МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания
к лабораторным работам по дисциплине
«Физическая химия»
для студентов

направления подготовки 18.03.01 Химическая технология

Направленность (профиль):

Основной органический и нефтехимический синтез

Ставрополь, 2026

Лабораторная работа №1

Обработка результатов измерений

Цель работы: овладеть навыками обработки экспериментальных данных, научиться рассчитывать абсолютную, относительную погрешности измерений, правильно строить графики и заполнять таблицы с экспериментальными данными.

Теоретическое обоснование работы

Оценка погрешности измерений

Каждый результат измерения, независимо от того, на каком приборе и кем это измерение производилось, неизбежно сопряжен с большей или меньшей погрешностью. Во-первых, даже самые совершенные приборы позволяют получать искомый результат в лучшем случае только с присущей им точностью. Во-вторых, на одном и том же приборе различные экспериментаторы в зависимости от тренировки и индивидуальных качеств могут достигать различной степени точности. Если, кроме того, окончательной целью является величина, получающаяся в результате вычислений по формуле, в которую входит несколько измеряемых различными приборами значений, то ошибки всех отдельных измерений отразятся на конечном результате. При этом влияние отдельных погрешностей может оказаться далеко не одинаковым. Так, например, при определении молекулярного веса растворенного вещества криометрическим путем наиболее резко на точности конечного значения отразится погрешность измерения температуры, так как здесь в формулу входит понижение температуры замерзания, являющееся малой разностью двух температур кристаллизации. Погрешности взвешивания скажутся гораздо меньше. Поэтому в этом методе стараются измерять температуру возможно точнее и пользуются специальными термометрами со шкалой, разделенной на сотые, а иногда и тысячные доли градуса.

Умение правильно оценить погрешность результата является необходимым качеством хорошего экспериментатора. При обычных арифметических подсчетах очень часто неопытный исследователь может представить конечное значение с излишним числом значащих цифр. Смешно, например, было бы указывать в таблице, содержащей итоги измерений упругости паров, сотые доли миллиметра, если известно, что примененный манометр не позволяет отсчитывать давление с точностью большей чем ±0,5мм. При пользовании термометром, разделенным на 0,01°, в лучшем случае опытный глаз, вооруженный лупой, может сделать отсчет с точностью до ±0,002. Поэтому здесь нелепо выглядела бы запись температуры с точностью до десятитысячных долей (например, 25,5734°), в то время как уже тысячные доли являются спорными.

Чтобы увеличить точность окончательного результата, обычно повторяют каждое измерение несколько раз, обрабатывая полученный ряд цифр

определенным образом. Если бы можно было довести число таких повторных измерений до очень большого, то к погрешностям этих измерений можно было применить приемы теории вероятностей. Однако практически серии измерений редко состоят больше чем из 3–5 последовательных опытов и поэтому к ним закон распределения погрешностей неприменим. Мы укажем здесь на более простые пути вычисления погрешностей, пригодные именно в тех случаях, когда число повторных результатов невелико.

Последовательность приемов должна быть следующей: прежде всего, необходимо оценить точность измерений с помощью каждого из применяемых приборов; отсюда может быть определена абсолютная погрешность каждого измерения; далее определяется относительная погрешность каждого измерения; наконец, анализ формулы, с помощью которой при подстановке отдельных значений вычисляется окончательный результат, приводит к оценке его точности.

Абсолютной погрешностью $\pm\varepsilon$ в определении какой-нибудь величины A является разница между приближенным числом a, полученным из опыта, и числом A, точно измеренным:

$$\pm\varepsilon = a - A$$

Относительной погрешностью называют отношение абсолютной погрешности к точному значению, т. е. ε/A.

Так как из опыта нам известна приближенная величина a, а не истинное значение A, то приходится относительную погрешность выражать в виде $-\varepsilon/A$. При правильно поставленном опыте абсолютная погрешность должна представлять собою величину очень малую по сравнению с A и a, поэтому такая замена вполне допустима.

Представим себе, что с помощью вольтметра, шкала которого позволяет делать отсчет с точностью до 0,005 *в,* измеряют один раз напряжение в 1 *в*, другой раз в 0,1 *в*. В первом случае относительная погрешность будет равна 0,005/1=0,005; во втором 0,005/0,1=0,05. Легко видеть, что именно относительная погрешность позволяет реально оценить точность измерения. В первом случае для поставленной цели прибор оказывается весьма совершенным, так как относительная погрешность составляет всего 0,5%. Во втором случае относительная погрешность оказывается равной 5%, что уже значительно хуже.

Выбор необходимой точности измерения

Когда относительные погрешности измерений отдельных величин с помощью имеющихся приборов определены, необходимо сообразить, с какою же точностью следует измерять каждое из входящих в расчетную формулу значений, чтобы конечный результат по точности отвечал нашим желаниям. Излишняя требовательность к измерениям отдельных величин может быть в такой же степени признаком неопытности экспериментатора, как и небрежное отношение к точности.

Полученные из опыта значения могут входить в расчетную формулу в самом различном виде: искомая величина может равняться их сумме или

разности, их произведению или частному от деления друг на друга. Наконец, эти значения могут входить в уравнение под знаком логарифма или в какой-либо степени и т. д. В зависимости от этого влияние одних и тех же относительных погрешностей отдельных измерений на погрешность конечного результата будет неодинаковым.

Поясним это на примерах. Пусть конечной целью опыта является измерение выраженной в граммах массы 1 *л* газа, причем производится взвешивание пустой и наполненной этим газом стеклянной колбы, которая сама весит 50 *г*. Искомое значение равно, допустим, 1,4287 *г*. С какой точностью надо взвешивать колбу, чтобы в конечной величине гарантировать точность 0,0001 *г*? Так как в данном случае массу 1 *л* газа находят как малую разность двух сравнительно больших величин, то оба взвешивания колбы должны быть проведены с точностью до 0,00005 *г*. Тогда, даже при неблагоприятном сложении погрешностей двух взвешиваний, погрешность конечного результата будет не больше ±0,0001 *г*.

