

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет»

В.В. Корнеева А.Н. Корнеева В.А. Небольсин

**ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

Утверждено учебно-методическим советом
университета в качестве учебного пособия

Воронеж 2017

УДК 541 (07)
ББК 24.5я7
К 672

Корнеева В.В. Практикум по физической химии: учеб. пособие / В.В. Корнеева, А.Н. Корнеева, В.А. Небольсин. Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2017. – 101 с.

Учебное пособие содержит теоретическое введение к каждой лабораторной работе, рассчитанное на самостоятельную подготовку студентов по соответствующим темам и предварительное ознакомление с содержанием лабораторной работы дома. В конце каждой работы даны вопросы для самоконтроля.

Издание соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлениям 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (профиль «Физическое материаловедение»), 22.03.02 «Металлургия» (профиль «Технология литейных процессов»), 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» (профиль «Компоненты микро- и наносистемной техники»), дисциплине «Физическая химия».

Ил. 18. Библиогр.: 7 назв.

Рецензенты: кафедра химии Воронежского государственного лесотехнического университета им. Г.Ф. Морозова (зав. кафедрой д-р техн. наук, проф. Л.И. Бельчинская); д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней

© Корнеева В.В., Корнеева А.Н., Небольсин В.А., 2017
© Оформление. ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2017

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия играет важную роль в подготовке бакалавров различных научных направлений.

Физическая химия – наука о закономерностях химических процессов и химических явлений. Она объясняет эти явления на основе фундаментальных положений физики и стремится к количественному описанию химических процессов. При этом используются три независимых метода исследования: термодинамический, статистический и квантово-механический. Термодинамический метод применяется для решения проблемы направленности процессов химического и фазового равновесия. Статистический метод используется при определении свойств систем, состоящих из множества частиц, таких, как газы, кристаллы или растворы. Квантово-механический метод объясняет на основании изучения законов движения элементарных частиц механизм химических процессов, происходящих в результате взаимодействия атомов.

Физическая химия – это наука о методах научного анализа для разного рода задач, которыми пользуются и неорганическая и органическая химии, аналитическая и коллоидная химии, а также области науки, лежащие на стыке проблем: материаловедение, металлургия, технология полупроводниковых материалов, химия наноматериалов, физико-химические основы процессов микро- и нанотехнологии и т.д.

Задача практикума – закрепить знания теоретических основ физической химии и привить студентам навыки экспериментальной работы.

ВЫПИСКА ИЗ ИНСТРУКЦИИ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

1. При выполнении лабораторных работ по курсу физической химии обязательно выполнение требований по технике безопасности при работе в химических лабораториях и обслуживании электроустановок.

2. К выполнению лабораторных работ студенты допускаются только после беседы с преподавателем или дежурным лаборантом о содержании и порядке выполнения эксперимента.

3. При отборе растворов кислот, щелочей и других реактивов мерными пипетками обязательно использовать резиновые груши.

4. Осторожного обращения требуют термометры Бекмана.

5. Следует проявлять особую осторожность при работе с фенолом: отбирать пробы фенола в мерную пипетку только с помощью резиновой груши; следить, чтобы раствор не попал на кожу рук. При попадании фенола на кожу необходимо смыть его большим количеством воды.

6. После выполнения работы выливать отработанные реактивы можно только по указанию преподавателя или дежурного лаборанта.

7. После работы тщательно вымыть руки.

8. Прием пищи в лаборатории категорически запрещен.

ВВЕДЕНИЕ

Опытные данные могут быть представлены с помощью таблиц, графиков и формул. Первый способ более точный; второй – наглядный; третий, обобщающий опытные данные в виде математических уравнений в исследованном диапазоне, позволяет методом интерполяции (а иногда и экстраполяции) получить результаты, отсутствующие в опытах.

Постоянные величины в уравнениях можно определить графически или с помощью методов математической статистики. При этом сложные зависимости желательно представлять в виде прямолинейных зависимостей изменения координат. Например, часто используемые выражения вида

$$\ln K = \frac{A}{T} + B \quad (1)$$

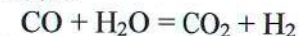
можно привести к линейной зависимости

$$y = ax + b,$$

если принять $\ln K = y$ и $\frac{1}{T} = x$

Покажем на примере способ обработки опытных данных и метод определения постоянных величин в полученном уравнении.

Пример. Определить температурную зависимость константы равновесия реакции



по следующим опытным данным:

| T, K | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 | 1800 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$ | 0,941 | 0,682 | 0,475 | 0,360 | 0,256 | 0,242 | 0,180 | 0,141 |

Результаты представим в виде уравнения (1), обозначив $\ln K_p = y$ и $\frac{1}{T} \cdot 10^4 = x$; соответственно имеем:

| | | | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| y | 0,0608 | 0,3827 | 0,7444 | 0,9467 | 1,3626 | 1,4188 | 1,7148 | 1,9589 |
| x | 9,09 | 8,33 | 7,69 | 7,14 | 6,67 | 6,25 | 5,88 | 5,56 |

В координатах $\ln K - \frac{1}{T}$ на рис. 1 проведем прямую линию, которая проходит через опытные точки. Постоянные А и В найдем следующим образом: из углового коэффициента прямой

$$A = \operatorname{tg} \alpha = \frac{-2,15 - 0}{(5 - 9,1) \cdot 10^{-4}} = 5,2 \cdot 10^3$$

Величину В оценим из любого значения $\ln K_p$ на полученной прямой. При $T=1250$ К $\ln K_p = -0,6$. Отсюда

$$B = -0,6 - \frac{5200}{1250} = -4,76$$

Тогда зависимость примет вид

$$\ln K_p = \frac{5200}{T} - 4,76$$

где T – температура, К;
 K_p – константа равновесия данной реакции.

Для более точного определения постоянных А и В в уравнениях типа (1) можно применять метод наименьших квадратов.

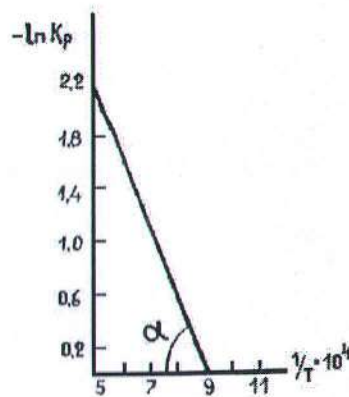


Рис. 1

ТЕМА 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

Первый закон термодинамики – это закон сохранения и превращения энергии. Логически не доказывается, но для взаимных превращений теплоты и работы подтвержден опытами Джоуля, Майера, Гельмгольца: в круговом (циклическом) процессе теплота Q равна работе A (при одинаковых единицах измерения), т.е.

$$Q=A \quad (1)$$

для бесконечно малого изменения состояния системы в циклическом процессе это выражение имеет вид

$$\oint \delta Q = \oint \delta A, \quad (1')$$

где δ – изменение, но не дифференциал, так как теплота и работа – не функции состояния, это характеристики процесса, зависящие от пути процесса. В некруговом процессе для конечного состояния системы

$$\Delta U = Q - A \quad (2)$$

или для бесконечно малого изменения систем

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (2')$$

где U – внутренняя энергия, функция состояния системы, так как $\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta A = 0$ (2''), т.е. не зависит от пути процесса (d – дифференциал).

Представим работу, как сумму двух слагаемых: работу расширения и полезную работу $\delta A'$

$$\delta A = \delta A_{\text{расширения}} + \delta A'_{\text{полезная}}, \quad (3)$$

если $\delta A' = 0$, то, следовательно,

$$\delta A = \delta A_{\text{расширения}} = PdV, \quad (4)$$

где P - давление, V - объем.

В таком случае математическое выражение первого закона термодинамики для бесконечно малого изменения состояния системы также может иметь вид

$$\delta Q = dU + PdV \quad (5)$$

т.е.: тепло, сообщенное системе, идет на увеличение внутренней энергии и совершение работы.

При постоянном давлении (P) имеем

$$\delta Q_p = d(U + PV), \quad (6)$$

т.е. $\delta Q_p = dH$, где

$$H = U + PV, \quad (8)$$

это определительное выражение энтальпии, из которого видно, что энтальпия – функция состояния, не зависящая от пути процесса.

Поэтому имеем

$$dH = dU + PdV + VdP \Rightarrow dH = \delta Q + VdP$$

или $\delta Q = dH - VdP$, (9)

т.е. получим еще одно математическое выражение первого закона термодинамики для бесконечно малого изменения состояния системы, включающее не внутреннюю энергию, а энтальпию.

Определительное выражение истинной теплоемкости $C_i = \frac{\delta Q}{dT}$. Теплоемкости при постоянном объеме C_v и постоянном давлении C_p имеют следующие определительные выражения:

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (10)$$

и $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (11)$

Теплоемкость твердых, жидких и газообразных веществ повышается с увеличением температуры. Исключением из этого правила являются одноатомные газы, для которых теплоемкость практически не зависит от температуры. Зависимость теплоемкости от температуры описывается в широком интервале температур эмпирическими степенными рядами:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (12)$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}. \quad (13)$$

Теплоемкость идеальных газов не зависит от температуры и определяется уравнением

$$C_v = \frac{i}{2}R, \quad (14)$$

где i - число кинетических степеней свободы.

Для идеальных газов справедливо соотношение

$$C_p - C_v = R. \quad (15)$$

Учитывая (10) и (11) в (5) и (9), получаем следующие выражения первого закона термодинамики

$$\delta Q = C_v dT + PdV \quad (16)$$

и $\delta Q = C_p dT - VdP. \quad (17)$

В химической термодинамике большое значение имеют понятия о равновесном и неравновесном процессах, об обратимом и необратимом процессах. Равновесным (квазистатическим) называется процесс, в котором система проходит через ряд состояний, бесконечно мало отличающихся от состояния равновесия, и совершает при этом максимальную работу. Таким образом, равновесному процессу присуща обратимость.

Обратимый процесс, это процесс, когда система возвращается в исходное состояние, не оставляя никаких изменений ни в самой системе, ни в окружающей среде. Неравновесный процесс происходит с конечной скоростью. Неравновесный процесс является односторонним, т.е. необратимым. Работа, совершаемая в этом процессе, меньше, чем в равновесном, обратимом, так как часть энергии тратится на преодоление раз-

личного рода сопротивлений и превращается в бесполезную теплоту.

Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций. В основе термохимии лежит закон Гесса, установленный экспериментально, который гласит: «Тепловой эффект химических реакций зависит только от начальных и конечных состояний системы, но не зависит от пути их протекания, если соблюдаются условия: а) температура и объем постоянны ($V, T = const$) или б) температура и давление постоянны ($P, T = const$)».

Закон Гесса подтверждается первым законом термодинамики: для (5) принимается условие $V = const$, что приводит к соотношению:

$$\delta Q_V = dU \Rightarrow Q_V = \Delta U_q \quad (18)$$

для (9) принимается условие $P = const$, что приводит к соотношению:

$$\delta Q_P = dH \Rightarrow Q_P = \Delta H. \quad (19)$$

Разность тепловых эффектов при постоянном давлении и при постоянном объеме равна

$$Q_P - Q_V = \Delta H - \Delta U = \Delta U + P\Delta V - \Delta U = P\Delta V, \quad (20)$$

а для реакций с участием газов

$$Q_P - Q_V = \Delta H - \Delta U = P\Delta V = \Delta nRT, \quad (21)$$

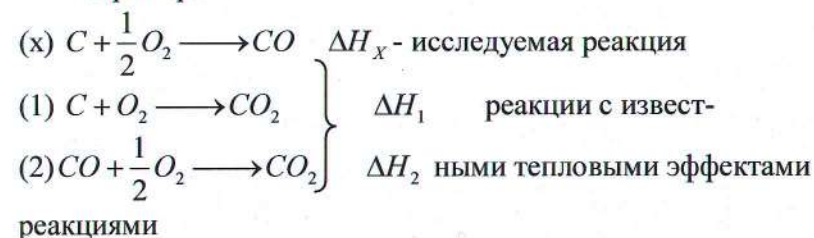
где Δn - разность стехиометрических коэффициентов газообразных участников реакции.

Для расчетов тепловых эффектов очень важны следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.

2. Если исследуемую реакцию можно представить как алгебраическую сумму других реакций с известными тепловыми эффектами, то тепловой эффект исследуемой реакции определяется той же алгебраической суммой из теплот реакций, составляющих исследуемую.

Пример:



Исследуемую реакцию можно представить как разность реакций (1) и (2): $(x) = (1) - (2)$. Следовательно, тепловой эффект реакции определяется разностью $\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$.

3. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования конечных веществ и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрии реакции ($\sum n_i$):

$$\Delta H = \sum n_i \Delta H_{i(\text{обр.})\text{кон}} - \sum n_i \Delta H_{i(\text{обр.})\text{исх.}} \quad (22)$$

4. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания конечных веществ с учетом стехиометрии реакции ($\sum n_i$):

$$\Delta H = \sum n_i \Delta H_{i(\text{сгор.})\text{исх.}} - \sum n_i \Delta H_{i(\text{сгор.})\text{кон.}}$$

Тепловой эффект химической реакции зависит от температуры и эта зависимость определяется уравнениями Кирхгофа в дифференциальном виде:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \quad \text{и} \quad \frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_v, \quad (23)$$

где ΔC_p и ΔC_v разности теплоемкостей конечных и исходных веществ с учетом стехиометрии реакции. С увеличением температуры тепловой эффект реакции может как увеличиваться, так и уменьшаться. Мерой этой зависимости является знак

разности теплоемкостей ΔC_p или ΔC_v . Интегральный вид

$$\text{уравнения Кирхгоффа } \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (24)$$

$$\text{где } \Delta C_p = \Delta a + \Delta bT^2 + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 \quad (25)$$

$$\Delta C_v = \Delta a + \Delta bT^2 + \Delta c'T^{-2}. \quad (26)$$

Уравнения Кирхгоффа для индивидуальных веществ совпадают с определительными выражениями теплоемкостей (10) и (11). Наиболее общие выражения для изменения энтальпии или изменения внутренней энергии в зависимости от температуры при отсутствии фазовых переходов имеют вид:

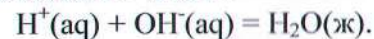
$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (27)$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT, \quad (28)$$

и являются возрастающими функциями температуры, так как C_p и $C_v > 0$.

Установлено, что нейтрализация 1 г-экв. любой сильной кислоты любым сильным основанием в достаточно разбавленных растворах сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, при 298 К незначительно отклоняющимся от значения $55,9 \frac{\text{кДж}}{\text{г-экв}}$. Постоянство теплового

эффекта реакции нейтрализации теория электролитической диссоциации объясняет тем, что в разбавленных растворах сильных кислот и оснований нейтрализация сводится к образованию молекул из ионов H^+ и OH^- :



При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием, или наоборот, нейтрализация сопровождается одновременной диссоциацией слабого электролита с соответствующим тепловым эффектом. Теплота диссоциации имеет для различных слабых кислот и оснований различную величину и знак,

так как является алгебраической суммой теплоты диссоциации молекул на ионы (эндотермический процесс) и теплоты сольватации последних (экзотермический процесс). Вследствие этого теплота нейтрализации не равна $\bar{Q} = 55,9 \frac{\text{кДж}}{\text{г-экв}}$, а больше или меньше этой величины.

При растворении соли в воде тепло может поглощаться или выделяться в зависимости от соотношения тепловых эффектов, сопровождающих разрушение кристаллической решетки и взаимодействие ионов соли с растворителем.

Измерение тепловых эффектов осуществляется в калориметрах. Теплота, выделяемая или поглощаемая при любом процессе, протекающем в калориметре, связана с теплоемкостью калориметрической системы и изменением температуры уравнением

$$\bar{Q} = C \cdot \Delta T,$$

где C – средняя теплоемкость калориметрической системы; ΔT – изменение температуры.

Таким образом, первоначально необходимо определить теплоемкость системы, что достигается по известной теплоте растворения азотнокислого калия ($\bar{Q} = -34,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$).

Цель работы – определение теплоты нейтрализации и теплоты растворения соли в воде.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Схема калориметрической установки представлена на рис. 2. Внутренний стакан 1 устанавливается на подставке в более широком внешнем стакане 2 и закрывается крышкой, в которую вставлены мешалка 3 и термометр Бекмана 4, а также имеется отверстие 5, закрытое пробкой, для спуска исследуемого вещества. Термометр Бекмана отличается от обычного термометра тем, что его капилляр в верхней части соединяется с дополнительным резервуаром для ртути. Это приспособление позволяет менять количество ртути в нижнем резервуаре термометра и, таким образом, пользоваться термометром в широком диапазоне температур. Шкала такого термометра обычно разделена на 5 градусов, цена деления 0,01. Термометр предварительно настраивается лаборантом на температуру, при которой выполняется опыт, так, чтобы при погружении его в калориметрическую жидкость ртуть оставалась в середине шкалы. При проведении опыта термометр Бекмана требует осторожного обращения. Для предотвращения разрыва ртути в капилляре термометра необходимо избегать резких толчков и ударов.

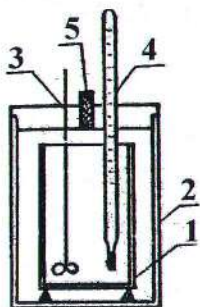


Рис. 2

Рис. 2

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ КАЛОРИМЕТРА

Тщательно растирают азотнокислый калий в фарфоровой ступке и взвешивают 2,5 г с точностью до 0,01 г. В калориметр наливают 200 мл дистиллированной воды, имеющей температуру 18 °С. Закрывают калориметр и по термометру Бекмана начинают снимать показания температуры воды через равные промежутки времени (30 с) – так называемый начальный период. Для наблюдения температуры опыт делится на три периода: начальный, главный, конечный. В течение начального

периода изменение температуры происходит за счет теплового обмена между калориметрической системой и внешней средой.

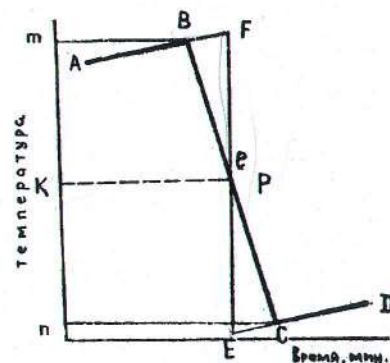


Рис. 3

Длится этот период 5-6 мин, до тех пор, пока температура не станет постоянной или будет меняться на одну и ту же величину через каждые 30 с. Затем, не выключая секундомера и не прекращая измерений температуры, включают электромешалку и вводят в калориметр через специальную воронку навеску азотнокислого калия. Это главный период – процесс растворения соли, сопровождающийся резким изменением температуры. По окончании главного периода, т.е. когда изменение температуры замедляется, начинается конечный период.

