамических характеристик веществ.

## **Раздел 2 Химическая кинетика и катализ**

### **Тема 2.1 Кинетические особенности протекания простых необратимых реакций**

Закон действия масс - основной постулат химической кинетики. Константа скорости химической реакции, ее физический смысл и размерность для реакций различных порядков. Кинетические кривые и кинетические уравнения. Общий и частный порядок химической реакции. Реакции переменного порядка. Кинетическая классификация реакций по их порядку. Молекулярность элементарной химической реакции. Зависимость концентрации участников реакции от времени, время полупревращения. Реакции нулевого, первого, второго порядка. Методы определения порядка реакции и константы скорости по экспериментальным данным. Понятие об интегральных и дифференциальных методах определения порядка реакции и константы скорости. Метод подбора уравнений в графическом и аналитическом вариантах. Метод определения порядка реакции по времени полупревращения (метод Оствальда - Нойеса).

## **Раздел 3 Электрохимия**

### **Тема 3.1 Электропроводность растворов электролитов**

Удельная, эквивалентная и молярная электропроводность растворов электролитов. Зависимость электропроводности сильных и слабых электролитов от концентрации и температуры. Подвижность ионов. 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.

### **Тема 3.2. Электрохимическое равновесие на границе раздела фаз**

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 потенциалообразующих реакций, рН растворов, произведения растворимости труднорастворимых солей, средней ионной активности и среднего ионного коэффициента активности.

## **Раздел 4 Дисперсные системы**

### **Тема 4.1 Общая характеристика и классификация дисперсных систем**

Общая характеристика и классификация дисперсных систем. Коллоидное (дисперсное) состояние вещества, дисперсная фаза и дисперсионная среда. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности и агрегатному состоянию фаз. Лиофобные и лиофильные дисперсные системы. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Броуновское движение и его тепловая природа. Уравнение Эйнштейна - Смолуховского. Диффузия в коллоидных системах. Осмотические явления в дисперсных системах и их значение в биологии. Седиментационное равновесие, уравнение Лапласа - Перрена. Электрические свойства дисперсных систем. Причины образования двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз. Модели строения ДЭС. Электрокинетический потенциал и влияние на величину электрокинетического потенциала индифферентных и неиндифферентных электролитов. Экспериментальное определение величины электрокинетического потенциала. Электрокинетические явления. Электрофорез и электроосмос в биологии и медицине.

### **Тема 4.2 Строение мицелл гидрофобных золей. Методы получения дисперсных систем**

Строение мицеллы гидрофобного золя. Влияние концентрации и природы электролита на величину и знак заряда коллоидной частицы. Изоэлектрическое состояние коллоидной частицы. Методы получения дисперсных систем и их устойчивость. Основные условия получения дисперсных систем. Понятие о стабилизаторе. Диспергационные и конденсационные методы получения дисперсных систем. Пептизация. Агрегативная и кинетическая устойчивость коллоидных систем. Коагуляция и седиментация. Коагуляция гидрофобных золей электролитами. Порог коагуляции. Лиотропные ряды. Зоны устойчивости при перезарядке коллоидных частиц. Коагуляция смесью электролитов. Взаимная коагуляция золей.

## **Раздел 5 Поверхностные явления**

### **Тема 4.1 Адсорбция на границе раздела фаз**

Поверхностные явления. 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. 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. Теория молекулярной адсорбции, уравнение Ленгмюра. Уравнение Фрейндлиха, графическое определение констант адсорбции.