При криометрическом измерении молекулярный вес $М_г$ находят по формуле $M_2 = K_{зам}\dfrac{w_2 1000}{w_1 \Delta T_{зам}}$, где $K_{зам}$ – молекулярное понижение температуры замерзания; w_2 – навеска растворенного вещества; w_1 – навеска растворителя; $\Delta T_{зам}$ – наблюдаемое понижение температуры замерзания. В этом случае величина M_2 прямо или обратно пропорциональна отдельным величинам, входящим в формулу. Поэтому определенная процентная погрешность в каждой из них вызовет точно такую же (в %) погрешность в конечном значении. Наиболее неточным в нашем случае является определение $\Delta T_{зам}$, так как это – малая разность двух отсчетов температуры. Значение $\Delta T_{зам}$ обычно колеблется в пределах 0,2 – 0,4°. Отсчет на шкале термометра Бекмана, разделенного на сотые доли градуса, производят с точностью до ±0,003°. Так как при определении $\Delta T_{зам}$ производят два измерения температур, то погрешность удваивается и ее следует оценить в ±0,006°. Погрешность составляет $\dfrac{0{,}006}{0{,}3}100 = 2\%$ измеряемой величины.

Чтобы не внести дополнительной погрешности, навески веществ следует брать с точностью на порядок большей, т. е. около 0,2%. При навеске около 0,3 *г* взвешивание нужно производить с точностью до 0,0002 *г*, а при навеске около 20 г – с точностью до 0,02 г.

Вычисление средних погрешностей серии измерений

Обычно при проведении какого-нибудь измерения не ограничиваются одним опытом, а проводят серию последовательных определений, воспроизводя в них, по возможности, одни и те же условия. С увеличением числа отдельных измерений погрешность среднего значения теоретически уменьшается. При обсуждении полученной серии определений следует обратить, прежде всего, внимание на то, не наблюдается ли в образовавшемся столбце цифр какого-нибудь систематического «хода», т. е. не является ли каждое последующее по

времени измерения значение большим предыдущего или не уменьшаются ли эти значения друг за другом. Наличие такого «хода» является указанием на то, что измеряемая система меняется во времени (случаи измерения равновесий при еще не установившемся равновесном состоянии) или внешние условия систематически изменяются (например, температура окружающей среды растет), или в применяемых приборах происходят изменения (например, изменение сопротивления от нагревания и т. п.). В таких случаях, конечно, среднее значение теряет смысл. Если же отдельные данные в серии результатов беспорядочно отклоняются вверх и вниз от некоторого среднего значения, то эти отклонения следует считать результатом нормальных экспериментальных погрешностей и можно приступать к вычислению среднего значения и его погрешности.

Наиболее просто и естественно взять среднее арифметическое из всех чисел серии и принять его за действительное значение *A*. При этом никогда не следует выбрасывать отдельные цифры только потому, что они сильнее других отклоняются в сторону. Это можно сделать только в том случае, если плохое качество какого-нибудь из опытов заведомо известно экспериментатору. Поэтому в дневнике опытов всегда необходимо подробно отмечать все факторы, снижающие качество данного наблюдения, начиная с непостоянства температуры, перерыва в работе мешалки, прекращения подачи тока в середине измерения и кончая утомлением экспериментатора, плохим освещением шкалы и т. п.

Таким образом, если $a_1, a_2, \ldots a_n$ представляет ряд n экспериментальных чисел, среднее арифметическое значение равно:

$$A = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + \ldots a_n}{n}.$$

Найдя значение *A,* вычисляют отклонения от среднего для каждого опыта: $\varepsilon_1 = a_1 - A;\ \varepsilon_2 = a_2 - A;\ \varepsilon_n = a_n - A$.

Правильность вычисления можно проверить, убедившись в том, что $\sum \varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \ldots + \varepsilon_n = 0$. Это следует из самого определения *A*. Если сумма отклонений в положительную сторону не погашается суммой отклонений в отрицательную, это значит, что в вычислениях допущена ошибка.

Для вычисления погрешности среднего значения применяют различные приемы. Наиболее правильно считать средней погрешностью среднее из всех отклонений, взятых в абсолютном значении (не учитывая их знака), т. е. $\bar{\varepsilon} = \frac{\sum \varepsilon}{n}$. Получив эту величину, мы можем написать, что искомая величина равна $A \pm \bar{\varepsilon}$.

Выражение результатов физико-химических измерений в виде таблиц и графиков

Экспериментальные и полученные из них расчетные величины, представленные в виде таблиц, графиков или уравнений, оказываются более удобными для анализа и выявления некоторых закономерностей, чем беспорядочно записанные данные. В зависимости от назначения полученных

результатов целесообразно применение одного из указанных способов или их сочетания. Как правило, опытные данные сводят в таблицу, затем изображают графически и, наконец, представляют в виде уравнения.

Составление таблиц

В таблице аргумент и функции должны стоять в одной строке, каждая величина в своем столбце. Столбец должен иметь заголовок, указывающий название и единицу измерения приведенной в нем величины. За независимую переменную принимают такие величины, как время, температуру, давление, концентрацию и т. п. При составлении таблицы значения аргумента и соответствующих функций располагают в порядке возрастания или убывания. При заполнении таблицы численные значения должны быть расположены так, чтобы запятые, отделяющие десятичные знаки, были расположены в каждом столбце на одной вертикали.

Каждое число в таблице должно содержать не больше и не меньше значащих цифр, чем позволяет точность опытных данных. Числа, полученные как среднее арифметическое из нескольких опытных данных или расчетным путем, следует округлить так, чтобы последняя цифра в числе была первой сомнительной цифрой. В целых числах цифры, следующие за первой сомнительной, заменяют нулями (например, скорость света в вакууме c=29979020000 *см·сек$^{-1}$).*

Таблица 1

Каталитическое превращение n-пропилового спирта

Температура, ^{0}C	Выход на 100г спирта		Состав газа, объемн.%			
	газа, л	конденсата, г	CO_2	C_3H_6	CO	H_2
250	35,1	89,5	2,7	0,4	0,8	96,0
275	53,0	78,0	5,3	0,6	2,1	92,2
300	63,5	66,2	5,7	0,2	2,1	91,1
325	66,0	59,8	5,4	1,2	3,6	90,0
350	64,5	70,0	5,3	0,7	4,6	84,5
375	69,5	75,0	7,6	0,0	1,8	91,0

Правила округления чисел:

1. Если первая отбрасываемая цифра меньше пяти, то последнюю сохраняемую цифру оставляют неизменной (12,345 округляют до 12,3).

2. Если первая отбрасываемая цифра больше пяти или равна пяти, а последующие цифры больше нуля, то последнюю сохраняемую цифру увеличивают на единицу (12,367 округляют до 12,4; 12,356 до 12,4).

3. Если отбрасываемая цифра равна пяти, и за ней следуют только нули, то число принято округлять до ближайшего четного значения (12,350 округляют до 12,4; 12,450 до 12,4).