Мешалка выключается, а показания снимаются в течение 5-6 мин., чтобы установилось опять равномерное изменение температуры, как и в начальном периоде, за счет обмена теплотой с внешней средой. (Если во время калориметрического опыта очередной отсчет показания термометра был пропущен, то следует сделать прочерк и записать следующий под своим порядковым номером).

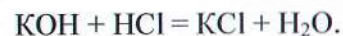
Величина ΔT с учетом теплообмена рассчитывается графическим путем (рис. 3). Для этого на миллиметровой бумаге, на оси абсцисс откладывают время в масштабе 1 мин = 1 см, на оси ординат – температуру 0,1 ° = 1 см. После того как на гра-

фик нанесены все экспериментальные точки, получается кривая ABCD. Участок АВ называется начальным периодом, ВС – главным, CD – конечным. Чтобы определить изменение температуры ΔT , не искаженное теплообменом, происходящим в течение главного периода, продолжают АВ и CD до пересечения с вертикальной прямой FE. Для этого точки m и n, соответствующие начальной и конечной температурам главного периода, наносят на ось ординат. Через середину отрезка mn проводят линию KP. Пересечение этой линии с кривой ВС дает точку e, определяющую положение прямой EF. Отрезок EF и будет равен ΔT . Характер линии ВС зависит от условий протекания теплового процесса (например, от размешивания). Наклон линий АВ и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой.

Определив ΔT и зная теплоту растворения соли KNO_3 ($-34,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$), вычисляют постоянную калориметра C по уравнению $C = \frac{\bar{Q} \cdot m}{\Delta T}$, где \bar{Q} – теплота растворения соли KNO_3 ; m – число моль соли KNO_3 ; ΔT – изменение температуры.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Во внутренний стакан калориметра наливают 180 мл воды, вводят мерной пипеткой 10 мл 1Н. КОН, опускают термометр и через каждые 30 с снимают показания термометра - начальный период, продолжительность которого должна быть достаточной, чтобы установилось равномерное изменение температуры, как указано в опыте 1. Затем вводят мерной пипеткой 10 мл 1Н HCl, продолжая измерять температуру до равномерного ее изменения, т. е. главный и конечный периоды опыта. По полученным данным строят график, находят ΔT и рассчитывают удельную и эквивалентную теплоты нейтрализации



$$\bar{Q}_1 = C \cdot \Delta T,$$

где C – теплоемкость калориметра; \bar{Q}_1 – тепловой эффект реакции нейтрализации 10 мл 1Н HCl; ΔT – изменение температуры.

$$\begin{aligned} 1000 \text{ мл } 1 \text{ Н HCl} & \text{ содержат } 36,5 \text{ г HCl} \\ 10 \text{ мл } 1 \text{ Н HCl} & \text{ содержат } x \text{ г HCl} \\ x & = 0,365 \text{ г HCl} \end{aligned}$$

Следовательно, удельный тепловой эффект равен

$$\bar{Q}_{\text{уд.}} = \frac{\bar{Q}_1}{0,365},$$

а тепловой эффект нейтрализации 1 г-эквивалента кислоты равен

$$\bar{Q}_{\text{эkv}} = \frac{\bar{Q}_1 \cdot 36,5}{0,365}.$$

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ В ВОДЕ

Для определения теплоты растворения берут навеску соли (NaNO_3 , KCl , NaCl , K_2SO_4 и др.), равную 2,5 г, предварительно тщательно растертую в фарфоровой ступке. В калориметр наливают 200 мл воды. Закрывают калориметр и начинают через каждые 30 с снимать показания термометра (начальный период). Дальнейшие операции прорабатывают точно так же, как было указано в опыте 1. Построив график и определив изменение температуры ΔT , рассчитывают теплоту растворения соли по формуле

$$\bar{Q} = \frac{c}{m} \cdot \Delta T,$$

где C – теплоемкость калориметра; m – число моль соли; \bar{Q} – искомая теплота растворения соли.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

по теме "Первый закон термодинамики. Термохимия"

1. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия.
2. Теплоемкость C_p и C_v , зависимость от температуры.
3. Первый закон термодинамики в применении к идеальным газам.
4. Равновесные процессы. Максимальная работа. Процессы с идеальными газами.
5. Закон Гесса, его термодинамическое обоснование.
6. Следствия закона Гесса.
7. Разность между тепловыми эффектами \bar{Q}_p и \bar{Q}_v (ΔH и ΔU).
8. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры (уравнение Кирхгоффа).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Насыщенным называется пар, находящийся в равновесии с жидкостью или твердым телом. Давление насыщенного пара какого-либо вещества зависит от его природы и температуры.

Равновесие между жидкостью и паром является динамическим: между ними непрерывно происходит обмен частицами (атомами, молекулами), причем в единицу времени через единицу поверхности раздела вылетает в пар столько же частиц, сколько их возвращается.

Давление насыщенного пара возрастает с повышением температуры. Количественно эта зависимость выражается уравнением Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1)$$

где P – давление насыщенного пара; T – абсолютная температура; ΔH – молярная теплота испарения; R – универсальная газовая постоянная.

Интегрируя это уравнение, считая $\Delta H \neq f(T)$, получим:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}, \quad (2)$$

где $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ – линейная зависимость и теплота испарения находится по тангенсу угла наклона этой прямой:

$\Delta H = -R \operatorname{tg} \alpha$, где α – угол, образованный прямой и осью абсцисс. Величина константы интегрирования зависит от размерности, в которой выражено давление, и может быть найдена из любого значения $\ln P$ на полученной прямой.

Или из уравнения $\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ (3)

находим ΔH :
$$\Delta H = \frac{RT_2 T_1 \ln \frac{P_2}{P_1}}{T_2 - T_1}. \quad (4)$$

В соответствии с правилом фаз Гиббса равновесная система жидкость-пар обладает одной степенью свободы. Это означает, что давление насыщенного пара вещества зависит только от температуры. В настоящей работе независимой переменной является внешнее давление, которое устанавливается экспериментатором, а зависимой – температура кипения.

Цель работы – ознакомиться с динамическим методом измерения давлений насыщенного пара, определить зависимость давления насыщенного пара от температуры для данного вещества и по графику вычислить теплоту испарения.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Динамический метод основан на определении температур кипения жидкости при разных давлениях. Так как кипение происходит при той температуре, при которой давление насы-

щенного пара равняется внешнему давлению, то, следовательно, измерения температур кипения при разных давлениях дают зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Установка для выполнения работы изображена на рисунке.

Она состоит из рабочего сосуда 1, в котором происходит испарение жидкости; обратного холодильника 2, где пар конденсируется; манометра 3; нагревателя 4 с водяной баней 5. В рабочий сосуд с исследуемой жидкостью вставляется через пробку термометр 6, конец которого обвязан ватой, чтобы измерять температуру кипения непосредственно на поверхности и избежать ошибок, связанных с перегреванием жидкости.

Работа сводится к тому, что в пространстве над исследуемой жидкостью последовательно создаются различные степени разрежения насосом Комовского 7 и определяются температуры кипения. В процессе опыта разрежение уменьшается открыванием крана 9. Сосуд 8 является добавочной емкостью, позволяющей относительно медленно наполнять эвакуированную систему воздухом. Давление, под которым происходит кипение, определяется показанием манометра.

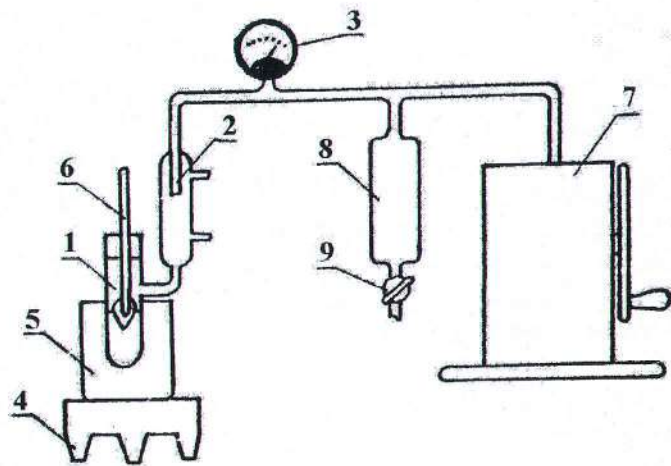


Рис. 4

Закрывать кран, откачать систему до заданного руководителем давления. Проверить герметичность системы. Она считается достаточной, если за 10 мин давление повысится не более чем на $2,6 \cdot 10^{-3}$ атм. Пустить воду в холодильник, осторожно открывая водопроводный кран. Включить нагреватель и следить за повышением температуры жидкости. Прекращение подъема ртути в термометре указывает на кипение жидкости. Записать показания термометра и манометра.

С помощью крана, сообщающего прибор с атмосферой, увеличить давление на 0,04 атм. При этом ртуть в термометре поднимается и останавливается при температуре кипения, отвечающей новому давлению. Повторять операции столько раз, сколько необходимо, чтобы довести давление в системе до барометрического.

Результаты измерений занести в таблицу:

| № п.п. | Показания | | Давление пара | | | |
|--------|------------|---------------------------------|-------------------|----------------|-----|------------------|
| | Термометра | | Манометра, атм | P, мм рт.ст | lnP | в единицах СИ |
| | t, °C | $\frac{1}{T}$, K ⁻¹ | | | | |
| | | | | | | |

На основании полученных данных: 1) построить график зависимости давления паров исследуемой жидкости от температуры в координатах $P - T$, °C и $\ln P - \frac{1}{T}$, K; 2) определить теплоту испарения жидкости графически и по уравнению (3) для трех интервалов температур; 3) определить изменение энтропии в процессе испарения 1 моль вещества.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ
по теме "Фазовые равновесия в однокомпонентной системе"

1. Фазовые переходы первого рода.
2. Условие равновесного сосуществования фаз.
3. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона (вывод).
4. Какая зависимость между температурой и давлением типична для равновесия жидкость-пар? Почему?
5. Какая зависимость между давлением и температурой плавления наиболее типична для большинства веществ? Почему у воды эта зависимость иная?
6. Как и почему зависит теплота испарения от температуры?
7. В каких координатах зависимость между давлением насыщенного пара и температурой выражается прямой и как при этом можно определить среднее значение теплоты испарения?
8. Что такое динамическое равновесие и давление насыщенного пара?
9. Диаграмма состояния воды. Как влияет атмосферное давление на температуру кипения воды? Почему?
10. Имеются зависимости $\ln P - \frac{1}{T}$ для разных веществ. Чем определяется наклон этих прямых?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ПАРЦИАЛЬНО-МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ

В процессе прибавления растворяемого вещества по наблюдаемому изменению свойства (например, объема) раствора можно судить о значении данного свойства вещества в растворе заданного состава. Для этого необходимо к раствору прибавить такое количество вещества, чтобы состав раствора практически не изменялся. Это можно осуществить двумя спосо-

бами: 1) прибавить 1 моль вещества к очень большому количеству раствора данного состава; 2) прибавить к конечному количеству данного раствора бесконечно малое количество компонента и пересчитать полученное изменение свойства на 1 моль прибавляемого вещества. Найденное таким образом изменение свойства (при условии постоянства P , T и числа моль других компонентов) называется парциально-молярной величиной. Следовательно, парциально-молярным объемом i -того компонента в растворе будет называться частная производная от общего объема раствора по числу моль i -того компонента при постоянстве температуры, давления и числа моль всех остальных компонентов, т.е.

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}, \quad (1)$$

где v_i – парциально-молярный объем i -того компонента; V – общий объем раствора (экстенсивное свойство); n_i – число моль i -того компонента; P – давление; T – температура; n_j – число моль всех компонентов без i -того.

Например, для бинарного раствора, в котором один из компонентов (первый) находится в большом избытке и называется растворителем, парциально-молярным объемом растворенного вещества (второго) называется частная производная от общего объема раствора по числу моль растворенного вещества при постоянстве температуры, давления и числа моль растворителя, т.е.

$$\bar{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1}, \quad (2)$$

Общий объем бинарного раствора, состоящего из n_1 моль растворителя и n_2 моль растворенного вещества, может быть выражен через парциальные молярные объемы компонентов следующим образом:

$$V = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2. \quad (3)$$

Парциальный молярный объем растворенного вещества может быть определен для любой концентрации раствора гра-

фически, если имеется кривая зависимости объема раствора, содержащего постоянное количество растворителя, от числа моль растворенного вещества. Тогда тангенс угла наклона касательной в любой точке кривой к положительному направлению оси абсцисс дает значение парциального молярного объема растворенного вещества, концентрация которого соответствует абсциссе выбранной точки кривой.

Цель работы – определение парциально-молярных объемов компонентов раствора.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для опыта рекомендуется одна из следующих солей: NaCl, MgSO₄, K₂SO₄. Рассчитывают навески для приготовления растворов, содержащих 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 моль соли в 100г воды; взвешивают их, переносят в конические колбы и добавляют 100г H₂O.

На аналитических весах взвешивают чистый и сухой пикнометр, затем его последовательно наполняют водой и растворами соли (0,05; -0,1; -0,15; -0,2 моль/100г воды). Каждый раз пикнометр с жидкостью на 5 мин оставляют около весов для того, чтобы раствор и пикнометр приняли температуру среды, после чего его взвешивают. Успех работы главным образом зависит от тщательности наполнения пикнометра.

Зная вес воды и пикнометра и ее плотность при температуре опыта (см. таблицу), находят объем пикнометра, а по объему пикнометра и весу раствора в нем – плотность каждого раствора, воспользовавшись таблицей:

| t, °C | Плотность воды, г/см ³ | t, °C | Плотность воды, г/см ³ |
|-------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|
| 10 | 0,9997 | 21 | 0,9980 |
| 11 | 0,9996 | 22 | 0,9978 |
| 12 | 0,9995 | 23 | 0,9976 |
| 13 | 0,9994 | 24 | 0,9973 |

Продолжение таблицы

| | | | |
|----|--------|----|--------|
| 14 | 0,9993 | 25 | 0,9970 |
| 15 | 0,9991 | 26 | 0,9968 |
| 16 | 0,9990 | 27 | 0,9965 |
| 17 | 0,9988 | 28 | 0,9963 |
| 18 | 0,9986 | 29 | 0,9960 |
| 19 | 0,9984 | 30 | 0,9957 |
| 20 | 0,9982 | | |

Затем вычисляют для всех концентраций веса растворов, содержащих 1000г воды, и, разделив на соответствующие плотности растворов, находят объемы растворов, содержащих 1000г растворителя.

Для обработки полученных результатов строят график, откладывая на оси абсцисс число моль соли (n₂), содержащихся в 1000г воды, а оси ординат – объем соответствующего раствора. Через точки кривой, соответствующие концентрациям исследованных растворов, проводят касательные и определяют тангенсы углов наклона к положительному направлению оси абсцисс, равные парциально-молярным объемам соли в растворах взятых концентраций. Парциально-молярные объемы воды находят по уравнению (3).

Результаты наблюдений и вычислений представляют в виде таблицы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ по теме “Парциально-молярные величины”

1. Какие свойства системы называются экстенсивными, а какие интенсивными?
2. Что такое парциально-молярные величины компонентов раствора?
3. Что такое парциально-молярный объем? Каким методом он определяется?

4. Какими способами выдерживается постоянство состава раствора при определении парциально-молярных величин?

5. Методы определения парциально-молярных величин.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ

Закон действующих масс (ЗДМ) для гомогенной реакции, протекающей в газовой фазе



при условиях, для которых применимы законы идеального газообразного состояния имеет вид:

$$K_p = \frac{P_{A_3}^{n_3} \cdot P_{A_4}^{n_4}}{P_{A_1}^{n_1} \cdot P_{A_2}^{n_2}}, \quad (1)$$

где A_1 и A_2 - исходные вещества, A_3 и A_4 - конечные вещества; n_1, n_2, n_3, n_4 - стехиометрические коэффициенты соответственно исходных и конечных вещества; P_i - равновесное парциальное давление i -го вещества; K_p - константа равновесия реакции, выраженная через равновесные парциальные давления веществ.

Учитывая, что
$$C_i = \frac{P_i}{RT} \quad (2)$$

и
$$P_i = N_i P, \quad (3)$$

где C_i - равновесная молярная концентрация i -го вещества;

N_i - равновесная мольная (молярная) для i -го вещества;

P - общее давление равновесной системы, получаем

$$K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (4)$$

$$K_p = K_N \cdot P^{\Delta n}, \quad (5)$$

где Δn - разность стехиометрических коэффициентов газообразных веществ.

Итак, ЗДМ в выражении (1) гласит: отношение произведения равновесных парциальных давлений конечных веществ к произведению равновесных парциальных давлений исходных веществ, взятых в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при постоянной температуре.

Для гетерогенной реакции $C_{(мс)} + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ константа равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}. \quad (6)$$

Для реакции $2CuO_{(мс)} \rightleftharpoons 2Cu_{(мс)} + O_2$

$$K_p = P_{O_2}. \quad (7)$$

В реакциях рассматриваемого типа (7) равновесное давление газообразного продукта диссоциации, зависящее от температуры, называется давлением диссоциации.

Рассмотрим реакцию в газообразном состоянии $n_1 A_1 + n_2 A_2 \rightarrow n_3 A_3 + n_4 A_4$, протекающую при $P, T = const$, но в условиях, отличных от равновесных, и запишем для нее соотношение между изобарно-изотермическим потенциалом (энергией Гиббса) и константой равновесия (уравнение изотермы):

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_{A_3}^{n_3} \cdot P_{A_4}^{n_4}}{P_{A_1}^{n_1} \cdot P_{A_2}^{n_2}}, \quad (8)$$

где $P_{A_1}, P_{A_2}, P_{A_3}, P_{A_4}$ - произвольные парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции.

Для стандартного состояния ($P_i = 1 \text{ атм}$) системы

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad (9)$$

где ΔG^0 - стандартное изменение энергии Гиббса или стандартное химическое сродство.

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнениями изобары:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (10)$$

или изохоры:
$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (11)$$

где ΔH , ΔU - тепловые эффекты химических реакций при $P = const$ или $V = const$ соответственно.