## 4.2 Перечень рекомендуемой литературы

### *Основная*

1. Казин, В.Н. Физическая химия / В.Н. Казин, Е.М. Плисс, А.И. Русаков. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Юрайт, 2024. – 182 с.
2. Кудряшева, Н.С. Физическая и коллоидная химия / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Юрайт, 2024. – 452 с.
3. Дерябин, В.А. Физическая химия дисперсных систем / В.А. Дерябин, Е.П. Фарафонтова. – М.: Юрайт, 2024. – 86 с.
4. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. / В.Ю. Конюхов [и др.]; под ред. В.Ю. Конюхова, К.И. Попова. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Юрайт, 2024. – 259 с.
5. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 2 / В.Ю. Конюхов [и др.]; под ред. В.Ю. Конюхова, К.И. Попова. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Юрайт, 2024. – 309 с.
6. Физическая химия: учебное пособие для вузов / Е.И. Степановских [и др.]; под ред. Е.И. Степановских. – 2-е изд. – М.: Юрайт, 2024. – 158 с.

### *Дополнительная*

1. Борисов, И.М. Введение в физическую химию / И. М. Борисов. – Санкт-Петербург : Лань, 2023. – 216 с.
2. Еремин, В.В. Основы физической химии: в 2 ч / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская. – 7-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2023. – 351 с.
3. Зотова, Е.Е. Физическая и коллоидная химия / Е.Е. Зотова, Е.И. Рябинина, Н.И. Пономарева–Воронеж : ВГМУ им. Н.Н. Бурденко, 2023.–92 с.
4. Якушева, Г.И. Физическая и коллоидная химия / Г.И. Якушева, О.А. Фарус. – Оренбург : ОГПУ, 2022. – 117 с.
5. Кумыков, Р. М. Физическая и коллоидная химия / Р.М. Кумыков, А.Б. Иттиев. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 296 с.
6. Афанасьев, Б.Н. Физическая химия / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 416 с.
7. Попова, А.А. Физическая химия / А.А. Попова, Т.Б. Попова. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 496 с.
8. Свиридов, В.В. Физическая химия / В.В. Свиридов, А.В. Свиридов. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. –600 с.
9. Якушева, Г.И. Физическая и коллоидная химия / Г.И. Якушева, О.А. Фарус. – Оренбург : ОГПУ, 2022. – 117 с.
10. Якупов, Т.Р. Физическая и коллоидная химия / Т.Р. Якупов, Ф.Ф. Зиннатов, Г.Н. Зайнашева. – Санкт-Петербург: Лань, 2021. – 144 с.
11. Гамеева, О.С. Физическая и коллоидная химия / О.С. Гамеева. – 6-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. – 328 с.
12. Клопов, М.И. Физическая и коллоидная химия / М.И. Клопов. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. – 72 с.
13. Горшков, В.И. Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – 7-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 410 с.

14. Якупов, Т. Р. Физическая и коллоидная химия / Т.Р. Якупов, Ф.Ф. Зиннатов, Г.Н. Зайнашева. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. –160 с.
15. Плисс, Е.М. Кинетика гомолитических химических и биохимических реакций / Е. М. Плисс. – М.: Юрайт, 2024. – 248 с.
16. Бажин, Н.М. Основы химической термодинамики / Н.М. Бажин, В.Н. Пармон. – Санкт-Петербург : Лань, 2024. – 212 с.
17. Фомин, В.М. Химическая кинетика и катализ / В.М. Фомин. – Санкт-Петербург : Лань, 2024. – 348 с.
18. Шафигулин, Р.В. Физическая химия. Химическая кинетика / Р.В. Шафигулин, К.А. Копытин, А.В. Буланова. – Самара : Самарский университет, 2023. – 105 с.
19. Морачевский, А.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций / А.Г. Морачевский, Е.Г. Фирсова. – 2-е изд., испр. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 112 с.
20. Бажин, Н.М. Термодинамика для химиков / Н.М. Бажин, В.Н. Пармон. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 612 с.
21. Буданов, В.В. Химическая термодинамика / В.В. Буданов, А.И. Максимов. – 3-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 320 с.
22. Буданов, В.В. Химическая кинетика / В.В. Буданов, Т.Н. Ломова, В.В. Рыбкин. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 288 с.
23. Курбатова, С.В. Электрохимия / С.В. Курбатова, Е.Е. Финкельштейн, Р.В. Шафигулин. – Самара : Самарский университет, 2022 – Часть 1 : Равновесия в растворах электролитов. Гетерогенные равновесия. – 2022. – 116 с.
22. Курбатова, С.В. Электрохимия / С.В. Курбатова, Е.Е. Финкельштейн, Р.В. Шафигулин. – Самара : Самарский университет, 2022 – Часть 2: Кинетика электродных процессов. Электрохимические источники тока – 2022. – 88 с.
23. Иванова, Т. Е. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ / Т.Е. Иванова, А. В. Исмаилова. – Тюмень : ТИУ, 2022. – 186 с.
24. Буш, А.А. Физическая химия: Лабораторный практикум / А.А. Буш. – М: РТУ МИРЭА, 2023. – 191 с.
25. Муханова, И.М. Поверхностные явления / И.М. Муханова, Е.А. Новикова, Р.А. Минахметов. – Самара: Самарский университет, 2022. – 96 с.
26. Гельфман, М.И. Практикум по физической химии / М.И. Гельфман.–2-е изд. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 256 с.
27. Физическая и коллоидная химия. Практикум / П. М. Кругляков [и др.]. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 208 с.
28. Онучак, Л.А. Основы химической термодинамики. Термодинамика растворов. Теория и задачи. / Л.А. Онучак, Ю.Г. Кураева, Е.А. Колосова. – Самара : Самарский университет, 2023. – 108 с.
29. Ларичкина, Н.И. Физическая и коллоидная химия. Сборник задач и заданий / Н.И. Ларичкина, А.В. Кадимова. – Новосибирск: НГТУ, 2023. –98 с.