Интерполяция. Промежуточные значения функций *y,* отвечающие определенным значениям аргумента *x* в пределах данной таблицы, можно найти вычислением или графически.

В тех случаях, когда без большой погрешности можно считать, что функция *y* линейно изменяется между двумя соседними значениями *x,* для интерполяции можно использовать метод пропорциональных частей. Функцию *y,* отвечающую данному значению аргумента *x,* лежащему между двумя табличными значениями x_1, y_1 и x_2, y_2, вычисляют по формуле:

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1).$$

В общем случае более надежным является графический способ. По табличным данным вычерчивают на миллиметровой бумаге кривую, изображающую *y=f(x).* По кривой можно без труда найти значение *y,* отвечающее любому значению *x.*

Экстраполяция. Нахождение значения *y,* отвечающего некоторому *x,* лежащему вне пределов опытных данных, может быть произведено графически и с помощью специальных методов. Точность такой экстраполяции невелика, особенно при значительном интервале экстраполяции, однако часто этот способ оказывается единственно возможным.

Построение графиков

Графическое изображение экспериментальных и расчетных данных облегчает сравнение величин, позволяет легко обнаружить наличие максимумов, минимумов, точек перегиба, наибольшей и наименьшей скорости изменения величин, периодичность или другие важные свойства. В таблицах эти особенности проявляются менее отчетливо. Наконец, с помощью графиков можно производить дифференцирование и интегрирование одних переменных относительно других, не зная математической формы представленной графически зависимости. При построении графиков необходимо соблюдать несколько основных правил.

Выбор масштаба

1. Значение независимой переменной (аргумента) откладывают, как правило, по оси абсцисс, функции – по оси ординат. На вопрос о том, какую из двух переменных величин считать независимой, отвечает обычно эксперимент. Если в ходе опыта значения одной из переменных устанавливают произвольно, а соответствующие значения других переменных являются при этом уже вполне определенными, то первая переменная и считается независимой. Общего правила для выбора аргумента быть не может.

2. Масштабы нужно выбирать так, чтобы координаты любой точки графика могли быть определены быстро и легко. Если на миллиметровой бумаге расстояние между двумя главными соседними линиями разделено на десять равных частей, то наиболее удобно выбирать такой масштаб, в котором это расстояние принято за одну, две, четыре или пять единиц или эти значения

умножены на $10^{\pm n}$, где n – целое число. Масштаб, при котором чтение графика затруднено, не может считаться приемлемым. На рис. 1 представлены графики, являющиеся примерами удобного и неудобного выбора масштабов). Не все линии координатной сетки должны быть надписаны; часто для чтения графика оказывается удобным надписывать линии через одну или несколько. Но какая бы система надписи обозначений ни была принята, она должна быть соблюдена на всем графике. Целесообразно, чтобы числа, проставленные на шкале, содержали столько значащих цифр, сколько допускает точность данных или сколько можно прочесть по кривой (рис. 1, а). Для удобства пользования графиком необходимо проставить на каждой координатной оси название представляемой ею величины и единиц, в которых она измеряется.

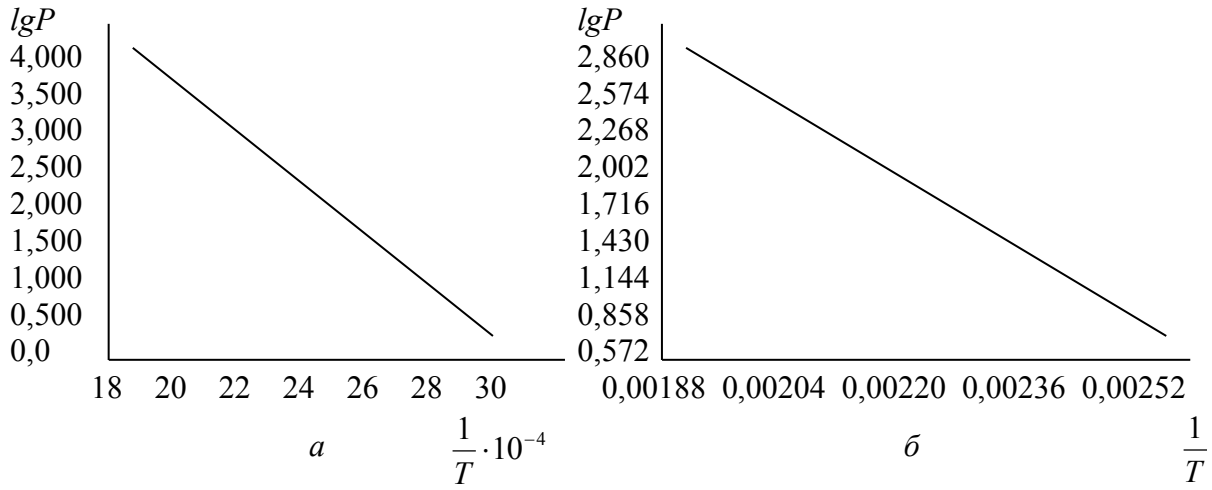


Рис. 1. Зависимость логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры: а – правильный и б – неправильный масштабы

3. Масштабы следует выбирать так, чтобы погрешность измерений соответствовала погрешности на графике не более чем в одно–два наименьших деления масштаба. При выборе шкалы по оси координат нет необходимости обязательно начинать с нулевого значения, если это не вызвано специальными соображениями (экстраполяция и т. п.). В соответствии с этим правилом шкала для каждой переменной величины может начинаться с наименьшего округленного значения из совокупности данных или несколько ниже и кончаться наибольшим округленным значением или несколько выше.

4. В тех случаях, когда график предназначается для определения производных или коэффициентов уравнения, выражающего эту кривую, или экстраполяции полученной зависимости за пределы измерений, следует выбирать такую функциональную зависимость, чтобы линии получались «спрямленными», т. е. уменьшалась их кривизна, см., например, рис. 1, *а*.

5. Масштабы должны быть выбраны так, чтобы кривая, насколько это возможно, была наклонена к оси абсцисс под углом, близким к 45°.

При необходимости подчеркнуть характерные особенности в изменении функции (наличие максимума, минимума, точки перегиба и т. п.) следует

относительно увеличить масштаб функции и уменьшить масштаб аргумента (рис. 2, а и б; максимум удельной электропроводности на кривой *а* выражен более отчетливо).