Из этих уравнений видно, что с ростом температуры константа равновесия может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Мерой этой зависимости является знак теплового эффекта ΔH или ΔU . Если $\Delta H(\Delta U) > 0$, т.е. прямая реакция эндотермическая, то с увеличением температуры равновесие смещается в сторону прямой (эндотермической) реакции. Если $\Delta H(\Delta U) < 0$, т.е. прямая реакция экзотермическая, то при повышении температуры равновесие смещается в сторону обратной эндотермической реакции. Итак, повышение температуры всегда смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, что является количественным подтверждением принципа Ле Шателье:

«Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в таком направлении, которое ослабляет внешнее воздействие».

Уравнение (10) и (11) можно проинтегрировать в условиях $\Delta H = const$ ($\Delta U = const$). Это приближенное интегрирование, так как в общем случае тепловой эффект реакции зависит от температуры:

$$\ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (12)$$

Если учесть, что $\Delta H = f(T)$, решение имеет вид

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + J, \quad (13)$$

где ΔH_0 - константа интегрирования в уравнении Кирхгоффа, J - константа интегрирования уравнения (13).

Влияние давления на химическое равновесие дает уравнение

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT}, \quad (14)$$

где ΔV - разность объемов газообразных участников реакции. Если $\Delta V > 0$, т.е. реакция с увеличением числа моль, разность стехиометрических коэффициентов газообразных участников реакции $\Delta n > 0$, следовательно, с увеличением давления

$\frac{d \ln K_N}{dP} < 0$ и равновесие смещается в сторону обратной реакции; если $\Delta V < 0$, т.е. реакция с уменьшением числа моль,

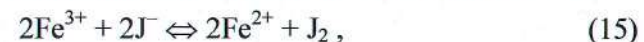
следовательно, с увеличением давления $\frac{d \ln K_N}{dP} > 0$ и равновесие смещается в сторону прямой реакции. Если $\Delta V = 0$, т.е. реакция без изменения числа моль, то изменение давления не

влияет на равновесие такой реакции, так как $\frac{d \ln K_N}{dP} = 0$. Это также количественное подтверждение принципа Ле Шателье.

В данной работе исследуется химическое равновесие на примере реакции:



В ионном виде уравнение реакции можно представить в виде:



$$K_c = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{J}_2}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot C_{\text{J}^-}^2} \quad (16)$$

Цель работы - расчет выхода продуктов (равновесных концентраций продуктов) при различных начальных концентрациях реагирующих веществ; определение константы равновесия гомогенной реакции взаимодействия хлорного железа с йодистым калием при данной температуре.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

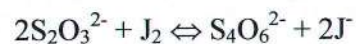
Приготовить три пронумерованные мерные колбы на 250 мл. Наполнить бюретки 0,01 М раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 0,02 М раствором йодистого калия (КJ) и 0,02 М раствором хлорного железа (FeCl_3). Отмерить в каждую колбу по 100 мл 0,02 М раствора КJ. Затем в колбу №1 добавить 75 мл 0,02 М раствора FeCl_3 и довести до отметки дистиллированной водой. Закрыть колбу пробкой, быстро перемешать раствор, зафиксировать время начала опыта.

Для удобства работы приступить к подготовке раствора в каждой последующей колбе с интервалом времени 10–15 мин. В колбу №2 добавить 85 мл, а в колбу №3 – 100 мл 0,02 М раствора FeCl_3 . Все остальные операции проводить, как и с колбой №1.

Затем подготовить три пипетки на 25 мл для отбора проб. Каждая пипетка должна быть пронумерована. Через 10 мин от начала реакции (соответственно для каждой колбы) отобрать первую пробу – 25 мл. Далее пробы брать через 30, 60, 120, 130 мин от начала опыта.

За время отбора пробы считать момент сливания раствора из пипетки в колбу для титрования. Время отбора пробы отмечать с точностью до 1 мин.

Сразу после отбора пробы выделившийся йод титруют 0,01 М раствора тиосульфата натрия. Раствор тиосульфата прибавлять до бледно-желтой окраски раствора. Затем добавить несколько капель раствора крахмала и титровать раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) до исчезновения синего окрашивания. Светло-синяя окраска раствора, появившаяся через некоторое время после титрования, не учитывается. Пипетку перед отбором пробы сполоснуть исследуемым раствором. При титровании протекает реакция



Экспериментальные данные заносят в таблицу 1:

Таблица 1

| № пробы | Время от начала опыта | Объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование раствора | | |
|---------|-----------------------|--|----------|----------|
| | | Колба №1 | Колба №2 | Колба №3 |
| | | | | |

Расчет начальных концентраций исходных веществ в реакционной смеси (колбы № 1, 2, 3) производится по формуле:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1},$$

где C_1 – начальная концентрация Fe^{3+} или J в реакционной смеси (после смешения); C_2 – концентрация исходного (до смешения) раствора FeCl_3 или КJ (0,02 М); V_2 – объем соответствующего исходного раствора FeCl_3 , взятый для приготовления исходной смеси; V_1 – общий объем реакционной смеси (250 мл). Значения начальных концентраций заносим в таблицу 2:

Таблица 2

| Реакционная смесь | Концентрация веществ | | | | | |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| | $C_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{нач}}$ | $C_{\text{J}^-}^{\text{нач}}$ | $C_{\text{J}_2}^{\text{равн}}$ | $C_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{равн}}$ | $C_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{равн}}$ | $C_{\text{J}^-}^{\text{равн}}$ |
| Колба №1 | | | | | | |
| Колба №2 | | | | | | |
| Колба №3 | | | | | | |

Расчет концентрации J_2 в ходе реакции, а также равновесную концентрацию $C_{\text{J}_2(\text{равн.})}$ произвести для соответствующих реакционных смесей (колбы №1, 2, 3), воспользовавшись формулой:

$$C_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2},$$

где V_1 – объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование йода данной пробы, мл; V_2 – объем взятой пробы (25 мл); C_1 – концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 М); C_2 – концентрация йода в пробе.

Если результаты титрования двух последних проб отличаются лишь на 0,2 – 0,4 мл, то следует использовать эти результаты для расчета равновесных концентраций в соответствующих реакционных смесях (колбы №1, 2, 3). Значения равновесных концентраций также заносят в табл. 2.

На основании полученных экспериментальных данных выполнить следующее:

1. Построить график зависимости “концентрация J_2 – время”

2. Определить равновесные концентрации ионов Fe^{2+} , исходя из того, что по уравнению реакции на 1 г-моль йода приходится 2 г-иона Fe^{2+} . Поэтому концентрация ионов Fe^{2+} в равновесии равна $C_{\text{Fe}^{2+}}(\text{равн.}) = 2C_{\text{J}_2}(\text{равн.})$. Данные занести в табл. 2.

3. Рассчитать равновесные концентрации исходных веществ $C_{\text{Fe}^{3+}}(\text{равн.})$ и $C_{\text{J}^-}(\text{равн.})$. Концентрация Fe^{3+} в момент равновесия равна разности между начальной концентрацией ионов Fe^{3+} и равновесной концентрацией $C_{\text{Fe}^{2+}}(\text{равн.})$, так как по реакции на образование 1 г-иона Fe^{2+} расходуется 1 г-ион Fe^{3+} , т.е.

$$C_{\text{Fe}^{3+}}(\text{равн.}) = C_{\text{Fe}^{3+}}(\text{нач.}) - C_{\text{Fe}^{2+}}(\text{равн.})$$

или

$$C_{\text{Fe}^{3+}}(\text{равн.}) = C_{\text{Fe}^{3+}}(\text{нач.}) - 2C_{\text{J}_2}(\text{равн.})$$

Концентрация иона $\text{J}^-(\text{равн.})$ вычисляется аналогично, т.е. как разность $C_{\text{J}^-}(\text{нач.}) - 2C_{\text{J}_2}(\text{равн.})$, так как из 2 г-ионов йода образуется 1 г-моль йода J_2 .

4. Определить K_c реакции (8) по формуле

$$K_c = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2(\text{равн.}) \cdot C_{\text{J}_2}(\text{равн.})}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2(\text{равн.}) \cdot C_{\text{J}^-}^2(\text{равн.})},$$

взяв среднее из трех значений.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ по теме “Химическое равновесие”

1. Термодинамическое обоснование и формулировка закона действующих масс.
2. Какая зависимость существует между константами равновесия, выраженными различными способами?
3. Каковы термодинамические и молекулярно-кинетические признаки равновесного состояния?
4. От чего зависят K_p и K_c реакции? От чего не зависят?
5. Как, исходя из уравнения изохоры и изобары, предвидеть влияние температуры на константу равновесия?
6. Уравнение изотермы химической реакции и его исследование.
7. Какова связь между стандартными изменениями изобарного потенциала (ΔG_T°) и константой равновесия химической реакции?
8. Как можно сместить химическое равновесие при постоянной температуре?
9. Как определить наступление равновесия в реакционной смеси?
10. Что называют выходом продукта и как его рассчитать?
11. Как рассчитать тепловой эффект химической реакции, зная K_p или K_c при разных температурах?
12. Как определить равновесные концентрации реагирующих веществ и константу равновесия данной реакции?

ТЕМА 2. РАСТВОРЫ
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5
КРИОСКОПИЯ

Раствором называется многокомпонентная гомогенная часть системы, состав которой в известных пределах может непрерывно и произвольно меняться. В этом определении подчеркиваются два основных признака любого истинного раствора: его гомогенность и переменность состава. Растворы отличаются от химических соединений тем, что не подчиняются закону постоянства состава, а также характером и величинами энергии связи между частицами. Химические соединения образуются за счет мощных валентных связей, а растворы, главным образом, за счет более слабого межмолекулярного взаимодействия, но и химический фактор необходимо учитывать.

Задача общей теории растворов заключается в том, чтобы расчетным путем определить свойства раствора по известным свойствам чистых компонентов и концентрации. Кроме того, теория должна дать представления о внутреннем строении растворов, о химическом и ином взаимодействии растворителя и растворенного вещества. Как правило, эти взаимодействия чрезвычайно сложны вследствие многообразия межмолекулярных взаимодействий. Качественную и количественную оценки свойств можно сделать лишь для простейших газовых смесей, идеальных (совершенных) и предельно разбавленных растворов. В этих растворах взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, а также молекулами растворенного вещества выражены настолько слабо, что свойства раствора зависят только от концентрации растворенного вещества.

Важнейшими характеристиками растворов является концентрация (молярность, нормальность, моляльность, массовый процент или массовая доля, молярная доля) и давление насыщенного пара компонентов. Последние подчиняются законам Рауля и Генри.

Закон Рауля гласит: относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества (речь идет о бинарном растворе):

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = N_2, \quad (1)$$

где p_1^0 - давление пара растворителя,

p_1 - давление пара растворителя над раствором ($p_1 < p_1^0$),
 N_2 - мольная доля растворенного вещества.

Учитывая, что $N_1 + N_2 = 1$, получаем:

$$p_1 = p_1^0 N_1, \quad (2)$$

где N_1 - мольная доля растворителя.

Для многокомпонентного раствора имеем:

$$p_i = p_i^0 N_i, \quad (3)$$

из которого следует такая формулировка закона Рауля: при постоянной температуре равновесное парциальное давление пара p_i каждого компонента равно давлению пара p_i^0 этого компонента в чистом виде при данной температуре, умноженному на его мольную долю N_i в жидкой фазе (в растворе).

Зависимость (3) позволяет назвать идеальным (совершенным) такой раствор, который подчиняется закону Рауля во всей области концентрации от $N_i = 0$ до $N_i = 1$ и при всех температурах и давлениях. При этом насыщенный пар над раствором должен вести себя как идеальный газ. Образование такого раствора происходит без поглощения или выделения теплоты ($\Delta H=0$) и без изменения объема ($\Delta V=0$). Кроме того, силы взаимодействия между молекулами разных видов (E_{1-2}) равны силам взаимодействия между молекулами одного вида (E_{1-1} и E_{2-2}). Например, для бинарного раствора $E_{1-1}=E_{1-2}=E_{2-2}$. Изменение энтропии при смешении компонентов совпадает с изменением энтропии при смешении идеальных газов. Неидеальными называются растворы, для которых признаки

идеальных (совершенных) растворов отсутствуют. Для неидеальных растворов любые термодинамические свойства определяются не парциальными давлениями и концентрациями компонентов, а их парциальными летучестями (f_i) или активностями (a_i).

Предельно разбавленными называют растворы, в которых концентрация растворенного вещества бесконечно мала ($N_2 \rightarrow 0$). Для такого раствора давление пара растворителя (1) следует закону Рауля, т.е. (3):

$$p_1 = p_1^0 N_1,$$

но растворенное вещество подчиняется закону Генри, согласно которому при постоянной температуре парциальное давление пара растворенного вещества пропорционально его мольной доле, т.е.

$$p_2 = k_2 N_2, \quad (4)$$

где k_2 - коэффициент пропорциональности, называемый константой Генри (для неидеального раствора $k_2 \neq p_2^0$). Константа зависит от природы компонентов раствора и от температуры; она не зависит от давления.

Если в предельно разбавленном растворе, растворенное вещество нелетучее, то можно говорить только о давлении пара растворителя. Для таких растворов характерно понижение температуры кристаллизации (замерзания) и повышение температуры кипения по сравнению с чистым растворителем:

$$\Delta T_3 = E_{кр} \cdot m, \quad (5)$$

где $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3$ - величина, называемая понижением температуры замерзания (кристаллизации), T_3^0 - температура замерзания чистого растворителя, T_3 - температура замерзания раствора, m - моляльность раствора

$$m = \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1}, \quad (6)$$

g_1 - масса растворителя, g_2 - масса растворенного вещества, M_2 - молекулярная масса растворенного вещества; $E_{кр}$ - криоскопическая постоянная, величина, характеризующая природу растворителя, не зависит от природы растворенного вещества:

$$E_{кр} = \frac{R(T_3^0)^2 M_1}{1000 \Delta H}, \quad (7)$$

где T_3^0 - температура замерзания растворителя, ΔH - молярная теплота плавления растворителя, M_1 - молекулярная масса растворителя или

$$E_{кр} = \frac{(RT_3^0)^2}{1000 \lambda}, \quad (8)$$

где $\lambda = \frac{\Delta H}{M_1}$ - удельная теплота плавления растворителя.

Повышение температуры кипения имеет вид:

$$\Delta T_k = E_{эб} \cdot m, \quad (9)$$

где $\Delta T_k = T_k - T_k^0$,

T_k^0 - температура кипения чистого растворителя,

T_k - температура кипения раствора,

$E_{эб}$ - эбуллиоскопическая постоянная, величина, зависящая только от свойств растворителя:

$$E_{эб} = \frac{R(T_k^0)^2 M_1}{1000 \Delta H}, \quad (10)$$

где ΔH - молярная теплота испарения растворителя, или

$$E_{эб} = \frac{R(T_k^0)^2}{1000 l}, \quad (11)$$

где $l = \frac{\Delta H}{M_1}$ - удельная теплота испарения растворителя.

Уравнения (5) и (9) справедливы для бесконечно разбавленных растворов неэлектролитов. Растворы электролитов вследствие диссоциации растворенного вещества на опыте дают большие

понижения температуры замерзания и большие повышения температуры кипения, чем рассчитанные указанным формулам. Поэтому в уравнения (5) и (9) вносят поправку i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа, показывающий, во сколько раз увеличилось число частиц в растворе вследствие диссоциации, который равен

$$i = \frac{(\Delta T_z)_{\text{опыт}}}{(\Delta T_z)_{\text{теор}}} \quad \text{или} \quad i = \frac{(\Delta T_k)_{\text{опыт}}}{(\Delta T_k)_{\text{теор}}},$$

причем $i > 1$.

Зависимости (5), (9) и (6) удобно использовать для определения молекулярной массы M_2 растворенного вещества, и эти методы называются соответственно криоскопия (по понижению температуры замерзания раствора) и эбуллиоскопией (по повышению температуры кипения раствора):

$$M_2 = \frac{1000 \cdot E_{\text{кр. (эб.)}} \cdot g_2}{\Delta T \cdot g_1}. \quad (12)$$

Цель работы – определение молекулярной массы растворенного вещества криоскопическим методом.

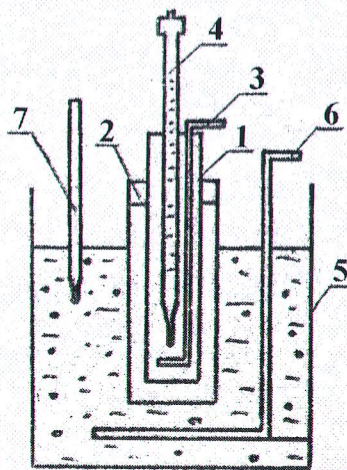


Рис. 5

Так как уравнение (5) справедливо только для разбавленных растворов, то ΔT должно быть малой величиной, не превосходящей несколько десятых долей градуса, поэтому температуры кристаллизации должны измеряться с большой точностью с помощью термометра Бекмана, описание которого дано в работе № 1.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Прибор для определения температуры кристаллизации жидкостей состоит из стеклянной пробирки 1 с мешалкой 3. В пробирке закреплен термометр Бекмана 4. Для более равномерного охлаждения пробирка вставлена в более широкую пробирку – воздушную рубашку 2. Толстостенный стакан 5, содержащий охлаждающую смесь, закрывается крышкой с тремя отверстиями, в одно из которых вставляется пробирка с рубашкой, в другое – мешалка 6, в третье – термометр 7 для измерения температуры охлаждающей смеси.

Готовят охлаждающую смесь из льда и соли и заполняют доверху стакан прибора, не вынимая воздушную рубашку. Отмеряют мерной пипеткой 50 мл растворителя (воды) и выливают в пробирку 1. После непродолжительного охлаждения растворителя вставляют термометр Бекмана, предварительно настроенный лаборантом. Определяют многократно температуру кристаллизации растворителя. Для этого, осторожно перемешивая жидкость, наблюдают за показаниями термометра Бекмана. Как правило, при охлаждении жидкость переохлаждается, температура ее падает ниже точки кристаллизации; при кристаллизации в результате выделения теплоты температура повысится. За относительную температуру кристаллизации принимают максимальный подъем ртути.

Пробирку из рубашки, находящейся в охлаждающей смеси, вынимают, расплавляют кристаллы растворителя, подогревая ее рукой, и снова повторяют опыт. Таким образом, определяют температуру кристаллизации не менее 3-4 раз, пока последние два определения температуры кристаллизации не будут отличаться более чем на 0,01 °С.

Взвешивают три навески исследуемого вещества (мочевина, сахар, глюкоза и т.д.) по указанию преподавателя на аналитических весах. Содержимое первой навески высыпают в рабочую пробирку через боковое отверстие и следят за тем, чтобы все вещество растворилось. Определяют температуру кристаллизации раствора 3-4 раза так же, как и для чистого

растворителя. Из полученных данных рассчитывают среднюю температуру кристаллизации, а также разность средних температур кристаллизации растворителя и раствора.