30. Сборник примеров и задач по физической химии. Химическая термодинамика, растворы, фазовые равновесия / В.Ю. Конюхов [и др.]. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2023. – 172 с.
31. Сборник примеров и задач по физической химии. Электрохимия, химическая кинетика / В.Ю. Конюхов [и др.]. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2023. – 224 с.
32. Физическая химия. Теория и задачи / Ю.П. Акулова [и др.]. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 228 с.
- Типовые расчеты по физической и коллоидной химии / А.Н. Васюкова [и др.]. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 144 с.
33. Сборник примеров и задач по электрохимии / А.В. Введенский [и др.]. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 208 с.
34. Колпакова, Н.А. Сборник задач по химической кинетике / Н.А. Колпакова, С.В. Романенко, В.А. Колпаков. – 3-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 280 с.
35. Гамеева, О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии / О. С. Гамеева. – 7-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 192 с.
36. Яковлева, А.А. Физическая химия. Примеры и задачи / А.А. Яковлева. – Иркутск : ИРНИТУ, 2021. – 128 с.
37. Батыршин, Н.Н. Химическая кинетика. Решение обратных задач / Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампиди, Н.М. Нуруллина. – 2-е изд., испр и доп. – Санкт-Петербург : Лань, 2020. – 176 с.
38. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2002. – 232с.
39. Малинская, В.П. Физическая и коллоидная химия в вопросах и ответах: Учебное пособие. / В.П. Малинская, Р.М. Ахметханов. – Уфа : Башгосуниверситет, 2010. – 120 с.
40. Малахова, А.Я. Физическая и коллоидная химия / А. Я Малахова. – Мн.: Вышэйшая школа, 1981. – 303 с.
41. Хаданович, А.В. Учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Химия» (разделы «Физическая и коллоидная химия», «Аналитическая химия») / А.В. Хаданович, Т.В. Макаренко [Электронный ресурс] // Учреждение образования «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины» – Электрон. дан. и прогр. (10,4 МБ). – Гомель, 2016. – Режим доступа : <http://elib.gsu.by/handle/123456789/1429> – дата доступа 28.06.16.
42. Макаренко, Т.В. Учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Физическая химия» / Т.В. Макаренко [Электронный ресурс] // Учреждение образования «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины» – Электрон. дан. и прогр. (10,1 МБ). – Гомель, 2018. – Режим доступа : <http://elib.gsu.by/handle/123456789/6182> – дата доступа 20.06.18.