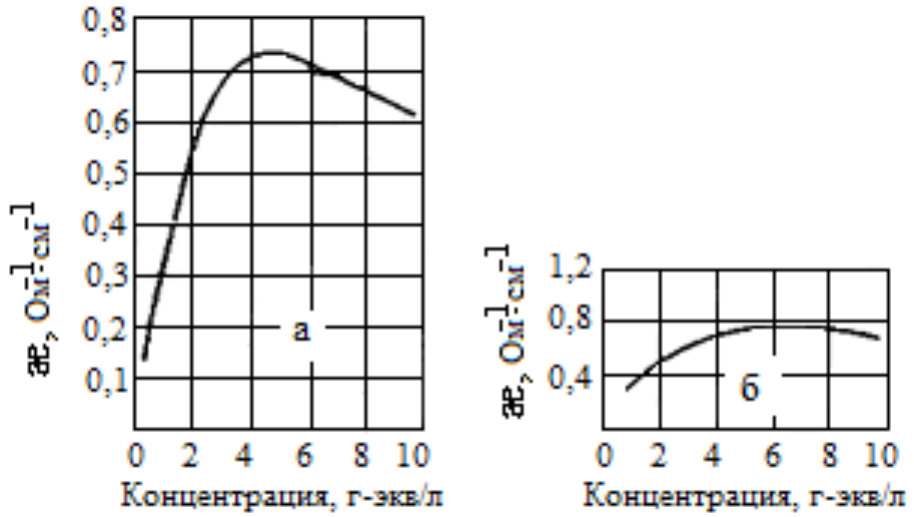


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности соляной кислоты от концентрации: а – правильный и б – неправильный масштабы

Проведение кривой через нанесенные точки

1. Кривая должна быть плавной, с малым числом перегибов.

2. Кривая должна проходить насколько возможно близко ко всем нанесенным точкам, однако она не обязательно должна проходить через каждую отдельную точку, особенно через конечные точки, отвечающие измерениям, точность которых часто оказывается меньшей, чем для остальных, так как они отвечают пределу точности инструмента или применяемого метода.

3. Обычно (хотя и не всегда) кривая не должна содержать необъяснимых разрывов, самопересечений или других особенностей.

4. Если данные разбиты на небольшие группы, то примерно половина точек каждой группы должна лежать по одну сторону кривой, а половина—по другую сторону.

5. Если кривая предназначается для точного определения соответствующих значений *x* и *y* или для точного определения производных, то провести ее следует в виде возможно более тонкой линии.

Порядок выполнения работы

1) ознакомится с теоретической частью лабораторной работы;

2) произвести расчет согласно выданному преподавателем варианту задания;

3) построить графические зависимости и проанализировать их.

Задание 1. Определить методом интерполяции плотности нижеприведенных растворов солей, кислот и оснований при 20^0С, пользуясь данными табл.1 Приложения.

№ варианта	Вещество	Массовая доля, %
1	NaCl	15
2	KCl	17
3	$Al_2(SO_4)_3$	23
4	NH_4Cl	25
5	$Al_2(SO_4)_3$	27
6	HCl	9
7	NaOH	41
8	H_2SO_4	63

Задание 2. Построить графическую зависимость удельной электрической проводимости растворов солей, кислот и оснований от их концентрации при 18^0C, пользуясь данными табл. 2 Приложения.

№ варианта	Вещество
1	CH_3COOH
2	HCl
3	HNO_3
4	NH_4OH
5	KOH
6	NaOH
7	KCl
8	NaCl

Задание 3. Рассчитать погрешности измерения следующих величин

№ варианта	Вещество	$K_д$(табл.)	$K_д$(эксп.)
1	HCOOH	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	$1{,}78 \cdot 10^{-4}$
2	CH_3COOH	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	$1{,}73 \cdot 10^{-5}$
3	H_2CO_3	$2)4{,}80 \cdot 10^{-11}$	$4{,}35 \cdot 10^{-11}$
4	H_2SiO_3	$2)2{,}00 \cdot 10^{-12}$	$2{,}72 \cdot 10^{-12}$
5	$Fe(OH)_3$	$3)1{,}82 \cdot 10^{-11}$	$1{,}86 \cdot 10^{-11}$
6	$Cu(OH)_2$	$2)3{,}40 \cdot 10^{-7}$	$3{,}81 \cdot 10^{-7}$
7	$Ni(OH)_2$	$2)2{,}50 \cdot 10^{-5}$	$2{,}14 \cdot 10^{-5}$
8	H_3PO_4	$3)1{,}30 \cdot 10^{-12}$	$1{,}96 \cdot 10^{-12}$

Таблица 2

Плотность растворов некоторых солей, кислот и оснований (при 20^0C)

Массовая доля, %	Плотность растворов, г/см^3							
	NaCl	KCl	NH_4Cl	$Al_2(SO_4)_3$	HCl	NaOH	H_2SO_4	HNO_3

1	1,007	1,005	1,001	1,009				
2	1,014	1,011	1,004	1,019	1,008	1,021	1,012	1,009
3	1,022	1,017	1,008	1,029				
4	1,029	1,024	1,011	1,040	1,018	1,043	1,025	1,020
5	1,036	1,030	1,014	1,050				
6	1,044	1,037	1,017	1,061	1,023	1,065	1,038	1,031
7	1,051	1,043	1,020	1,072				
8	1,058	1,050	1,023	1,083	1,038	1,087	1,052	1,043
9	1,065	1,056	1,026	1,094				
10	1,073	1,063	1,029	1,105	1,047	1,109	1,066	1,054
11	1,081	1,070	1,031	1,117				
12	1,089	1,077	1,034	1,129	1,057	1,131	1,080	1,066
13	1,096	1,083	1,037	1,140				
14	1,104	1,090	1,040	1,152	1,069	1,153	1,095	1,078
16	1,119	1,104	1,046	1,176	1,078	1,175	1,109	1,090
18	1,135	1,113	1,051	1,201	1,088	1,197	1,124	1,103
19	1,143	1,126	1,054	1,213				
20	1,151	1,133	1,057	1,226	1,098	1,219	1,139	1,115
21	1,159	1,140	1,059	1,239				
22			1,062	1,252	1,108	1,241	1,155	1,128
24			1,067	1,257	1,119	1,263	1,170	1,140
26			1,073	1,306	1,129	1,285	1,186	1,153
28				1,333	1,139	1,306	1,202	1,167
30					1,149	1,328	1,219	1,180
32					1,159	1,349	1,235	1,193
34					1,169	1,370	1,252	1,207
36					1,179	1,390	1,268	1,221
38					1,189	1,410	1,286	1,234
40					1,198	1,430	1,303	1,246
42						1,449	1,321	1,259
44						1,469	1,337	1,272
46						1,487	1,357	1,285
48						1,507	1,376	1,298
50						1,525	1,395	1,310
52						1,543	1,415	1,322
54							1,435	1,334
56							1,456	1,345
58							1,477	1,356
60							1,498	1,367
62							1,520	1,377
64							1,542	1,387
66							1,565	1,396
68							1,587	1,405
70							1,611	1,413