Берут вторую навеску исследуемого вещества, вводят в рабочую пробирку и определяют не менее 3 раз температуру кристаллизации раствора уже с большей концентрацией. То же самое повторяют и с третьей навеской.

Следует помнить, что несовпадение результатов параллельных определений может быть вызвано неодинаковыми условиями при проведении опыта. Для его успешного проведения необходимо соблюдать одинаковые условия каждого определения температуры отвердевания.

При неосторожном обращении с термометром Бекмана, можно легко стряхнуть капельки ртути из капилляра в запасной резервуар. Это повлечет за собой повторение всех операций в работе.

Неправильные показания термометра могут быть следствием того, что термометр касался стенок пробирки или мешалки.

Если кристаллы вещества не будут полностью расплавлены, переохлаждения не произойдет.

Результаты полученных измерений заносят в таблицу и рассчитывают молекулярную массу растворенного вещества, по формуле (3).

Находят среднюю молекулярную массу растворенного вещества, а также относительную ошибку по формуле

$$\frac{\mu_{\text{табл.}} - \mu_{\text{эсп.}}}{\mu_{\text{табл.}}} \cdot 100\%,$$

где $\mu_{\text{табл.}}$ – табличное значение молекулярной массы исследуемого вещества; $\mu_{\text{эсп.}}$ – молекулярная масса исследуемого вещества, рассчитанная по экспериментальным данным, и результаты заносят в таблицу:

| Опыт | Температура кристаллизации | | Понижение температуры кристаллизации | Навеска | Молекулярная масса растворенного вещества | |
|--------------|----------------------------|---------|--------------------------------------|---------|---|-----------|
| | Изменная | Средняя | | | Определенная | Табличная |
| Растворитель | | | | | | |
| Раствор 1 | | | | | | |
| Раствор 2 | | | | | | |
| Раствор 3 | | | | | | |

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ по теме "Растворы"

1. Что такое растворы? Их отличие от химических соединений.
2. Способы выражения концентрации растворов.
3. Предельно-разбавленные и совершенные растворы.
4. Законы Рауля и Генри. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля.
5. Химические потенциалы компонентов в совершенных и предельно-разбавленных растворах.
6. Повышение температуры кипения.
7. Понижение температуры кристаллизации.
8. Определение молекулярной массы растворенного вещества методами эбуллио- и криоскопии.
9. Закон распределения Нернста-Шилова.
10. Экстрагирование.

ТЕМА 3. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Физико-химический анализ – учение о зависимости свойств сложных систем от их состава. Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий или от состава системы, называется диаграммой состояния, или фазовой диаграммой.

Диаграммы состояния дают ответ на вопрос о том, из скольких и каких фаз состоит система заданного состава при данных условиях. Точки на диаграмме, описывающие общий состав и условия существования системы, называются «фигуративными». Зная число компонентов и определив число фаз по диаграмме, можно по правилу фаз рассчитать число степеней свободы, которое является важной физико-химической характеристикой системы. Это достигается с помощью правила фаз Гиббса

$$C = K + 2 - \Phi,$$

где C – число степеней свободы; K – число компонентов; Φ – число фаз; число 2 учитывает такие параметры состояния системы, как температура и давление.

Применяя правило фаз Гиббса к плоскостной диаграмме, характеризующей двухкомпонентную систему, следует записать:

$$C = K + 1 - \Phi,$$

так как число переменных уменьшается на единицу (либо давление, либо температура постоянны).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Наиболее распространенным методом построения диаграмм плавкости (температура – состав) является термический

анализ систем, основанный на наблюдении за изменением температуры системы при равномерном охлаждении ее, т.е. снятии зависимости температура – время (кривые охлаждения), что и представлено на рис. 6.

В зависимости от характера превращений, происходящих в охлажденном расплаве, изменяется и вид кривой охлаждения. Так, при охлаждении расплавленного химически индиви

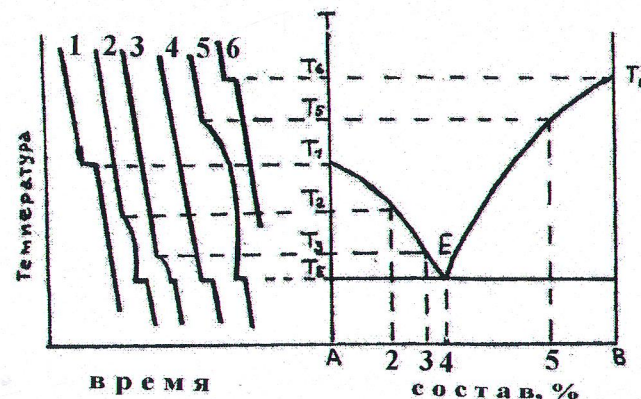


Рис. 6

дуального вещества (A или B) кривая плавно спадает до тех пор, пока не начнется кристаллизация. При этом выделяется теплота плавления и температура остается постоянной и равной температуре плавления до конца кристаллизации, что характеризуется горизонтальным участком на кривой охлаждения (кривые 1; 6). После того, как весь расплав затвердеет, температура снова начинает падать до полного охлаждения.

При охлаждении расплава, содержащего оба компонента, если они не образуют твердых растворов или химических соединений, в твердое состояние при кристаллизации сначала будет переходить лишь один из компонентов, а остающийся расплав будет обогащаться вторым компонентом, т.е. состав расплава будет изменяться и вместе с составом будет изменяться температура кристаллизации. Поэтому на кривой охла-

ждения нет горизонтального участка температурной остановки, а только излом, указывающий на замедление процесса охлаждения и освобождение теплоты плавления вследствие выделения кристаллов А (кривые 2, 3; температуры T_2 и T_3) или В (кривая 5; температура T_5).

При дальнейшем охлаждении расплав, насыщенный первым компонентом и непрерывно обогащающийся вторым, достигнет состояния насыщения и по отношению ко второму компоненту. Начиная с этого момента оба компонента будут совместно переходить в твердое состояние в том же соотношении, в котором они содержатся в расплаве, т.е. состав расплава перестанет изменяться и на кривой охлаждения появится горизонтальный участок. Расплав такого состава, отвечающего точке Е, называется эвтектическим и достигается во всех случаях при охлаждении расплавов, содержащих оба компонента (кривые 2, 3, 4, 5) при температуре T_E .

Кривая 4 соответствует эвтектическому составу, кристаллизующемуся при постоянной температуре T_E , без каких-либо изломов, так как при достижении этой температуры сразу начинается совместная кристаллизация обоих компонентов.

Таким образом, кристаллизация всех сплавов системы А-В заканчивается при температуре T_E . Горизонталь T_E называется линией солидуса, так как при более низких температурах существуют только твердые фазы, а жидкость полностью исчезает.

Линии T_1E и T_6E называются линиями ликвидуса, так как при температурах, лежащих выше этих линий, существует только жидкая фаза.

Линии ликвидуса имеют нисходящий характер, так как при небольших концентрациях растворенного вещества понижение температуры кристаллизации прямо пропорционально количеству добавленного вещества (см. работу "Криоскопия").

Цель работы – на основе опытных данных построить кривые охлаждения и диаграмму плавкости двойной системы Cd – Вi.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Получить у лаборанта шесть промаркированных тиглей из огнеупорного материала, в которых содержатся чистые вещества Cd и Вi, а также их сплавы: 80% Cd и 20% Вi; 60% Cd и 40% Вi; 40% Cd и 60% Вi; 20% Cd и 80% Вi. Включить электропечь и установить в нее тигель с кадмием, прикрыв его асбестовым колпачком. Поверхности металлов и сплавов предварительно засыпать угольным порошком для предотвращения окисления. Через некоторое время поднять колпачок щипцами и проверить, расплавился ли металл (при попытке погрузить стеклянный чехол термопары в расплав). Если содержимое тигля расплавилось, то его аккуратно с помощью щипцов переносят в кожух из огнеупорного кирпича, выполняющего роль термостата, чтобы охлаждение было не слишком быстрым, и погружают в тигель термопару. Термопара должна быть укреплена таким образом, чтобы ее стеклянный чехол не касался стенок и дна тигля, но чтобы при этом он был погружен в металл не менее, чем 1,5 – 2 см.

Возникающая термоэлектродвижущая сила пропорциональна разности температур, что и фиксируется потенциометром, шкала которого отградуирована в градусах Цельсия.

Кожух, в который помещен тигель с расплавом, закрывают и приступают к записи температуры через каждые 30 с. После окончания кристаллизации заканчивают измерение температуры, вынимают термопару и ставят в печь тигель со следующим сплавом (80% Cd и 20% Вi) и повторяют все операции. По окончании исследования всех сплавов и чистых металлов строят для каждого из них кривую охлаждения, откладывая на оси ординат температуру, а по оси абсцисс – время. Наиболее удобный масштаб: 30с – 1 мм; 5° – 2 мм.

При построении кривые охлаждения не должны пересекаться друг с другом. По температурным остановкам и изломам на кривых охлаждения строят диаграмму состояния в координатах температура – состав на том же листе миллиметро-

вой бумаги (см. рисунок). После построения определяют тип диаграммы плавкости и состав эвтектического сплава.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

В зависимости от своей природы жидкости в разных соотношениях смешиваются друг с другом – от практической нерастворимости в любых условиях до неограниченной взаимной растворимости. Ограниченная взаимная растворимость двух жидкостей наблюдается в системах со значительным отклонением от идеальности. Такая растворимость зависит от температуры, однако влияние температуры на разные системы различно.

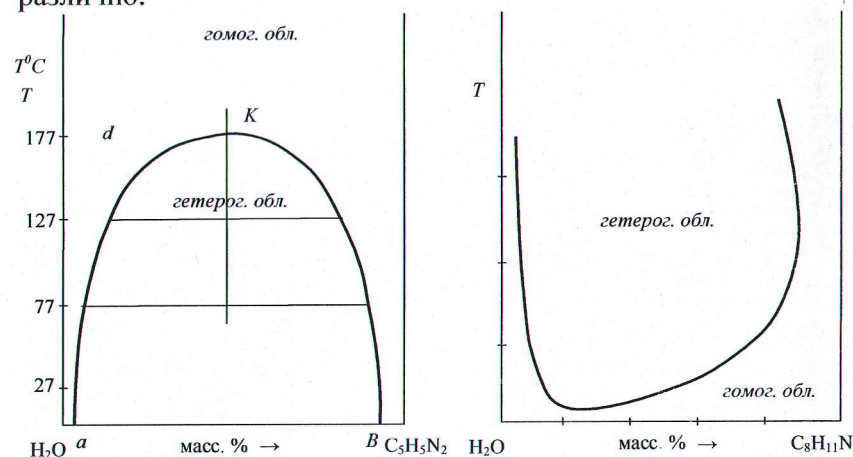


Рис. 7. Диаграмма состояния системы вода – анилин с верхней критической температурой растворимости при $p = \text{const}$

Рис. 8. Диаграмма состояния системы вода – 2, 4, 6 триметилпиридин с нижней критической температурой растворимости при $p = \text{const}$

Зависимость взаимной растворимости жидкостей от температуры при постоянном давлении представляют на диа-

граммах состояния в координатах температура – состав. С ростом температуры растворимость одного компонента в другом может как увеличиваться, так и уменьшаться. Температура, при достижении которой наступает неограниченная взаимная растворимость, называется критической температурой растворимости (КТР).

Наличие верхней или нижней КТР зависит от знака теплоты (энтальпии) образования раствора. Если, например, $\Delta H > 0$, то в соответствии с принципом Ле – Шателье растворимость будет увеличиваться с ростом температуры и система будет обладать верхней КТР; если $\Delta H < 0$, то растворимость будет увеличиваться при понижении температуры и система будет обладать нижней КТР. К числу первых относятся системы вода – фенол, вода – анилин, вода – нитробензол (рис. 7); к числу вторых: вода – 2, 4, 6- триметилпиридин, вода – триэтиламин (рис. 8).

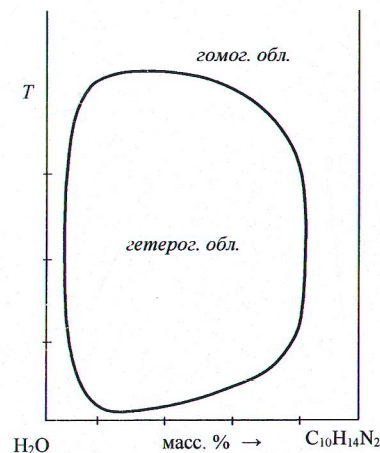


Рис. 9. Диаграмма состояния системы вода – никотин с верхней и нижней температурами растворимости при $p = \text{const}$

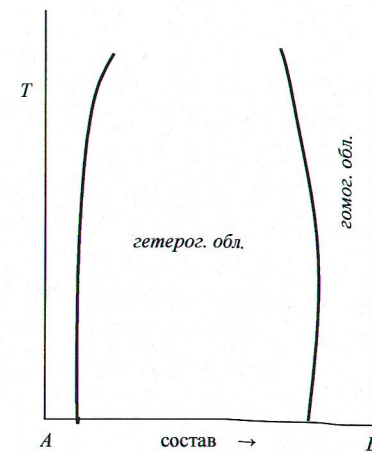


Рис. 10. Схема диаграммы ограниченно растворимых жидкостей

Кривая, выражающая зависимость состава равновесных фаз (т.е. с наибольшей возможной концентрацией) от температуры, называется *кривой расслоения (бинодальной кривой)*, так как она разделяет области существования гомогенных и гетерогенных систем.

На рис.7 приведена диаграмма состояния системы вода – анилин, в которой взаимная растворимость двух жидкостей увеличивается с увеличением температуры. На этой диаграмме кривая аКВ (кривая расслоения), делит диаграмму, как указывалось, на две области: гомогенную, лежащую выше кривой расслоения, и гетерогенную, находящуюся под кривой расслоения. Фигуративные точки в гомогенной области, например точка d, изображает состояние однофазной бивариантной системы $C_{\text{усл.}} = 2 - 1 + 1 = 2$. Любая фигуративная точка, лежащая внутри гетерогенной области, например точка O, изображает состояние двухфазной равновесной системы, обладающей при постоянном давлении одной степенью свободы $C_{\text{усл.}} = 2 - 2 + 1 = 1$. Характерная особенность расслаивающихся систем состоит в том, что с изменением состава всей системы при данной температуре составы отдельных равновесных фаз остаются неизменными, а изменяется только их количественное соотношение. С изменением температуры составы равновесных жидких фаз изменяются. При критической температуре растворимости (точка К) два раствора по составу сближаются друг с другом и становятся тождественными. Система, изображённая на диаграмме состоянием точкой К, при $P = \text{const}$ является инвариантной $C_{\text{усл.}} = 2 - 2 + 1 - 1 = 0$. При расчёте числа степеней свободы в этой системе необходимо учитывать равенство концентраций данного компонента в обеих равновесных жидких фазах.

Первые систематические исследования взаимной растворимости двух жидкостей были проведены В.Ф. Алексеевым. Им было установлено *правило прямолинейного диаметра*, согласно которому середины нод, соединяющих фигуративные точки равновесных растворов, образуют прямую линию, проходящую через максимум или соответ-

ственно через минимум границы области расслоения (через КТР).

Правило прямолинейного диаметра является приближённым и соблюдается лишь при условии, что состав выражается в массовых процентах. При переходе к мольным долям линия, проходящая через середины нод, уже не является прямой.

Иногда взаимная растворимость увеличивается как с повышением, так и с понижением температуры (системы с верхней и нижней КТР рис. 9). Примером является система вода – никотин.

Однако КТР не всегда достигается, так как при повышении температуры одна из жидкостей превращается в пар, а при понижении температуры одна из жидкостей кристаллизуется, в связи с чем нарушается равновесие жидкость – жидкость. Такова, например, система вода – этиловый эфир (рис. 10)

Цель работы – исследование взаимной растворимости системы фенол-вода, построение фазовой диаграммы и нахождение верхней критической температуры растворения.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В работе используется метод Алексеева, согласно которому для известных составов исследуемой системы определяют температуру гомогенизации смеси. Исходным раствором служит 75 %-й раствор фенола в воде. Готовим из него 70 %-й раствор, для чего наливаем в сухую широкую пробирку мерной пипеткой 6 мл исходного 75 %-го раствора фенола и добавляем 0,46 мл воды. Количество прибавляемой воды рассчитывается следующим образом: плотность 75 %-го раствора фенола равна $1,066 \text{ г/см}^3$, следовательно, 6 мл этого раствора весят $6 \cdot 1,066 = 6,396 \text{ г}$; составляем пропорцию и находим, сколько граммов чистого фенола содержится в 6 мл 75 %-го раствора:

100 г раствора – 75 г фенола;

6,396 г раствора – X г фенола;

$$X = \frac{6,396 \cdot 75}{100} = 4,797 \text{ г фенола};$$

количество воды, которое необходимо добавить для получения 70 %-го раствора также рассчитывается из пропорции

100 г раствора – 70 г фенола;

X г раствора – 4,797 г фенола;

$$X = \frac{4,797 \cdot 100}{70} = 6,853 \text{ г раствора};$$

следовательно, для получения 70 %-го раствора фенола нужно добавить $6,853 - 6,396 = 0,457$ г, т.е. 0,46 мл. Добавив указанное количество воды, закрываем пробирку пробкой, в которую вставляем термометр, и определяем температуру гомогенизации, нагревая раствор в водяной бане при непрерывном встряхивании. Определив грубо температуру гомогенизации, производим более точное определение температуры. Подготавливаем в двух стаканах водяные бани с температурами: в одном на 2 °С выше, в другом – на 2 °С ниже грубо найденной температуры гомогенизации. После этого производим более точное определение температуры гомогенизации, поочередно опуская пробирку в эти две бани и наблюдая в горячем стакане за температурой исчезновения мути (гомогенизации), а в холодном – за температурой появления мути (гетерогенизации). Температуры появления и исчезновения мути не должны расходиться более чем на 0,5 °С. Это достигается тем, что температура водяной бани будет близка к определяемой температуре, тогда при энергичном помешивании не будет наблюдаться ни перегрева, ни переохлаждения жидкости. Нагревание и охлаждение 70 %-го раствора фенола производим 2–3 раза, для получения точного значения температуры. После этого готовим 65; 60; 50 и 35 %-й растворы фенола, разбавляя 70 %-й и последующие растворы. Необходимое количество воды, рассчитанное, как указано выше, приведено в таблице:

| Концентрация фенола в воде, % | Объем добавляемой воды, мл | Концентрация фенола в воде, % | Объем добавляемой воды, мл |
|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 70 | 0,46 | 20 | 4,40 |
| 65 | 0,53 | 14 | 2,57 |
| 60 | 0,62 | 10 | 3,43 |
| 50 | 1,60 | 8,5 | 2,12 |
| 35 | 4,11 | | |

Для каждого из этих растворов находим температуру гомогенизации. Для получения температуры гомогенизации на второй ветви кривой готовим сначала 20 %-й раствор фенола в воде. Наливаем в пробирку 1,5 мл 75 %-го раствора и добавляем в него такое количество воды, чтобы получился 20 %-й раствор. Определяем его температуру гомогенизации. Затем последовательно готовим 14; 10; 8,5 %-й растворы фенола, каждый раз добавляя необходимое количество воды (см. таблицу) и определяя температуру гомогенизации для каждого раствора. По полученным экспериментальным данным строим диаграмму состояния температуры гомогенизации, а по оси абсцисс – состав смеси. По правилу прямолинейного диаметра находим критическую температуру растворения, а также отвечающий ей состав системы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

по теме “Гетерогенные равновесия”

1. Что такое фаза, компонент, степень свободы?
2. Правило фаз Гиббса и его применение к однокомпонентным системам.

3. В однокомпонентной системе в равновесии существуют пар, твердая и жидкая фазы. Чему равно число степеней свободы?

4. На чем основан термический анализ? Можно ли предвидеть характер кривых охлаждения, зная состав сплава?

5. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем: без химического взаимодействия, с химическим взаимодействием, с ограниченной и полной растворимостью в твердой фазе, с полиморфным превращением.

6. В каком случае для двухкомпонентной системы число степеней свободы будет равно нулю?

7. Сплавы каких составов для металлической системы будут иметь постоянную температуру кристаллизации?

8. Что такое линия ликвидуса, солидуса, сольвуса? Что такое эвтектика, сплав доэвтектический и заэвтектический?

9. Нарисовать наиболее типичную кривую охлаждения для бинарного сплава и рассчитать число степеней свободы для каждого участка кривой.

10. Что такое нода?

11. Правило рычага, его применение.

12. Нарисовать диаграммы с нижней критической температурой растворения, с верхней критической температурой растворения, с нижней и верхней критическими температурами растворения и диаграмму без них. Для каких систем характерны указанные диаграммы? Почему не достигается нижняя и верхняя температуры растворения?

13. Как влияет температура на взаимную растворимость ограниченно смешивающихся жидкостей и чем определяется это влияние?

14. Правило прямолинейного диаметра Алексева.

ТЕМА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Различают две основные формы проводимости электричества в проводниках: электронную и ионную. Электронной проводимостью обладают металлы, ионной – расплавы и растворы электролитов. В растворах электролитов перенос электричества осуществляется за счет перемещения ионов. Количественной характеристикой способности растворов переносить электрический ток является электропроводность. Электропроводность – это величина, обратная сопротивлению; в свою очередь сопротивление R зависит от длины проводника l , площади поперечного сечения S и удельного сопротивления ρ :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}. \quad (1)$$

Различают удельную (χ) и эквивалентную (λ) электропроводности.

Удельной электропроводностью называется электропроводность столба электролита, заключенного между двумя электродами площадью в 1 см^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Поскольку удельная электро-

проводность $\chi = \frac{1}{\rho}$, то

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S} \text{ и } \chi = \frac{l}{R \cdot S} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \quad (2)$$

где $\frac{l}{S}$ - постоянная электролитического сосуда (ячейки).

Величина удельной электропроводности прямо пропорционально зависит от числа ионов в единице объема (концен-

трации), скорости их перемещения и переносимого каждым ионом заряда (валентности). Эта зависимость выражается уравнением:

$$\chi = \frac{C\alpha F}{1000} (\mathcal{G}_k^0 + \mathcal{G}_a^0) = \frac{C\alpha}{1000} (l_k + l_a), \quad (3)$$

где α - степень диссоциации; C - концентрация (z - экв/л), \mathcal{G}_k^0 и \mathcal{G}_a^0 - абсолютные скорости движения катиона и аниона, т.е. скорости движения ионов, отнесенные к градиенту потенциала 1 В/см; F - число Фарадея; $l_k = F\mathcal{G}_k^0$ и $l_a = F\mathcal{G}_a^0$ - подвижности ионов и выражаются в единицах электропроводности Ом⁻¹см². Ионы H_3O^+ (гидратированный H^+) и OH^- имеют аномально высокую подвижность вследствие особого эстафетного механизма перемещения.

Эквивалентной электропроводностью называется электропроводность такого объема электролита $V = \frac{1}{C}$, в котором содержится 1 г - эквивалент вещества, причем электроды расположены на расстоянии 1 см друг от друга. Согласно определению эквивалентная и удельная электропроводности связаны соотношением

$$\lambda = \frac{\chi}{C} \cdot 1000 = \chi \cdot V = \alpha (l_k + l_a), \quad (5)$$

где $V = \frac{1}{C}$ называется разведением, а λ имеет размерность Ом⁻¹см². Разведение, при котором достигается максимальное значение эквивалентной электропроводности, условно называется бесконечным, а соответствующая ему электропроводность λ_0 (или λ_∞) называется эквивалентной электропроводностью при бесконечном разведении.

При бесконечном разведении взаимодействие между ионами отсутствует, можно считать, что каждый ион движется с максимальной скоростью и независимо от других ионов, $\alpha \rightarrow 1$ и уравнение (5) принимает вид:

$$\lambda_0 = l_k + l_a \quad (6)$$

и называется законом независимости движения ионов Кольрауша.

Эквивалентная электропроводность сильных электролитов отличается от электропроводности слабых электролитов не только величиной, но и характером зависимости от концентрации. Согласно эмпирической формуле Кольрауша для сильных электролитов

$$\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}. \quad (7)$$

$\lambda = f(\sqrt{C})$ - для сильных электролитов прямая линия, а для слабых - кривая. В этом уравнении угловой коэффициент "а" зависит от природы растворителя и температуры.

Доля количества электричества переносимого катионами и анионами равна числу переноса соответственно t_+ и t_- :

$$t_k = \frac{\mathcal{G}_k^0}{\mathcal{G}_k^0 + \mathcal{G}_a^0} = \frac{l_k}{l_k + l_a} = \frac{l_k}{\lambda_0}; t_a = \frac{\mathcal{G}_a^0}{\mathcal{G}_k^0 + \mathcal{G}_a^0} = \frac{l_a}{l_k + l_a} = \frac{l_a}{\lambda_0}. \quad (8)$$

При диссоциации бинарного слабого одно-однозначного электролита $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ константа равновесия будет равна

$$K_C = \frac{C_{A^+} \cdot C_{B^-}}{C_{AB}}. \quad (9)$$

Учитывая уравнение (5) и (6), получаем

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \quad (10)$$

Концентрации ионов C_{A^+} и C_{B^-} в момент равновесия равны $C_{A^+} = C_{B^-} = C\alpha$, а концентрация электролита AB в момент равновесия составляет $C - C\alpha$. Константа диссоциации будет иметь вид:

$$K_{\text{дис}} = K_C = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (11)$$

и называется законом разведения Оствальда.

Учитывая (10), соотношение (11) становится равным:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c\lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)} \quad (12)$$

Метод измерения электропроводности (кондуктиометрия) используется для определения произведения растворимости, кондуктометрического титрования и т.д.

Для вычисления электропроводности по уравнению (2) необходимо опытным путем найти сопротивления R и отношение I/S . Последнее зависит лишь от формы и размеров электродов, их относительного расположения, но не от природы электролита и концентрации, т.е. является константой сосуда, в котором производятся измерения (постоянная электролитической ячейки).

Для определения сопротивления исследуемый раствор наливают в сосуд с двумя платиновыми электродами, покрытыми платиновой чернью. Измерение сопротивления R слоя электролита, заключенного между электродами, осуществляется путем сравнения этого неизвестного сопротивления с известным с помощью мостика Кольрауша, где AB – измерительная проволока; R_1 и R_2 – плечи мостика; R_3 – магазин сопротивлений (известное сопротивление); R_x – сопротивление сосуда с раствором электролита.

Изменяя сопротивление R_3 и передвигая контакт D , находят для него такое положение, при котором нуль-индикатор показывает отсутствие тока. Этому положению контакта соответствует равенство отношений R_x/R_3 и R_1/R_2 , т.е. на участке CD не будет проходить ток, если выполняется равенство

$$\frac{R_x}{R_3} = \frac{R_1}{R_2}$$

На практике часто применяют более удобный в обращении мост Р-38. Сосуд (электролитическая ячейка) с платино-

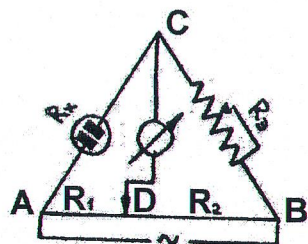


Рис. 11

выми электродами, наполненный электролитом, присоединяют к контактам R_x . Правила обращения с мостом Р-38 приведены на внутренней стороне крышки прибора.

Цель работы – установление зависимости удельной и эквивалентной электропроводности уксусной кислоты от концентрации, определение константы диссоциации последней.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

При всех измерениях электропроводности первоначально находят константу сосуда I/S по измерению сопротивления раствора электролита-эталоны, удельная электропроводность которого известна в широком интервале концентраций и температур. Обычно для этой цели используют раствор хлорида калия. Сосуд для измерения электропроводности ополаскивают дистиллированной водой и 2-3 раза исследуемым раствором. Затем наливают такое количество раствора, чтобы уровень жидкости превышал на 3-5 мм верхний край электродов. При всех измерениях объем жидкости в сосуде должен быть одним и тем же, поэтому наполнять сосуд следует с помощью мерного цилиндра. Наливают 50 мл 0,001 н. раствора хлорида калия и измеряют его сопротивление R , взяв среднее значение из трех определений. По уравнению (2) находят величину I/S :

$$\frac{I}{S} = R_{\text{KCl}} \cdot \kappa_{\text{KCl}}$$

Зависимость удельной электропроводности 0,001 н. раствора КСl от температуры приведена в таблице:

| t, °C | 18 | 20 | 25 |
|--|----------|----------|-----------|
| κ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹ | 0,000127 | 0,000133 | 0,0001473 |

Зная константу сосуда, можно определять удельную и эквивалентную электропроводности любого электролита.

Для выполнения работы в сосуд для измерения электропроводности наливают 50 мл 1н. уксусной кислоты и определяют сопротивление раствора, взяв среднее из трех значений. Закончив измерения с 1н. раствором, отбирают 25 мл этого раствора и добавляют 25 мл воды к оставшимся 25 мл 1 н. раствора уксусной кислоты. Полученный разбавлением 0,5 н. раствор взбалтывают и снова измеряют сопротивление, как указано выше. Подобное последовательное разбавление повторяют еще три раза, получая 0,25; 0,125; 0,0625 н. растворов уксусной кислоты и соответственно измеряя их сопротивление. По формулам (2) и (5) рассчитывают удельную и эквивалентную электропроводности, а по уравнению (12) – константу диссоциации уксусной кислоты для приведенных значений концентраций. Величину предельной эквивалентной электропроводности (λ_0) уксусной кислоты вычисляют по уравнению (6), подставив вместо l_k подвижность иона водорода:

$$l_{H^+} = 315(1 + 0,0154(t - 18)),$$

а вместо l_a – подвижность аниона уксусной кислоты:

$$l_{CH_3COO^-} = 35,5(1 + 0,0236(t - 18)),$$

где t – температура опыта, °С.

Вычисленная константа диссоциации несколько изменяется с концентрацией. Полностью независимой от концентрации является константа диссоциации, выраженная через активность (K_a).

Результаты измерений и вычислений представляют в виде сводной таблицы и двух кривых, изображающих зависимость:

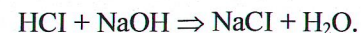
1. удельной электропроводности от концентрации;
2. эквивалентной электропроводности от концентрации.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Электропроводность раствора электролита пропорциональна сумме подвижностей ионов. Если в результате химической реакции один из ионов заменяется другим, более подвижным или менее подвижным, то электропроводность раствора возрастает или убывает. Характер изменения электропроводности при титровании, обусловленный замещением одних ионов другими, позволяет найти точки эквивалентности без использования индикатора.

Допустим, что соляную кислоту титруют раствором едкого натра. Раствор соляной кислоты, содержащий ионы водорода, обладающие аномально большой подвижностью, имеет и большую электропроводность. По мере прибавления едкого натра ионы водорода соединяются с гидроксо-ионами, образуя недиссоциированные молекулы воды, и заменяются ионами натрия с меньшей подвижностью:



При продолжающейся нейтрализации электропроводность раствора, содержащего кислоту, постепенно убывает, пока все ионы водорода не будут замещены ионами натрия, т.е. пока кислота не будет нейтрализована. При дальнейшем добавлении щелочи электропроводность снова возрастает вследствие увеличения общего числа ионов, и в особенности гидроксильных, обладающих большой подвижностью. Таким образом, в момент полной нейтрализации кислоты щелочью (эквивалентная точка) наблюдается наименьшее значение электропроводности, или, что одно и то же, наибольшее сопротивление (рис.12). Так как подвижность гидроксо-ионов меньше подвижности водородных ионов, то падение электропроводности (возрастание сопротивления) до точки эквивалентности

происходит круче, чем подъем электропроводности (падения сопротивления) после этой точки.

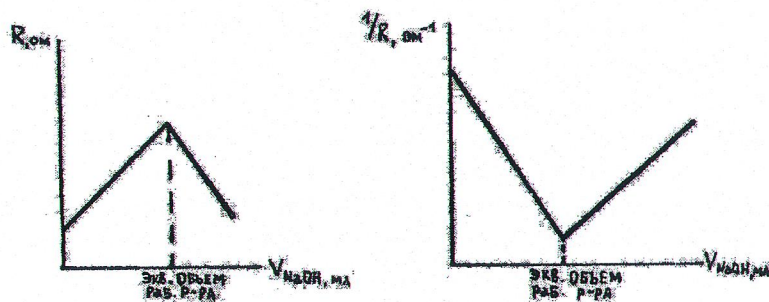
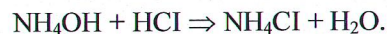
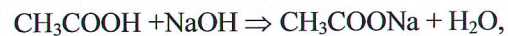


Рис. 12

В разобранным примере соляная кислота являлась исследуемым раствором, а щелочь – рабочим, т.е. раствором с заданной концентрацией. Чтобы линии зависимости R или $1/R$ от объема общего раствора были прямыми, объем титруемой жидкости должен практически не меняться, для этого необходимо титрующий раствор брать более концентрированным, чем исследуемый.

Таким же образом можно проводить кондуктометрическое титрование слабой кислоты сильным основанием и слабого основания сильной кислотой, например:



При титровании слабой кислоты сильным основанием и слабого основания сильной кислотой электропроводность раствора растет вследствие замещения слабо диссоциированной кислоты (основания) ее сильно диссоциированной солью. После точки эквивалентности электропроводность растет еще более круто, так как в растворе появляются ионы с большой подвижностью (OH^- или H^+) (рис. 13).

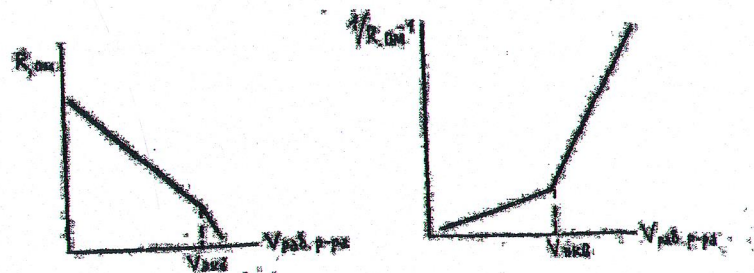
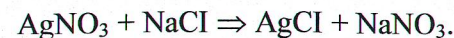


Рис. 13

Можно так же проводить титрование по методу осаждения, например:



Электропроводность раствора AgNO_3 при титровании NaCl до эквивалентной точки практически не меняется, так как ионы серебра и натрия имеют очень близкие значения подвижностей, а после эквивалентной точки электропроводность растет, так как подвижность иона хлора больше подвижности нитрат-иона (рис. 14).

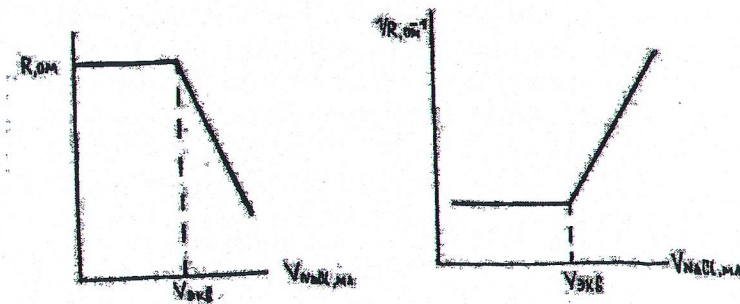


Рис. 14

Цель работы – определение концентрации раствора щелочи методом кондуктометрического титрования.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для измерений пользуются мостом Р-38, как описано в работе “Электропроводность электролитов”. Сосудом для титрования служит склянка, закрытая пробкой с тремя отверстиями. Большое отверстие предназначается для вливания рабочего раствора; в малые отверстия плотно вставлены платиновые электроды, впаянные в стеклянные трубки. Электроды покрыты платиновой чернью.

В склянку наливают заданный объем раствора КОН неизвестной концентрации, присоединяют электроды к контактам R_x моста Р-38. Приливая по 0,5 мл рабочего раствора 0,5 н. НСІ в содержимое склянки, тщательно взбалтывают раствор и измеряют сопротивление. Опыт продолжают до тех пор, пока не будет получено достаточное количество убывающих показаний сопротивления (5-6 точек).

Окончив опыт, строят график, откладывая по оси абсцисс количество миллилитров рабочего раствора, а по оси ординат – величину сопротивления, обратно пропорционального электропроводности раствора. График состоит из двух пересекающихся прямых. Абсцисса точки пересечения есть эквивалентная точка, отвечающая моменту полной нейтрализации.