Таблица 3

Удельная электрическая проводимость растворов некоторых кислот, оснований и солей (при 18^0C), $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$

с, моль/л	CH_3COOH	HCl	HNO_3	NH_4OH	KOH	NaOH	KCl	NaCl

0,001	41	377	375	28,0	234	208	127,3	106,5
0,002	30,2	376	374	20,6	233	206		
0,005	20,0	373	371	13,2	230	203	124,4	103,8
0,01	14,3	370	368	9,6	228	200	122,4	102,0
0,02	10,4	367	364	7,1	225	197		
0,03	8,35	364	361	5,8	222	194		
0,05	6,48	360	357	4,6	219	190	115,8	95,7
0,1	4,60	351	350	3,3	213	183	112	92
0,2	3,24	342	340	2,30	206	178		
0,3	2,65	336	334	1,83	203	176		
0,5	2,01	327	324	1,35	197	172	102,4	80,9
1	1,32	301	310	0,89	184	160	98,3	74,3
3	0,54	215,0	220	0,364	140,6	108		
5	0,285	152,2	156	0,202	105,8	69,0		
10	0,049	64,4	65,4	0,054	44,8	20,2		

Контрольные вопросы

1. Как рассчитывается абсолютная и относительная погрешность какой-нибудь величины и серии измерений?
2. Как производится вычисление средних погрешностей серии измерений?
3. Правильное выражение экспериментальных данных в виде таблиц.
4. Порядок округления чисел.
5. Построение графических зависимостей. Выбор масштаба.
6. Проведение кривой через экспериментальные точки.
7. Метод интерполяции.
8. Метод экстраполяции.

Лабораторная работа №2

Определение теплоты растворения неизвестной соли

Для большинства физико-химических и технологических расчетов необходимо знать теплоемкости веществ, участвующих в процессе, *тепловые эффекты процессов растворения,* фазовых превращений и химических реакций. Эти величины можно определить экспериментально. При температурах, близких к комнатной (20-50°С), широко применяется *калориметрический метод*.

Цель работы:

1. Определить суммарную теплоемкость системы (постоянную калориметрической системы).
2. Определить интегральную теплоту растворения неизвестной соли.

Теоретическое обоснование работы

Теплота растворения

Процесс растворения твердого соединения (соли) с ионной кристаллической решеткой в воде или каком-либо другом растворителе можно разбить на две стадии:

1) разрушение кристаллической решетки и удаление ионов этой соли на бесконечное расстояние друг от друга или на расстояние, определяемое объемом раствора;
2) взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя.

Изменение энтальпии при разрушении кристаллической решетки и удалении ионов соли на бесконечное расстояние друг от друга носит название *энергия решетки* $\Delta H_{\text{реш}}$ и является эндотермической величиной $\Delta H_{\text{реш}} > 0$.

Изменение энтальпии при взаимодействии положительных и отрицательных ионов с молекулами растворителя называется *теплотой сольватации* (гидратации) $\Delta H_s^{\pm}$ и является экзотермической величиной $\Delta H_s^{\pm} < 0$.

Экспериментально наблюдаемые теплоты растворения являются сравнительно небольшими величинами, имеют порядок единиц и десятков килоджоулей, и представляют собой алгебраическую сумму энергии решетки и теплоты сольватации, что объясняется следующей схемой:

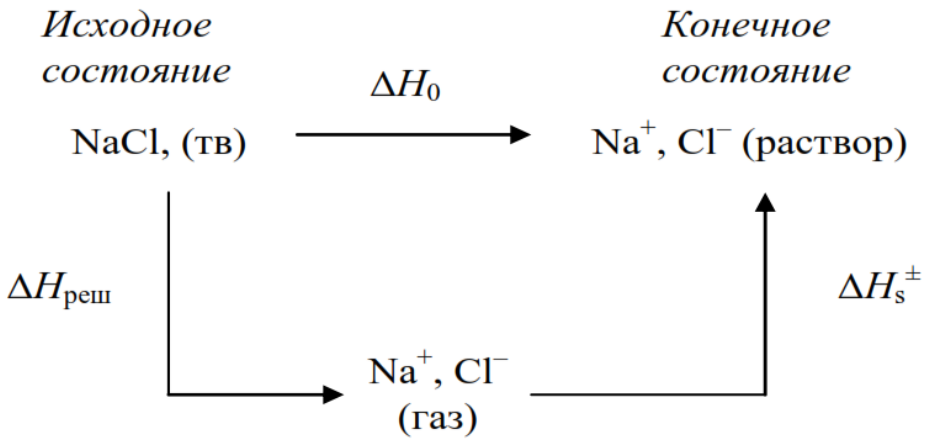


Рис. 3. Схема процесса растворения соли

Учитывая, что изменение энтальпии не зависит от пути процесса, получаем:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{реш} + \Delta H_s^{\pm} \quad (1.1)$$

где ΔH_0 - это первая интегральная теплота растворения.

Знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине.

Под *интегральной теплотой растворения* соли ΔH_m понимаюттепловой эффект, сопровождающий процесс растворения (при T=const) 1 моля (молярная) или 1 г (удельная) соли в данном количестве растворителя с образованием раствора моляльной концентрации m.

Зависимость интегральной теплоты растворения ΔH_m от моляльности m раствора приведена на рис. 4. Значение ΔH_0 равно *первой интегральной теплоте растворения;* она равна тепловому эффекту при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Первая интегральная теплота растворения ΔH_0 определяется графической экстраполяцией ΔH_m к концентрации m=0. Отрезок ΔH_s соответствует *последней* или *полной интегральной теплоте растворения*, которая равна теплоте растворения моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался насыщенный раствор.

Для получения ΔH_0 достаточно взять 400 молей растворителя на 1 моль растворяемой соли.

Прибавление воды к раствору также сопровождается тепловым эффектом - *теплотой разведения*. Чем больше разбавлен раствор, тем меньше теплота разведения. Пользуясь интегральными теплотами растворения, можно вычислить теплоты разведения.

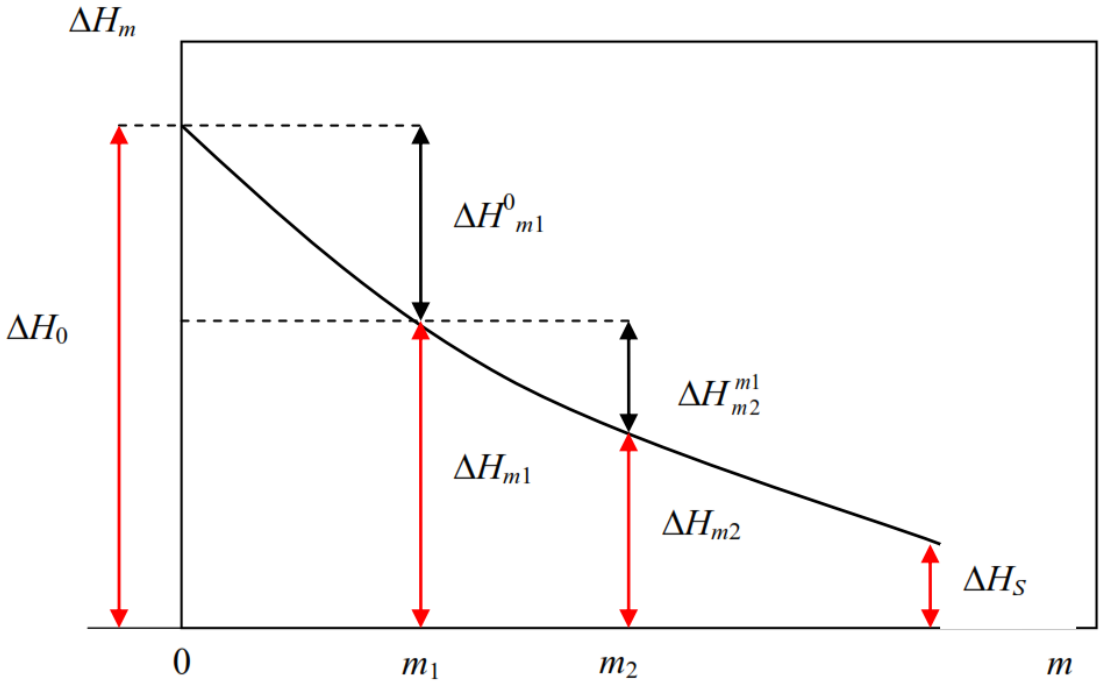


Рис. 4. Зависимость интегральной теплоты растворения от концентрации раствора

Различают *две теплоты разведения*: интегральную и промежуточную.

Интегральной теплотой разведения называют тепловой эффект, наблюдающийся при разбавлении раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, до бесконечного разведения, то есть до m=0. Тогда:

$$\Delta H^0_{m1} = \Delta H_0 - \Delta H_{m1} \quad (1.2)$$

Промежуточной теплотой разведения называют тепловой эффект, сопровождающий разбавление раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, от концентрации m_2 до меньшей концентрации m_1. Она равна разности соответствующих интегральных теплот растворения:

$$\Delta H^{m1}_{m2} = \Delta H_{m1} - \Delta H_{m2} \quad (1.3)$$

Тепловой эффект, который получается при концентрировании раствора от m_1 до m_2, называется промежуточной теплотой растворения:

$$\Delta H^{m2}_{m1} = \Delta H_{m2} - \Delta H_{m1} \quad (1.4)$$

Кроме интегральной величины, используются другие теплоты растворения.

Удельная теплота растворения – это тепловой эффект, сопровождающий растворение твердого вещества в жидкости и отнесенный к 1 г растворяемого вещества.

Молярная теплота растворения – это тепловой эффект, отнесенный к 1 моль растворяемого вещества.

Дифференциальная (или парциальная) теплота растворения - это тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения 1 моль вещества в бесконечно большом количестве раствора заданной концентрации.

Интегральные теплоты растворения определяют экспериментально, а дифференциальные вычисляют по зависимости интегральной теплоты растворения от концентрации раствора.

Величина теплового эффекта процесса растворения зависит от концентрации полученного раствора, и для данной соли (вещества) можно получить ряд значений теплоты растворения, соответствующих различным концентрациям вещества.

Описание калориметрической системы

Тепловые эффекты определяются с помощью специального прибора – *калориметра*. Назначение его состоит в том, чтобы уловить по возможности все тепло, выделяемое системой в изучаемом процессе (если процесс экзотермический), или снабдить систему своим теплом (если процесс эндотермический). В обоих случаях изменяется температура калориметра.

В лабораторной практике наиболее часто используется калориметр с изотермической оболочкой, схематически изображенный на рис. 5.

Калориметр состоит из двух основных частей: калориметрической системы и изотермической оболочки 1. Оболочка должна обладать низкой теплопроводностью. *Калориметрической системой* называется совокупность тех частей калориметра, между которыми должно распределяться всё тепло, подлежащее измерению. В описанной конструкции калориметра (рис. 5) калориметрическая система включает:

- калориметрическую жидкость;
- калориметрический стакан, мешалку и термометр, погруженные в калориметрическую жидкость.

В калориметре установлен калориметрический стакан 6. Калориметр закрыт крышкой 2, в которой сделаны отверстия для мешалки 3, термометра 4 и пробирки 5 с солью. Для быстрого установления теплового равновесия между всеми частями калориметрической системы и для энергичного смешивания исследуемых веществ используют мешалку. Изменение температуры в ходе эксперимента определяют с помощью термометра Бекмана.