Зная объем взятого исследуемого раствора и концентрацию рабочего раствора, а также объем рабочего раствора, пошедшего на титрование (из графика по эквивалентной точке), определяют концентрацию исследуемого раствора по формуле

$$c_{\text{исслед. р-ра}} \cdot V_{\text{исслед. р-ра}} = c_{\text{раб. р-ра}} \cdot V_{\text{раб. р-ра}},$$
$$c_{\text{исслед. р-ра}} = \frac{c_{\text{раб. р-ра}} \cdot V_{\text{раб. р-ра}} (\text{из графика})}{V_{\text{исслед. р-ра}}}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ по теме “Электропроводность электролитов”

1. Основные положения теории электролитической диссоциации, ее недостатки.
2. Закон разведения Оствальда.
3. Основные представления о модели сильного электролита.
4. Скорость движения ионов, абсолютная скорость и подвижность ионов.
5. Удельная электропроводность, ее зависимость от концентрации, температуры.
6. Эквивалентная электропроводность, ее зависимость от разведения, связь с удельной электропроводностью.
7. Предельная эквивалентная электропроводность. Закон независимости движения ионов Кольрауша.
8. Числа переноса.
9. Выражение степени диссоциации и константы диссоциации через эквивалентную электропроводность.
10. Измерение электропроводности.
11. Кондуктометрическое титрование.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

Электрохимическая система (цепь или гальванический элемент) состоит из различных фаз, содержащих заряженные частицы – ионы и электроны. На границах раздела фаз происходит переход заряженных частиц из одной фазы в другую, что объясняется стремлением системы к термодинамическому равновесию. При этом на границах раздела фаз возникают скачки потенциалов. Сумма скачков потенциала на всех границах раздела фаз равновесной электрохимической системы называется электродвижущей силой (э.д.с.) элемента или цепи.

Она может быть измерена как разность потенциалов фаз, находящихся на концах цепи в момент равновесия:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- , \quad (1)$$

где E - э.д.с., если величиной диффузионного потенциала можно пренебречь; $\varepsilon_+, \varepsilon_-$ - условные электродные потенциалы положительного и отрицательного электродов. Поскольку э.д.с. электрохимической системы может быть легко измерена, то принято электродный потенциал считать равным э.д.с. цепи, составленной из водородного и данного электрода. Водородный электрод при этом взят в стандартном состоянии ($a_{H^+} = 1$); парциальное давление водорода 1 атм и его потенциал при температуре 298 К условно принят за нуль. Электродные потенциалы при этом выражают в условной водородной шкале.

Электродные потенциалы рассчитываются по уравнению Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{OX}}{a_{Red}} , \quad (2)$$

где ε - потенциал электрода; ε^0 - стандартный потенциал электрода; z - число электронов, участвующих в электродной реакции; a_{OX} и a_{Red} - активности восстановленной и окисленной форм веществ, участвующих в электродной реакции.

Множитель $\frac{2,3RT}{F}$ при $T=298$ К, $R=8,31$ Дж/моль·К и $F=96500$ Кл равен 0,059 и формула (2) имеет вид:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{OX}}{a_{Red}} . \quad (3)$$

По свойствам веществ, участвующих в потенциалопределяющих (электродных) процессах принята следующая классификация электродов: электроды первого и второго рода, окислительно-восстановительные (редокси-электроды).

Электроды первого рода – это электроды, в потенциалопределяющих реакциях которых участвует один вид ионов. Сюда относят металлические электроды, обратимые относи-

тельно катионов (в том числе и амальгамные, и водородные, и неметаллические, обратимые относительно анионов (газовые: хлорный, кислородный и т.д.).

Например:

а) серебряный электрод Ag / Ag^+ ; $Ag - e \rightarrow Ag^+$;

$$a_{OX} = a_{Ag^+}; a_{Red} = a_{Ag} = 1; n = 1.$$

$$\varepsilon_{Ag/Ag^+} = \varepsilon_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{Ag^+}; \quad (4)$$

б) амальгамный электрод $Hg, Cd / Cd^{2+}$; $Cd - 2e \rightarrow Cd^{2+}$;

$$a_{OX} = a_{Cd^{2+}}; a_{Red} = a_{Cd}; n = 2.$$

$$\varepsilon_{ам} = \varepsilon_{Cd/Cd^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd}};$$

в) газовый (неметаллический) электрод – хлорный

$Pt, Cl_2 / Cl^-$; $Cl^- - e \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2$; $a_{OX} = a_{Cl_2} = P_{Cl_2}$; $a_{Red} = a_{Cl^-}$; $n = 1$.

$$\varepsilon_{Cl_2/Cl^-} = \varepsilon_{Cl_2/Cl^-}^0 - \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{Cl^-}}{P_{Cl_2}^{1/2}} . \quad (5)$$

Электроды второго рода состоят из трех фаз: металл, покрыт его труднорастворимой солью и погружен в раствор, содержащий анионы, одноименные с анионами соли. В потенциалопределяющей реакции на таких электродах принимают участие как катионы, так и анионы.

Например: $Ag, AgCl_{me} / KCl$; $Ag + Cl^- - e \rightarrow AgCl_{me}$;

$$a_{OX} = a_{AgCl_{me}} = 1; a_{Red} = a_{Ag} = 1; a_{Red} = a_{Cl^-}; n = 1.$$

$$\varepsilon_{хл.сеп.} = \varepsilon_{хл.сеп.}^0 - \frac{0,059}{1} \lg a_{Cl^-} . \quad (6)$$

Окислительно-восстановительные электроды (редокси-электроды) – это электроды, в потенциалопределяющих реакциях которых не участвуют простые вещества – газы, металлы. Такие электроды, как правило, состоят из инертного вещества с электронной проводимостью (например, платина), погру-

женного в раствор, содержащий вещества с различной степенью окисления Red и Ox.

Например: $Pt / Fe^{3+}, Fe^{2+}; Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}; a_{Ox} = a_{Fe^{3+}};$
 $a_{Red} = a_{Fe^{2+}}; n = 1.$

$$\varepsilon_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = \varepsilon_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \quad (7)$$

Электрохимические цепи (элементы) классифицируются по источнику возникновения электрической энергии (на химические и концентрационные) и по наличию или отсутствию диффузионного потенциала (цепи с переносом и цепи без переноса).

Химические цепи – это гальванические элементы, в которых электрическая энергия возникает за счет энергии химической реакции, протекающей в элементе.

Например: $(-)^A Zn / Zn^{2+} // Ag^+ / Ag^{(+)}K$
 на левом электроде (аноде): $Zn - 2e \Leftrightarrow Zn^{2+};$
 на правом электроде (катоде): $Ag^+ + e \Leftrightarrow Ag.$

Суммарная реакция в цепи $Zn + 2Ag^+ \Leftrightarrow Zn^{2+} + 2Ag.$
 Э.д.с. химической цепи определяется как разность потенциалов положительного и отрицательного электродов по уравнению (1) с учетом (2):

$$E = \varepsilon_{Ag / Ag^+}^0 - \varepsilon_{Zn / Zn^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ag^+}^2}{a_{Zn^{2+}}}, \quad (8)$$

где $E^0 = \varepsilon_{Ag / Ag^+}^0 - \varepsilon_{Zn / Zn^{2+}}^0$ - стандартная ЭДС элемента.

Концентрационные электрохимические цепи – это элементы, в которых источником электрической энергии является процесс выравнивания концентраций (активностей). Последние состоят из электродов с одинаковыми потенциалопределяющими реакциями, которые отличаются друг от друга активностями (концентрациями) участвующих в них веществ. В связи с этим *концентрационные* цепи делятся на две группы:

1) цепи, в состав которых входят два электролита с различной активностью ионов, но с одинаковыми электродами.

Например: $(-)^A Ag / AgNO_3 // AgNO_3 / Ag^{(+)}K$
 $a_1 < a_2$

с учетом (1) и (2) $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}; \quad (9)$

2) цепи с одним электролитом и с электродами, отличающимися по количественному составу (концентрации), например, с амальгальными или газовыми:

$(-)^A Hg, Cd / Cd^{2+} / Cd, Hg^{(+)}K$

$$\begin{matrix} a_1 & a_2 \\ a_1 & > a_2 \end{matrix}$$

с учетом (1) и (2) $E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}; \quad (10)$

$(-)^A Pt, H_2 / H^+ / H_2, Pt^{(+)}K$

$$P_1 > P_2$$

с учетом (1) и (2) $E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (11)$

Разность потенциалов, возникающая на границе раздела двух растворов разной природы или концентрации, вызванная диффузией ионов с различными подвижностями, называется диффузионным потенциалом. Концентрационная электрохимическая цепь

$Ag / AgNO_3 / AgNO_3 / Ag$

$$a_1 < a_2$$

характеризуется наличием диффузионного потенциала,

так как $l_{NO_3^-} > l_{Ag^+}$ и $\varepsilon_{diff} = \frac{l_a - l_k}{l_k + l_a} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (12)$

Такая цепь называется с переносом. Концентрационные цепи с одним электролитом и с электродами, различающимися

по концентрации, не имеют диффузионного потенциала и называются цепями без переноса.

Связь между термодинамическими функциями ΔG , ΔS , ΔH и электродвижущей силой электрохимической системы определяется уравнениями:

$$\Delta G = -ZFE \quad (13)$$

$$\Delta S = ZF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (14)$$

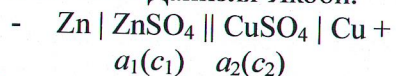
$$\Delta H = -ZFE + ZTF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (15)$$

$$E = -\frac{\Delta H}{ZF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (16)$$

$$\ln K_a = \frac{ZFE}{RT} \quad (17)$$

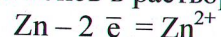
Метод измерения э.д.с. (потенциометрия) также используется для определения pH растворов, потенциометрического титрования, определения коэффициентов активности и т.д.

В качестве примера в лабораторной работе рассматривается гальванический элемент Даниэля-Якоби.

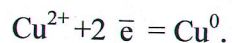


Границы раздела фаз обозначают вертикальными черточками. Двойная черта обозначает, что потенциал на границе соприкосновения раствора, вызванный диффузией ионов и различными подвижностями, исключен.

В указанном гальваническом элементе происходит окисление цинка и переход его ионов в раствор:

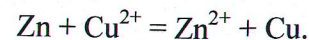


и одновременное восстановление ионов меди на медном электроде:



Цинковый электрод является в этом элементе отрицательным (анодом), медный – положительным (катодом). Суммируя

процессы у электродов, получаем реакцию, идущую в элементе:



Э.д.с. согласно (1) равна $E = \varepsilon_+ - \varepsilon_-$, где E – электродвижущая сила гальванического элемента; ε_+ – потенциал положительного электрода; ε_- – потенциал отрицательного электрода.

Зависимость электродного потенциала от активности (концентрации) в момент равновесия согласно (3) выражается уравнением

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{Me}^{z+}}$$

Между активностью и концентрацией существует зависимость

$$a = f c_m \quad (18)$$

где f – средний коэффициент активности; c_m – моляльная концентрация (число моль/1000г H_2O) электролита. В разбавленных растворах $f = 1$, $a = c_m$ и

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{Me}^{z+}} \quad (19)$$

Итак, электродвижущая сила элемента Даниэля-Якоби с учетом электродных потенциалов равна

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - \varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$

$$\varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (20)$$

$$\varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (21)$$

$$E = \underbrace{\varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0}_{E^0} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad \text{или} \quad (22)$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{ZnSO}_4}}{a_{\text{CuSO}_4}} \quad (23)$$

Учитывая, что в разбавленных растворах $a = c_m$, получаем

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_{\text{CuSO}_4}}{c_{\text{ZnSO}_4}}, \quad (24)$$

где E^0 - стандартная э.д.с. гальванического элемента, равная разности стандартных электродных потенциалов.

При измерении э.д.с. гальванических элементов необходимо, чтобы химическая реакция в гальваническом элементе осуществлялась обратимо, что возможно при небольшой величине протекающего тока. Этому требованию удовлетворяет компенсационный метод измерения э.д.с., сущность которого состоит в том, что э.д.с. исследуемого элемента компенсируется

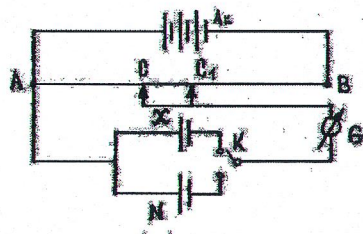
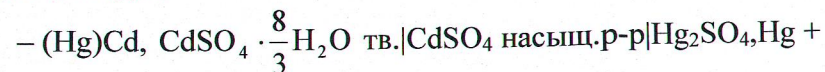


Рис. 15

равной и противоположно действующей разностью потенциалов аккумуляторов, так что в контуре AXKGCA ток равен нулю: X - исследуемый элемент; N - нормальный элемент Вестона; Ak - аккумулятор; K - переключатель; G - гальванометр. Аккумулятор замыкает реохорд AB. Если отрицательный электрод аккумулятора подключен к клемме A, то к ней же следует подключать и отрицательный электрод исследуемого элемента X: тогда ток от элемента будет направлен навстречу току аккумулятора. Положительный полюс элемента X через переключатель K, гальванометр G присоединяют к подвижному контакту, скользящему по проволоке AB. Перемещая подвижный контакт, находят положение C, когда ток через гальванометр G не идет. Это указывает на то, что падение напряжения элемента

(равное его э.д.с.) равно падению напряжения аккумуляторов на участке AC. Для определения этой величины применяют нормальный элемент Вестона, который принят в качестве международного эталона вследствие отличной воспроизводимости его э.д.с.:



В нем идет реакция:



Э.д.с. этого элемента $E_N = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} (t - 20)$ В. Элемент Вестона включают вместо испытуемого элемента с помощью переключателя K и отмечают положение подвижного контакта (отрезок AC') при отсутствии тока через гальванометр. Падение напряжения на единицу длины проволоки AB

тогда равно $\frac{E_N}{AC'}$. Умножив эту величину на отрезок AC, соответствующий компенсации э.д.с. исследуемого элемента, получим

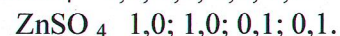
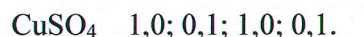
$$E_x = E_N \cdot \frac{AC}{AC'}$$

Измерение э.д.с. можно проводить с помощью потенциометра постоянного тока.

Цель работы: 1. Вычисление и измерение э.д.с. элемента Якоби-Даниэля при заданных концентрациях солей. Исследование влияния концентрации растворов солей меди и цинка на величину э.д.с. элемента, сравнение последней с рассчитанными значениями. 2. Измерение потенциалов медного и цинкового электродов в зависимости от концентрации и сравнение последних с рассчитанными значениями.

✓ ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Вычисление э.д.с. можно выполнить по формуле (23) с учетом (18) при следующих молярных (число моль/1000г H₂O) концентрациях растворов:

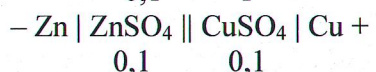
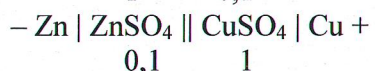
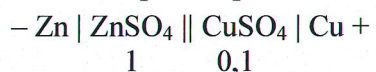
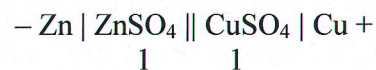


Стандартные значения потенциалов цинкового и медного электродов принимают равными: $\varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,763\text{В}$ и

$\varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,334\text{В}$. Средние коэффициенты активности CuSO_4

и ZnSO_4 при $c_m = 0,1$ и 1 соответственно равны $0,15$ и $0,04$.

Для измерения э.д.с. составляют следующие гальванические элементы:



Прежде чем приступить к измерениям, следует тщательно вымыть сосуды для электродов и ополоснуть их сначала дистиллированной водой, затем раствором, который будет заливаться в сосуды. Так как на величине потенциала сказывается и состояние поверхности электрода, то перед измерением необходимо зачистить поверхность обоих электродов.

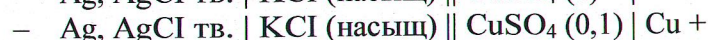
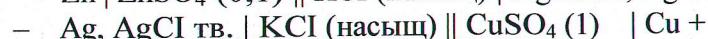
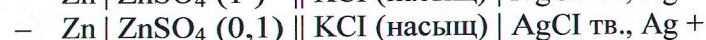
Концы сифонной трубки с насыщенным раствором KCl для устранения диффузионного потенциала промывают дистиллированной водой, обтирают фильтровальной бумагой и вводят в электродные сосуды непосредственно перед измерением.

Измерение э.д.с. производят с помощью потенциометра. Данные измерений сравниваются с теоретическими значениями э.д.с. и делается вывод о влиянии концентрации электролитов ZnSO_4 и CuSO_4 на величину э.д.с.

2. Вторая часть работы состоит в экспериментальном и теоретическом определении потенциалов медного и цинкового электродов. Для этой цели используются те же электроды, что

и в первой части работы, но в качестве стандартного электрода сравнения применяется насыщенный хлорсеребряный электрод. Измерение потенциалов медного и цинкового электродов необходимо провести как для 1 , так и для $0,1$ (моль/1000г H_2O) концентраций соответствующих растворов. Хлорсеребряный электрод, обмытый дистиллированной водой и протертый фильтровальной бумагой, опускают прямо в сосуд для электродов.

Составляют следующие гальванические элементы:



Измерение э.д.с. производится с помощью потенциометра, как указано в первой части работы. Расчет потенциалов электродов осуществляется по формулам

$$E = \varepsilon_{\text{сл.сер}} - \varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} \Rightarrow \varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \varepsilon_{\text{сл.сер}} - E,$$

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - \varepsilon_{\text{хл.сер}} \Rightarrow \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varepsilon_{\text{хл.сер}} + E.$$

Значение потенциала хлорсеребряного электрода при $t = 25^\circ\text{C}$ принимают равным $0,222\text{В}$.

Теоретический расчет потенциалов цинкового и медного электродов производят по формуле (20 и 21), заменив $a_{\text{Cu}^{2+}}$ на a_{CuSO_4} и $a_{\text{Zn}^{2+}}$ на a_{ZnSO_4} и, учитывая, (18).

На основании полученных данных делается вывод о влиянии десятикратного разбавления соли на потенциалы цинкового и медного электродов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ по теме "Электродвижущие силы"

1. Обратимые и необратимые гальванические элементы. Термодинамика гальванических элементов (зависимость э.д.с. от температуры)

2. Возникновение электродного потенциала.
3. Формула Нернста для равновесного электродного потенциала. Стандартный водородный электрод. Стандартные потенциалы. Вычисление э.д.с. и электродных потенциалов.
4. Типы электродов: электроды первого рода; электроды второго рода; окислительно-восстановительные электроды (редокс- электроды); газовые электроды.
5. Измерение э.д.с. Нормальный элемент Вестона.
6. Классификация гальванических элементов: концентрационные и химические, с переносом и без переноса (без жидкостного потенциала).
7. Диффузионный потенциал.
8. Применение метода э.д.с. для определения термодинамических величин.

ТЕМА 5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Любые гетерогенные процессы проходят через поверхности раздела фаз: жидкость- жидкость, жидкость – газ, твёрдое тело – газ, твёрдое тело – жидкость или твёрдое тело – твёрдое тело.

Состояние вещества у поверхности раздела соприкасающихся фаз отличается от его состояния в объеме вследствие различия молекулярных полей в разных фазах. Это различие вызывает особые поверхностные явления на границах раздела фаз. Молекулы поверхностного слоя имеют меньшее координационное число, чем молекулы в объеме фазы, где силы межмолекулярного взаимодействия скомпенсированы и их равнодействующая равна нулю. Молекулы поверхностного слоя характеризуются наличием поля нескомпенсированных межмолекулярных сил поверхностного слоя. Под действием этих сил молекулы как бы втягиваются внутрь фазы, поверхность стремится к уменьшению (например, капля жидкости имеет сферическую форму). В этом суть явления поверхностного натяжения (σ), т.е. поверхностное натяжение – это допол-

нительная энергия, которая требуется для создания новой поверхности.

Наличие поля нескомпенсированных межмолекулярных сил поверхностного слоя приводит к притягиванию молекул вещества из соседней фаз. Поэтому все твердые тела, особенно пористые, обладают способностью поглощать из объема фазы и удерживать на своей поверхности вещество. *Такое изменение (обычно повышение) концентрации вещества на поверхности раздела фаз называется адсорбцией*; вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, – *адсорбентом*, а вещество поглощаемое – *адсорбатом*.

Взаимодействие между частицами адсорбента и адсорбата может осуществляться за счет ван-дер-ваальсовых сил, а также за счет ковалентных или химических сил. В зависимости от характера сил взаимодействия различают физическую адсорбцию и хемосорбцию. Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван дер Вальса), в которых главную роль играет электростатическое взаимодействие: ориентационное при адсорбции полярных молекул на поверхностях, постоянные электростатические заряды; индукционное, обусловленное появлением в адсорбированных молекулах дипольных моментов, наведенных зарядами поверхности. В более важных для практики случаях адсорбции неполярных веществ на неполярных или малополярных адсорбентах основное значение в адсорбционных силах имеет дисперсионный эффект, обусловленный флуктуациями плотности электронных облаков атомов, находящихся в поверхностном слое, т. е. за счёт мгновенных диполей. Хемосорбция – это процесс, связанный с образованием поверхностного химического соединения.

Если в процессе адсорбции происходит одновременно и конденсация газообразного вещества в порах адсорбента, то она называется капиллярной конденсацией.

Количество адсорбированного вещества данным адсорбентом зависит от химической природы вещества, от его кон-

центрации в данной фазе, от температуры и т.д. и может изменяться в широких пределах.

Зависимость величины адсорбции от концентрации растворенного вещества в состоянии адсорбционного равновесия выражается уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра.

$$a = a_0 \frac{bc}{1 + bc} \quad (1)$$

где a – количество вещества в моль, адсорбированного 1 г адсорбента; c – концентрация раствора после достижения им адсорбционного равновесия; a_0 и b – постоянные, характерные для адсорбированного вещества и адсорбента (a_0 – предельная адсорбция, или емкость монослоя, т.е. количество адсорбированного вещества, покрывающего поверхность адсорбента плотным монослоем; b – константа адсорбционного равновесия).

Уравнение Ленгмюра (1) можно привести к линейному виду:

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_0} \cdot c + \frac{1}{a_0 b} \quad (2)$$

Величины a_0 и b не зависят от концентрации, поэтому полученное уравнение есть уравнение прямой в координатах $\frac{c}{a} = f(c)$. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, дает величину $\frac{1}{a_0 b}$, а тангенс угла наклона прямой равен $\frac{1}{a_0}$. Таким образом, имеется возможность расчета постоянных a_0 и b .

Если адсорбирующей поверхностью является поверхность раствора, граничащего с воздухом, а адсорбируемое вещество находится в растворе, то адсорбция (Γ) определяется по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T, \quad (3)$$

σ – поверхностное натяжение, c – концентрация растворенного вещества, моль/л; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ – поверхностная активность.

Из уравнения (3) следует, что направление процесса – концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, переход в объем жидкой фазы – определяется

знаком производной $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$. Если $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T < 0$, следовательно,

вещество накапливается в поверхностном слое $\Gamma > 0$ (положительная адсорбция) – это поверхностно-активные вещества

(ПАВ). Если $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T > 0$, следовательно, вещество уходит в

глубь фазы $\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция) – это поверхностно-инактивные вещества.

К поверхностно-инактивным веществам относятся неорганические электролиты: кислоты, щелочи и соли. Поверхностно-активные вещества – это некоторые органические соединения, содержащие полярные функциональные группы (спирты, жирные кислоты мыла и т.д.)

Изменение поверхностного натяжения под действием ПАВ влияет на смачиваемость твердых тел жидкостью, что и используется в технике. Например, позволяет отделять пустую породу и руду при флотации руд, ускоряет механическую обработку металлов, бурение горных пород, очистка тканей и т.д.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

АДСОРБЦИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ УГЛЕМ

Цель работы – изучение зависимости величины адсорбции уксусной кислоты от ее концентрации, построение изотермы адсорбции и определение постоянных a_0 и b в уравнении Ленгмюра.

Экспериментально адсорбцию на единицу массы адсорбента (активированный уголь) определяют по разности концентраций адсорбата (уксусной кислоты) до адсорбции и после неё.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Исходя из 1 н. раствора уксусной кислоты, готовят в трех пронумерованных колбах емкостью 100 мл растворы разных концентраций. Для этого мерными пипетками наливают в пронумерованные колбы указанные объемы кислоты и добавляют воду до метки (см. таблицу).

2. В четыре пронумерованных стаканчика на 50 мл насыпают по 1 г активированного угля и вливают пипеткой по 25 мл приготовленных растворов. В течение 20 мин содержимое стаканчиков взбалтывают на магнитной мешалке.

| Объем вливаемой кислоты, мл | Объем добавляемой воды (до метки) | Общий объем раствора, мл | Концентрация, н. | |
|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------|------------------|-------|
| | | | Приблизительно | Точно |
| 100 | - | 100 | 1 | |
| 50 | 50 | 100 | 0,5 | |
| 25 | 75 | 100 | 0,25 | |
| 10 | 90 | 100 | 0,1 | |

3. Во время, в течение которого происходит процесс адсорбции, определяют точно начальные концентрации растворов методом титрования. Для этого в четыре пронумерованные конические колбы на 100 мл отбирают мерными пипетками пробы: из 1-го и 2-го растворов по 2 мл, из 3-го и 4-го по 5 мл. Пробы разбавляют, приливая в каждую по 25 мл воды, добавляют 2 – 3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором КОН. Каждый раствор необходимо титровать 2-3 раза. Титрование производить, начиная с кислоты с наименьшей концентрации, переходя к более концентрированным растворам.

4. После взбалтывания содержимое стаканчиков отфильтровывают от угля через воронки с сухими бумажными фильтрами в сухие пронумерованные колбочки.

5. Определяют концентрации растворов уксусной кислоты после адсорбции, отбирая пробы в тех же количествах, что и при титровании исходных растворов, добавляя по 25 мл воды и титруя 0,1 н. раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

6. По данным титрования рассчитывают исходные (до адсорбции) и равновесные (после адсорбции) концентрации растворов уксусной кислоты, пользуясь соотношением:

$$c_k \cdot V_k = c_{щ} \cdot V_{щ},$$

где c_k и $c_{щ}$ – концентрации соответственно кислоты и щелочи, г-экв/л; V_k и $V_{щ}$ – их объемы.

Если обозначить исходную концентрацию через c_0 , а концентрацию после адсорбции через c , учитывая, что кислота адсорбировалась 1 г угля в объеме раствора, равном 25 мл, то величина адсорбции a определяется по формуле

$$a = \frac{(c_0 - c) \cdot 25}{1000 \cdot 1} = \frac{c_0 - c}{40}. \quad (4)$$

Результаты вносят в таблицу:

| Номер раствора | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|
| $V_{\text{кислоты}}$ | | | | |
| $c_{\text{КОН}}$ | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| $V_{\text{ОКОН(сред.)}}$ | | | | |
| c_0 | | | | |
| $V_{\text{КОН(сред.)}}$ | | | | |
| c | | | | |

Продолжение таблицы

| | | | | |
|-----------------------------|--|--|--|--|
| $c_0 - c$ | | | | |
| $a = \frac{c_0 - c}{40}$ | | | | |
| $\frac{c}{a}$ | | | | |
| $a = a_0 \frac{bc}{1 + bc}$ | | | | |

По данным таблицы строят графики в координатах $a = f(c)$ и $\frac{c}{a} = f(c)$. Из последнего графика находят постоянные величины a_0 и b уравнения Ленгмюра и рассчитывают адсорбцию по уравнению (1). По полученным значениям строят на графике $a = f(c)$ вторую изотерму адсорбции, которая при тщательном выполнении эксперимента очень близка к первой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Существование молекулярного поверхностного слоя приводит к тому, что увеличение поверхности требует затраты работы. Величина этой работы, отнесенная к единице поверхности, получила название поверхностного натяжения.

Одним из способов определения поверхностного натяжения жидкостей является измерение давления образования пузырьков воздуха внутри жидкости. Если трубку с капиллярным кончиком опустить в жидкость и создать разность между давлениями воздуха внутри трубки и вне ее, то по мере увеличения этой разности у кончика капилляра будет образовываться пузырек воздуха. Сила поверхностного натяжения будет препятствовать образованию этого пузырька. Чтобы пузырек смог преодолеть эту силу и оторваться от кончика трубки, дав-

ление должно достигнуть некоторой вполне определенной величины.

Если трубку погрузить в жидкость с другим коэффициентом поверхностного натяжения, то необходимое для отрыва пузырька давление будет иметь другую величину. Отношение максимального давления P_1 в первом случае к максимальному давлению P_2 во втором случае равно отношению коэффициентов поверхностного натяжения первой σ_1 и второй σ_2 жидко-

стей:
$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} . \quad (*)$$

Если известен коэффициент поверхностного натяжения одной из жидкостей, то можно вычислить его для другой жидкости. Для многих жидкостей коэффициенты поверхностного натяжения известны. Например, коэффициент поверхностного натяжения чистой воды при 20 °С равен 7,28 мкДж/см² ($77,8 \cdot 10^{-3}$ н/м).

Вода является сильно полярным веществом. Если добавлять к ней менее полярные вещества, то наблюдается адсорбция их на границе воды с воздухом. Концентрируясь на поверхности воды, эти вещества понижают ее поверхностное натяжение. Такие вещества называют поверхностно-активными. Различные поверхностно-активные вещества в различной степени понижают поверхностное натяжение. Чем активнее вещество, тем при определенной концентрации оно больше понижает поверхностное натяжение.

Адсорбция поверхностно активного вещества на данной поверхности раздела находится в линейной зависимости от его поверхностной активности, как это видно из формулы Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T ,$$

Цель работы – ознакомление с одним из методов определения поверхностного натяжения жидкостей. Исследование влияния концентрации поверхностно-активных веществ на величину поверхностного натяжения.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для измерений пользуются прибором Ребиндера (рис. 16).

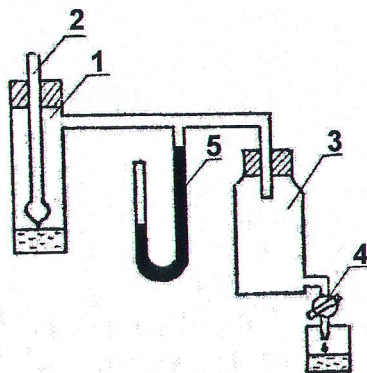


Рис. 16

В пробирку 1 первоначально наливают дистиллированную воду, после чего закрывают пробкой со вставленной в нее трубкой с капиллярным кончиком 2. Количество жидкости в пробирке должно быть таково, чтобы капиллярный кончик трубки лишь слегка касался жидкости. Разрежение воздуха в пробирке создается с помощью аспиратора 3, из которого выпускают воду с помощью крана 4 каплями, чтобы при этих условиях проскакивали отдельные пузырьки. В течение всех опытов необходимо скорость истечения воды поддерживать с помощью крана 4 и высоты столба ее в аспираторе постоянной. Аспиратор и пробирка соединены с манометром 5. При достижении разности давлений вне и внутри пробирки максимальной величины из кончика капилляра через поверхностный слой жидкости продавливается пузырек воздуха. Чем больше коэффициент поверхностного натяжения жидкости, тем большую степень разрежения требуется создать в приборе. Разрежение, определяющее проскакивание пузырьков воздуха, узнается по манометру. Максимальная разность уровней в манометре,

достигаемая перед отрывом пузырька, определяется 8 – 10 раз. Среднее из этих значений дает P_1 , равное P_{H_2O} .

Далее для опыта готовят водные растворы поверхностно-активного вещества (спирта, карбоновой кислоты, ацетона, и др.) следующих концентраций: 1; 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625 М путем последовательного разбавления исходного 1 М раствора с помощью двух мерных колб на 50 мл и мерной пипетки на 25 мл. Налить в первую мерную колбу 25 мл исходного 1 М поверхностно-активного вещества и до метки добавить воды.

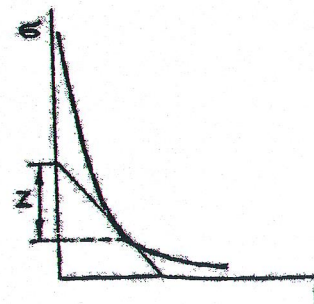


Рис. 17

Полученный 0,5 М раствор взболтать и отобрать пипеткой 25 мл его в другую мерную колбу для последующего разбавления, а с оставшейся половиной раствора проводить исследование и т.д. Пробирку тщательно ополоснуть испытуемым раствором, затем налить такое количество его, чтобы кончик капилляра только слегка касался жидкости, и измерить давление, как указывалось выше, для всех пяти концентраций, снимая по 8 – 10 значений для каждого раствора с помощью двух мерных колб на 50 мл и мерной пипетки на 25 мл его в другую мерную колбу для последующего разбавления, а с оставшейся половиной раствора проводить исследование и т.д. Определив среднее значение максимальной разности давлений в момент отрыва пузырька воздуха для всех растворов (P_2), также зная вели-

чины P и σ для воды, по соотношению (*) находят коэффициенты поверхностного натяжения этих растворов. Пользуясь таблицей, составленной из вычисленных коэффициентов поверхностного натяжения и соответствующих им концентраций растворов, строят график $\sigma = f(c)$. Этот график дает возможность определить величину $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ для раствора любой концентрации, если она не выходит за пределы концентраций используемых для опыта растворов. Для нахождения этой величины графическим путем к кривой в разных точках строят касательные и продолжают их до пересечения с осью ординат. Через точку касания проводят прямую, параллельную оси абсцисс, также до пересечения с осью ординат (рис.17). Измеряют отрезок Z , отсекаемый этими прямыми на оси ординат. Величина Z , выражается в единицах поверхностного натяжения, равна $-c \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$, так как согласно построению $-\frac{Z}{c} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$. Подста-

вив значение $Z = -c \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$ в уравнение Гиббса, получим формулу для расчета адсорбции поверхностно-активного вещества на границе раздела раствора с воздухом: $\Gamma = Z/RT$. Сделав такие вычисления для всех исследованных концентраций, строят кривую зависимости адсорбции от концентрации $\Gamma = f(c)$ и делают вывод о характере адсорбции поверхностно-активного вещества.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

по теме "Поверхностные явления. Адсорбция"

1. Что понимают под адсорбцией?
2. Какова природа адсорбционных сил?
3. Что называется физической, химической адсорбцией?

4. Как зависит величина адсорбции от давления или концентрации адсорбируемого вещества? Уравнение Ленгмюра. Уравнение Фрейндлиха.

5. Что понимают под предельной адсорбцией?

6. Какие величины и как определялись в работе "Адсорбция уксусной кислоты углем"?

7. Что такое капиллярная конденсация?

8. Что такое поверхностное натяжение? В каких единицах выражается коэффициент поверхностного натяжения?

9. Адсорбционная формула Гиббса. Какие вещества называются поверхностно-активными и инактивными?

10. Как зависит коэффициент поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного вещества?

11. Какова зависимость адсорбции от температуры, от поверхностной активности $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$?

ТЕМА 6. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Кинетикой называется учение о скоростях химических реакций или фазовых превращений.

Скорости реакции зависят от многих факторов: природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, давления, присутствия катализаторов и т.д., а в случае фазовых превращений – также от ряда других условий (состояние поверхности раздела фаз, условий тепло- и массообмена и др.). Задача кинетики состоит в выяснении роли этих факторов и в установлении механизма реакций и фазовых превращений.

Основной характеристикой в химической кинетике является скорость реакции, определяемая количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема, т.е. изменением концентрации в единицу времени:

$$V = -\frac{dC}{dt}, \quad (1)$$

где V - скорость, выраженная убылью концентрации "С" реагирующего вещества; t - время.

С течением времени концентрация реагирующих веществ уменьшается, поэтому перед производной ставят знак минус, так как скорость реакции есть величина положительная. Если выразить скорость через концентрацию "х" одного из продуктов реакций (скорость возрастания концентрации этого продукта), то

$$V = \frac{dx}{dt}. \quad (2)$$

Графически скорость реакции выражается величиной углового коэффициента касательной в точке кинетической кривой $C = f(t)$, соответствующей выбранному моменту времени.

Скорость химической реакции во многих случаях пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ с учетом стехиометрии реакции в данный момент времени. Так, например, скорость убыли вещества А в реакции $A \rightarrow B$ выражается следующим кинетическим уравнением:

$$V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A, \quad (3)$$

где C_A - концентрация вещества А в данный момент; k - константа скорости реакции, т.е. скорость при концентрации, равной единице (удельная скорость реакции).

Реакции можно классифицировать:

1) по молекулярности, т.е. по числу частиц, принимающих участие в элементарном акте; под эту классификацию попадают только элементарные, простые по механизму реакции, протекающие в одну стадию;

2) по порядку, определяемому, как сумму показателей степеней концентраций в уравнении зависимости скорости реакции от концентрации (кинетическом уравнении). Скорость реакции при равных концентрациях всех реагирующих веществ выражается уравнением:

$$V = -\frac{\partial c}{\partial t} = kc^n, \quad (3')$$

где k - константа скорости реакции; n - порядок реакции.