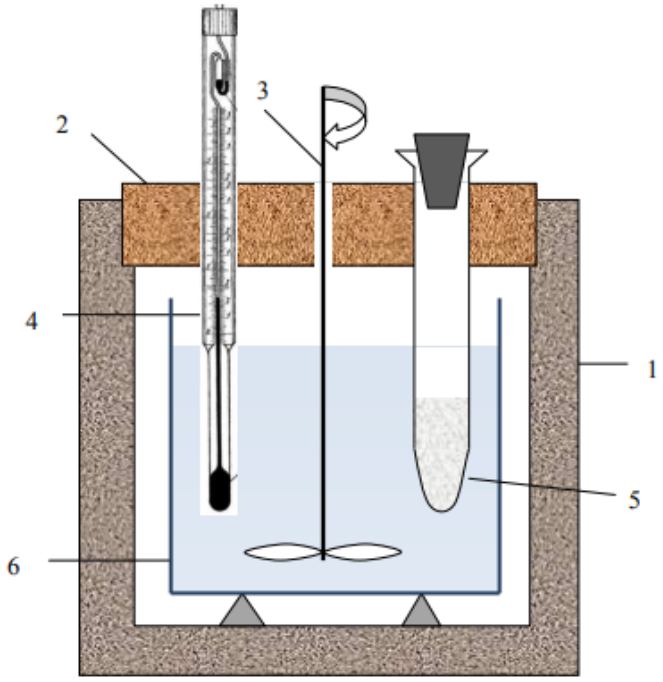


Рис. 5. Схема калориметрической системы

Тепловой эффект процесса растворения соли в калориметрической системе определяется экспериментально по изменению температуры в калориметре Δt:

$$Q = (g_1 C_{P1} + g_2 C_{P2} + g_3 C_{P3} + g_4 C_{P4}) \cdot \Delta t \quad (1.5)$$

где g_1 - масса воды, г; C_{P1} - теплоемкость воды, (4,18 Дж/(г·К)); g_2- масса стакана, г; C_{P2} - теплоемкость стакана, Дж/(г·К); g_3 - масса термометра, г; C_{P3} - теплоемкость термометра, Дж/(г·К); g_4 - масса мешалки, г; C_{P3}- теплоемкость мешалки, Дж/(г·К).

Параметры уравнения (1.5), такие как масса и теплоемкость стакана, мешалки и термометра можно считать постоянными величинами в процессе эксперимента и объединить сумму их произведений в величину, называемую постоянной калориметра:

$$K = g_2 C_{P2} + g_3 C_{P3} + g_4 C_{P4} \quad (1.6)$$

Тогда уравнение (1.5) может быть записано в виде:

$$Q = (K + g_1 C_{P1}) \cdot \Delta t \quad (1.7)$$

где K - постоянная калориметра или теплоемкость всех частей калори-метра и вспомогательных устройств, участвующих в теплообмене, Дж/К; Δt - изменение температуры в процессе растворения, протекающего в условиях отсутствия теплообмена калориметра с окружающей средой.

Постоянную калориметра можно предварительно определить из отдельного эксперимента через тепловой эффект процесса растворения соли с известной теплотой растворения (например, KCl или NH_4Cl) из выражения:

$$Q_{KCl} = (K + g_1 C_{P1}) \cdot \Delta t_{KCl} \quad (1.8)$$

$$K = \frac{Q_{KCl}}{\Delta t_{KCl}} - g_1 C_{P1} \quad (1.9)$$

где Q_{KCl} – количество теплоты, которое поглощается при растворении определенного количества KCl (данная соль растворяется с понижением температуры); Δt_{KCl} – изменение температуры при растворении навески соли KCl.

Количество теплоты при растворении неизвестной соли определяется по уравнению:

$$Q_x = (g_1 C_{P1} + K) \cdot \Delta t_x \qquad (1.10)$$

где Q_x - количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении определенного количества неизвестной соли; Δt_x - изменение температуры при растворении данной навески неизвестной соли. Рассчитав по уравнению (1.10) количество теплоты Q_x , можно определить удельную теплоту растворения неизвестной соли:

$$q_x = \frac{Q_x}{g_x} \qquad (1.11)$$

где g_x - величина навески неизвестной соли, г.

Для того чтобы определить какая соль была взята в качестве неизвестной, нужно полученную удельную теплоту растворения преобразовать в интегральную теплоту растворения ΔH_m и сравнить её со справочной величиной.

Методика определения изменения температуры

Вследствие некоторой разности температуры воздуха и калориметра между ними происходит теплообмен. Незначительное количество тепла выделяется при трении мешалки о калориметрическую жидкость.

В связи с этим калориметр может и нагреваться, и охлаждаться. Он нагревается, если температура воздуха выше температуры калориметрической жидкости, и охлаждается при противоположном соотношении температур. Всё это вызывает искажение действительного изменения температуры во время калориметрического опыта. Сравнительно редко температура калориметра остается постоянной. Чтобы ввести поправки, учитывающие теплообмен и позволяющие определить действительное изменение температуры, весь калориметрический опыт делят на три периода (рис. 6):

1) предварительный период, продолжающийся не менее 7 минут;
2) главный период - это время протекания основного процесса растворения;
3) заключительный период длительностью также не менее 7 минут.

Первый период – предварительный *ab* дает представление о тепловом обмене калориметрической системы с окружающей средой, если эта система ранее не пришла в тепловое равновесие с ней. Во время этого периода необходимо сделать 7 отсчетов температуры через каждую минуту. Можно проводить измерения чаще, например, через 30 секунд.

После семи измерений температуры при установившемся равномерном изменении температуры в калориметр вводят реагирующее вещество (соль). Момент начала изучаемого процесса, то есть смешение исследуемых веществ и

резкое изменение температуры, и является концом предварительного и началом главного периода.

В течение главного периода *bd* изменяется температура жидкости в калориметре. Для этого периода число отсчетов температуры нельзя задать заранее, так как оно зависит от скорости протекания процесса растворения соли. Для большинства солей он длится 0,5–2 минуты.

Третий период – заключительный *de* дает представление о тепловом обмене калориметрической системы после достижения максимальной или минимальной температуры калориметрической жидкости. Третий период является продолжением второго и требует не менее 7 отсчетов через каждую минуту.

Во время протекания процесса растворения соли также наблюдается теплообмен между калориметром и окружающей средой. Действительную величину изменения температуры Δt во время калориметрического опыта (с учетом поправки на теплообмен) определяют графически. Для этого на миллиметровой бумаге строят график, аналогичный зависимости, представленной на рис. 6.

Если в предварительном и заключительном периоде установился стационарный теплообмен, то на графике каждому из этих периодов будет отвечать прямая линия, наклон которой по отношению к оси абсцисс зависит от скорости теплообмена.

Прямые *ab* и *de* экстраполируют (продолжают) к середине диаграммы. Время главного периода *BD* делят пополам и из полученной точки *C* восстанавливают перпендикуляр до пересечения с обеими экстраполированными прямыми. Отрезок перпендикуляра между этими прямыми *cc*, выраженный в градусах, даёт искомое действительное изменение температуры Δt . Точность определения Δt будет тем выше, чем меньше продолжается главный период.