Эта вторая классификация не делает различия между простыми и сложными, т.е. многостадийными реакциями.

В зависимости от числа реагирующих молекул (частиц), участвующих в элементарном акте, различают мономолекулярные, би- и тримолекулярные реакции. По порядку реакции подразделяются на реакции нулевого, первого, второго и третьего, а также дробного порядка. Дробный порядок характерен для сложных реакций, протекающих через промежуточные стадии, т.е. имеющих более одного элементарного акта. Нулевой порядок наблюдается в таких гетерогенных реакциях, в которых скорость подвода (диффузии) реагирующего вещества во много раз больше скорости химического взаимодействия. В реакциях нулевого порядка скорость постоянна во времени: $V = \text{const}$.

Порядок и число молекул в стехиометрическом уравнении реакции совпадает только для простых реакций. В подавляющем большинстве случаев такого совпадения нет.

Кинетические уравнения реакций разных порядков имеют следующий вид:

- реакции нулевого порядка

$$-\frac{dc}{dt} = k,$$

$$-\int_{c_0}^c dc = \int_0^t k dt,$$

где c_0 - начальная концентрация, c - концентрация к моменту времени t :

$$c_0 - c = kt,$$

$$k = \frac{1}{t}(c_0 - c). \quad (4)$$

Введем понятие периода полупревращения (полураспада) вещества. Это время, в течение которого исходная концентрация вещества уменьшается вдвое, т.е. $c = \frac{c_0}{2}$:

$$\tau = \frac{c_0}{2k}. \quad (5)$$

Для реакций первого порядка имеем:

$$\begin{aligned} -\frac{dC}{dt} &= kC; \\ -\int_{c_0}^c \frac{dC}{C} &= kdt; \\ k &= \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \\ \tau &= \ln \frac{2}{k}. \end{aligned} \quad (6)$$

Аналогично для реакций второго порядка имеем:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_1 \cdot C_2.$$

При условии $C_1 = C_2 = C$:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2,$$

$$\text{Откуда следует: } k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right), \quad (7)$$

$$\tau = \frac{1}{kC_0}. \quad (8)$$

Уравнение будет сложнее для реакций между веществами, концентрации которых неодинаковы. Обозначим V - постоянный объем системы, a - начальное число моль первого вещества, b - второго реагента, x - число моль, которое про-

реагирует к моменту t . Тогда к этому моменту осталось $(a-x)$ моль первого вещества и $(b-x)$ моль второго, концентрации равны:

$$C_1 = \frac{a-x}{V}; \quad C_2 = \frac{b-x}{V}.$$

В этом случае скорость реакции

$$\begin{aligned} -\frac{dC}{dt} &= \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}, \text{ считая } V = 1 \text{ л, имеем:} \\ \frac{dx}{dt} &= k(a-x)(b-x), \text{ откуда} \\ k &= \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \end{aligned} \quad (9)$$

Для реакций третьего порядка, если начальные концентрации реагентов одинаковы, имеем:

$$\begin{aligned} -\frac{dC}{dt} &= kC^3, \text{ откуда получается} \\ k &= \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2C^2} - \frac{1}{2C_0^2} \right), \\ \tau &= \frac{3}{2kC_0^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Указанные уравнения используются для решения различных задач в кинетике химических реакций, а также в методах определения порядка реакций.

Скорость химической реакции зависит не только от концентрации веществ, но и от температуры. Приблизительно эта зависимость выражается правилом Вант-Гоффа

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (12)$$

где k_1 и k_2 - константы скорости при температурах T_1 и T_2 , γ - температурный коэффициент скорости (коэффициент Вант-Гоффа), $\gamma = 2 \div 4$.

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

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{акт}}{RT^2}, \quad (13)$$

а в интегральной форме

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E_{акт}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (14)$$

где k_{T_2} и k_{T_1} - константы скоростей реакции при температурах T_2 и T_1 .

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{RT}}, \quad (15)$$

где k_0 - постоянная, $E_{акт}$ - энергия активации (экспериментальная энергия активации). Зависимость $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ линейная

$$\text{и} \quad E_{акт} = -R \operatorname{tg} \alpha, \quad (16)$$

где α - угол наклона прямой.

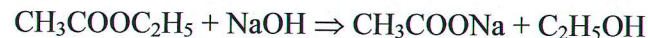
В зависимости от того в одной или нескольких фазах находятся реагирующие вещества реакции, различают кинетику гомогенных реакций (рассмотренную ранее) и кинетику гетерогенных реакций. В гетерогенных системах процесс состоит по меньшей мере из таких последовательных стадий: диффузии реагирующих веществ, адсорбции их на поверхности раздела фаз и химической реакции на поверхности. Разница между скоростями каждой стадии может быть большой. В этом случае скорость процесса определяется скоростью самой медленной стадии, которая называется лимитирующей или контролирующей. Если скорость процесса определяется адсорбцией или химическим взаимодействием веществ на поверхности, то говорят, что реакция протекает в кинетическом режиме. Если лимитирующая стадия – подвод реагирующих веществ в зону химической реакции, то реакция протекает в диффузион-

ном режиме. Если скорости указанных стадий соизмеримы, то скорость всего процесса представляет собой сложную функцию кинетических и диффузионных явлений, и процесс протекает в смешанном режиме.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОМЫЛЕНИЯ УКСУСНО-ЭТИЛОВОГО ЭФИРА

Бимолекулярная реакция омыления уксусно-этилового эфира



является реакцией 2-го порядка.

Если концентрация щелочи не равна концентрации эфира, то скорость этой реакции выражается уравнением (9), а константа скорости – уравнением (9).

Цель работы – определение константы скорости реакции омыления уксусно-этилового эфира.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для опыта берут две колбы емкостью 100 мл. В одну из них наливают из бюретки 50 мл 1/40 н. раствора NaOH, в другую мерным цилиндром немного больше 50 мл 1/60 н. раствора эфира. Колбы закрывают пробками и помещают на 30 мин в термостат, имеющий температуру 25°C. Тем временем делают следующие приготовления: наполняют бюретку 0,01 н. раствором соляной кислоты, ставят на лед колбу с дистиллированной водой, приготавливают две пипетки на 50 и 10 мл, коническую колбу для титрования, капельницу с раствором фенолфталеина и секундомер.

По истечении 30 мин переносят пипеткой 50 мл нагретого в термостате раствора уксусно-этилового эфира в колбу с раствором едкого натра и в момент смешения пускают секун-

домер. Реакционную смесь тщательно перемешивают и оставляют в термостате до конца опыта.

В коническую колбу наливают мерным цилиндром 50 мл охлажденной воды и 3 капли фенолфталеина. Через 4 мин после смешения растворов эфира и щелочи набирают пипеткой 10 мл и точно через 5 мин после начала реакции выливают взятую пробу в колбу с охлажденной водой. Пробу немедленно титруют раствором соляной кислоты. Колбу ополаскивают, бюретку снова наливают соляной кислотой и перед взятием следующей пробы наливают в колбу 50 мл охлажденной воды и 3 капли фенолфталеина. Через 14 мин после начала реакции берут вторую пробу реакционной смеси и выливают ее в колбу с холодной водой точно через 15 мин после начала реакции. Пробу титруют. Такие же титрования делают через 25, 40 и 60 мин после начала реакции.

Для вычисления константы скорости необходимо сделать еще одно титрование, соответствующее состоянию реакционной смеси после окончания реакции.

Чтобы ускорить окончание реакции, последнюю пробу нужно нагреть. Для этого в чистую колбочку переносят 10 мл реакционной смеси, закрывают пробкой с вставленной в нее стеклянной трубкой, служащей обратным холодильником, и помещают в баню с кипящей водой на 30-40 мин. Затем колбочку с пробой охлаждают под краном и в ней титруют реакционную смесь соляной кислотой.

При вычислении константы скорости, входящие в уравнение (6) разности $(a - b)$, $(a - x')$, $(a - x'')$ и $(b - x'')$ заменяют пропорциональными им объемами 0,01 н. раствора соляной кислоты, расходуемой на титрование, или определяемыми из результатов титрований. Разность $(a - b)$ заменяется пропорциональным ей объемом V_∞ раствора HCl, затраченного на титрование последней пробы, так как после окончания реакции проба содержит лишь то количество едкого натра, которое было в избытке по сравнению с исходным количеством эфира.

Разности $(a - x')$ и $(a - x'')$, равные концентрациям щелочи, не успевающей прореагировать к моменту t_1 или t_2 , соот-

ветственно пропорциональны объемам V' и V'' соляной кислоты, израсходованной на титрование в моменты t_1 и t_2 , и, наконец, разности $(b - x')$ и $(b - x'')$ соответственно пропорциональны разностям $(V' - V_\infty)$ и $(V'' - V_\infty)$.

После подстановки уравнение (6) принимает вид:

$$K' = \frac{1}{(t_2 - t_1)V_\infty} \ln \frac{V''(V' - V_\infty)}{V'(V'' - V_\infty)}. \quad (17)$$

K' в последнем уравнении отличается от K уравнения (8), так как разность $(a - b)$ заменена не равным ей, а только пропорциональным объемом V_∞ . Но постоянство K' сохраняется.

По уравнению (17) четыре раза вычисляют константу скорости для промежутков времени 5-15, 15-25, 25-40, 40-60 мин и находят ее среднее значение.

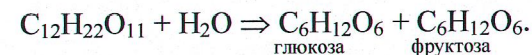
Результаты наблюдений и расчетов представляют в виде таблицы.

Если повторить опыт при другой температуре, то по уравнению (14) можно рассчитать энергию активации реакции омыления уксусно-этилового эфира.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ИНВЕРСИИ САХАРА

При реакции гидролиза сахара образуется глюкоза и фруктоза:



Все три вещества обладают асимметричным атомом углерода и являются оптически деятельными. Водный раствор сахара вращает плоскость поляризации проходящего света вправо, раствор продуктов реакции – влево. По мере течения реакции правое вращение сменяется левым. Поэтому приведенную реакцию называют инверсией сахара. Эта реакция при

наличии избытка воды протекает как реакция первого порядка, т.е. скорость ее выражается уравнением (3) при $n = 1$, а константа скорости – уравнением (6) (см. Введение “Кинетика химических реакций”).

В последнем уравнении c^0 и c' – концентрации раствора сахара в моменты времени t_0 и t' соответственно. Так как числовое значение константы скорости реакции первого порядка не зависит от способа выражения концентрации исходного вещества, то в уравнении (6) отношение c^0/c' может быть заменено равным ему отношением любых пропорциональных концентрациям величин.

На этом основании непосредственное определение концентрации сахара в различные моменты времени заменяют измерением углов вращения плоскости поляризации света, проходящего через раствор. Угол вращения плоскости поляризации раствором сахара определяется с помощью поляриметра. Как уже указывалось, по мере инверсии угол вращения вправо уменьшается, проходит через 0 и к концу реакции становится отрицательным.

Основными частями поляриметра являются поляризатор и анализатор. Поляризатор состоит из призм Николя (двух или трех), анализатор – из призмы Николя, диафрагмы и зрительной трубы.



Рис. 18

К корпусу прибора жестко прикреплен лимб с градусной шкалой, а с анализатором связана подвижная втулка с двумя нониусами. Между призмами анализатора и поляризатора помещается трубка с оптически деятельным веществом.

Схема поляриметра показана на рисунке. Свет от источника S, прошедший через линзу M, поступает в систему призм

поляризатора N_1 , а затем проходит через раствор в трубке T, призму анализатора N_2 и через зрительную трубку в глаз наблюдателя. Если анализатор состоит из трех призм Николя, то поле делится на три части. Две малые призмы, расположенные под небольшим углом к оси большой призмы, закрывают по 1/3 поля зрения. При некотором положении анализатора средняя часть поля зрения будет светлой, а боковые – темными. Между этими положениями можно найти такое, при котором все поле равномерно затемнено. Соответствующий этому положению угол, отсчитанный по лимбу, является искомым углом вращения плоскости поляризации.

Цель работы – определить константу скорости реакции инверсии сахара при данной температуре.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт начинают с определения “нулевого отсчета”. Для этого трубку наполняют дистиллированной водой, помещают ее в поляриметр и, поворачивают медленно анализатор, добиваются равномерного затемнения всего поля зрения. С помощью нониуса делают отсчет с точностью до $0,05^\circ$. Если нулевой штрих нониуса оказался смещенным относительно нулевого штриха лимба по часовой стрелке, то поправка считается положительной.

После этого воду из трубки выливают и покровные стекла вытирают мягкой тканью. Отвешивают на технических весах 20 г сахара и растворяют его в мерной колбе на 100 мл. Если раствор оказался мутным, то его фильтруют. В чистую и сухую колбу наливают пипеткой 25 мл отфильтрованного раствора и туда же 25 мл 1 н. раствора соляной кислоты. В момент смешения растворов пускают секундомер. Этот момент считается началом реакции инверсии.

Закрывают один конец трубки покровным стеклом и осторожно прижимают его кольцом с нарезкой. Затем, сполоснув трубку небольшим количеством реакционной смеси, наполняя

ют ее этой смесью, закрывают покровным стеклом и плотно завинчивают кольцо. Трубку помещают в поляриметр и через 10 мин после начала реакции делают первый отсчет угла вращения плоскости поляризации. Отсчеты повторяют через 20, 40, 80, 120 мин после начала реакции.

Закончив измерения, переливают раствор из трубки в колбу и оставляют на 2-3 дня. Трубку, покровные стекла и кольца тщательно промывают в месте с колбой сдают лаборанту. Через 2-3 дня, когда можно считать реакцию законченной, делают последнее определение угла вращения плоскости поляризации.

Константу скорости вычисляют по уравнению:

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\alpha' - \alpha_\infty}{\alpha'' - \alpha_\infty}, \quad (18)$$

где α' - угол вращения плоскости поляризации, измеренный в момент времени t_1 ; α'' - угол, измеренный в момент времени t_2 ; α_∞ - угол, измеренный после окончания реакции.

По уравнению (18) четыре раза вычисляют константу скорости инверсии сахара для различных промежутков времени и находят ее среднее значение.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ по теме "Кинетика химических реакций"

1. Понятие о скорости химической реакции.
2. Классификация реакций по порядку и молекулярности: моно-, би-, тримолекулярные реакции; реакции 0, 1, 2, 3, дробного и отрицательного порядка.
3. Совпадение молекулярности и порядка.
4. Кинетические уравнения реакций 1, 2, 3 порядков и вычисление констант скоростей реакций этих порядков.
5. Период полураспада.
6. Методы определения порядка реакции.
7. Сложные реакции.
8. Зависимость констант скорости от температуры. Уравнение Аррениуса.
9. Энергия активации. Энергетический барьер.
10. Представления о теории активных соударений и теории активного комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель настоящего пособия – закрепить и углубить знания студентов при изучении теоретических основ физической химии при выполнении лабораторных работ. Опыт преподавания физической химии показывает, что порядок выполнения лабораторных работ не удаётся сочетать с последовательностью изложения лекционного курса по этому предмету. Поэтому перед описанием каждой лабораторной работы имеются введения, в которых в сжатой форме даны сведения, необходимые для понимания теоретической стороны излагаемого явления, облегчающие сознательное проведение опыта и вычислений

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Физическая химия: учебник / под ред. К.С. Краснова. М.: Высш. шк., 2001. Кн. 1. 512 с.
2. Физическая химия: учебник / под ред. К.С. Краснова. М.: Высш. шк., 2001. Кн. 2. 319 с.
3. Стромберг А.Г. Физическая химия: учебник / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. М.: Высш. шк., 2001. 527 с.
4. Афанасьев Б.Н. Физическая химия: учеб. пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. Спб.: Лань, 2012. 464 с.
5. Киреев В.А. Курс физической химии: учебник / В.А. Киреев. М.: Химия, 1975. 775 с.
6. Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии / И.В. Кудряшов, Т.С. Каретников. М.: Высш. шк., 1991. 526 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко, А.М. Пономарёвой. Л.: Химия, 1983. 231 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Предисловие..... | 3 |
| Выписка из инструкции по технике безопасности..... | 4 |
| Введение..... | 5 |
| Тема 1. Химическая термодинамика | |
| Лабораторная работа № 1 | |
| Термохимические измерения..... | 7 |
| Лабораторная работа № 2 | |
| Определение давления насыщенного пара..... | 18 |
| Лабораторная работа № 3 | |
| Парциально- молярный объём..... | 22 |
| Лабораторная работа № 4 | |
| Определение константы равновесия гомогенной реакции..... | 26 |
| Тема 2. Растворы | |
| Лабораторная работа № 5 | |
| Криоскопия..... | 34 |
| Тема 3. Гетерогенные равновесия | |
| Термический анализ..... | 42 |
| Лабораторная работа № 6 | |
| Термический анализ двухкомпонентной системы..... | 42 |
| Лабораторная работа № 7 | |
| Диаграммы состояния ограниченно смешивающихся жидкостей..... | 46 |
| Тема 4. Электрохимические процессы..... | 53 |
| Лабораторная работа № 8 | |
| Электропроводность электролитов..... | 53 |
| Лабораторная работа № 9 | |
| Кондуктометрическое титрование..... | 59 |
| Лабораторная работа № 10 | |
| Электродвижущие силы..... | 63 |

| | |
|---|----|
| Тема 5. Поверхностные явления..... | 74 |
| Лабораторная работа № 11 | |
| Адсорбция уксусной кислоты углем..... | 77 |
| Лабораторная работа № 12 | |
| Определение поверхностного натяжения жидкостей..... | 80 |
| Тема 6. Кинетика химических реакций..... | 85 |
| Лабораторная работа № 13 | |
| Определение константы скорости омыления уксусно-этилового эфира..... | 91 |
| Лабораторная работа № 14 | |
| Определение константы скорости инверсии сахара..... | 93 |
| Заключение..... | 98 |
| Библиографический список..... | 99 |

Учебное издание

Корнеева Валерия Владиславовна
Корнеева Алла Николаевна
Небольсин Валерий Александрович

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В авторской редакции

Пописано в печать 20.06.2017.
Формат 60×84/16. Бумага для множительных аппаратов.
Усл. печ. л. 6,4. Уч.-изд. л. 5,0. Тираж 350 экз.
Зак. № 78.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический
университет»
394026 Воронеж, Московский просп., 14

Участок оперативной полиграфии издательства ВГТУ
394026 Воронеж, Московский просп., 14