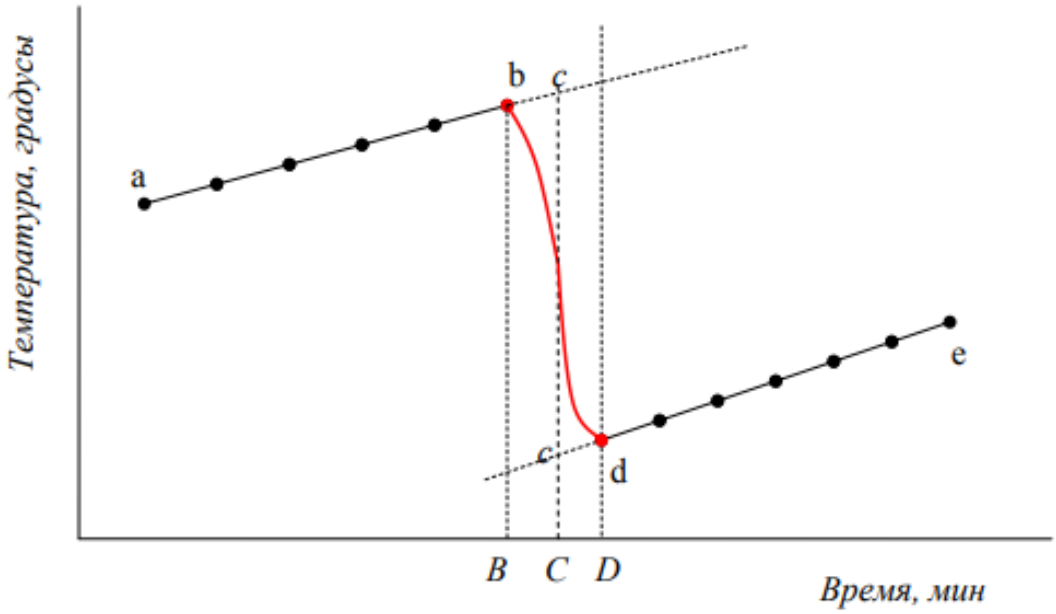


Рис. 6. Графическое определение изменения температуры Δt

На рис. 6 приведен график для эндотермического процесса растворения соли.

Изменение температуры калориметрической жидкости обычно не превышает 2 – 3º. Это изменение должно быть измерено с точностью не менее чем 0,01º. В работах, требующих измерения разности температур достаточной точностью (когда абсолютное значение температуры не имеет значения), применяют термометр с произвольной шкалой, предложенный Бекманом.

Оборудование и реактивы

1. Калориметр.
2. Пластиковый стакан на 500 мл.
3. Мерный цилиндр.
4. Мешалка.
5. Термометр.
6. Пробирка с точно взвешенной навеской известной соли (KCl или NH_4Cl).
7. Пробирка с точно взвешенной навеской неизвестной соли №_.
8. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

Выполнение работы начинается с определения постоянной калориметрической системы.

Первый опыт с известной солью

На аналитических весах взвешивают 5,00 г известной соли (KCl или NH_4Cl), пересыпают навеску в чистую сухую пробирку. Затем мерным цилиндром отмеряют 250 мл дистиллированной воды, выливают в пластиковый стакан, который устанавливают в калориметре. Через отверстия в крышке калориметра опускают в стакан с водой мешалку, термометр Бекмана и пробирку с солью. При этом необходимо убедиться, что термометр не касается дна стакана, а мешалка во время работы не задевает за термометр во избежание его поломки. Далее следует проверить, какую температуру показывает термометр Бекмана, настроен ли он на нужную температуру.

По окончании подготовительных операций начинают эксперимент по определению изменения температуры, как описано в разделе «Методика определения изменения температуры». Для этого начинают с помощью мешалки непрерывно и равномерно перемешивать воду в стакане и через каждую минуту записывают показания термометра. Это так называемый подготовительный период, продолжающийся не менее 7 минут. За это время устанавливается равномерный ход температуры, когда за каждую минуту изменения температуры станут одинаковыми или почти одинаковыми. Если во время калориметрического опыта очередной отсчет показания термометра был пропущен, то в таблице с данными следует сделать прочерк и записать следующий отсчет под своим порядковым номером.

По истечении 7–8 минут равномерного изменения температуры, пробирку с известной солью вынимают из калориметра и через отверстие в крышке (можно использовать бумажную воронку для того, чтобы соль не попала на края отверстия) высыпают соль в воду, продолжая перемешивать раствор. С этого момента начинается главный период опыта. Во время главного периода также продолжают регистрацию и запись температуры.

Конец главного периода и начало заключительного периода находят по вновь установившемуся равномерному ходу температуры. Во время заключительного периода продолжают регистрировать и записывать температуру также через каждую минуту в течение не менее чем 7 минут. После окончания опыта осторожно вынимают из калориметра термометр Бекмана, пробирку, мешалку и выливают раствор из стакана. Стакан и мешалку промывают дистиллированной водой.

Результаты опыта с известной солью заносят в табл. 4. Определение действительного изменения температуры при растворении соли проводят графически.

Таблица 4

Экспериментальные данные

Опыт с известной солью		Опыт с неизвестной солью	
Соль_____	Масса соли = Масса воды =	Соль №____	Масса соли = Масса воды =
Время, мин	Показания термометра, градусы	Время, мин	Показания термометра, градусы
1		1	
2		2	
…		…	

Для этого по полученным в эксперименте данным строят график на миллиметровой бумаге в координатах: показания термометра - время (рис. 6). Рекомендуемый масштаб при построении графика: 1 градус = 10 см, 1мин = 5 мм. Если опыт проведен тщательно, то изменения температуры до начала растворения соли и после него изображаются прямыми линиями. Таким образом, определяют Δt при растворении известной соли.

Второй опыт с неизвестной солью.

Для определения теплоты растворения неизвестной соли проводят эксперимент по той же методике. Взвешивают навеску неизвестной соли 5,00 г, помещают её во вторую сухую пробирку. В стакан наливают 250 мл дистиллированной воды. Объем воды отмеряют с помощью мерного цилиндра. Стакан с водой устанавливают в калориметр. В крышку снизу вставляют мешалку и закрывают калориметр крышкой. Сверху в отверстия в крышке вставляют термометр Бекмана и пробирку с неизвестной солью. При постоянном равномерном перемешивании раствора регистрируют и записывают показания

термометра Бекмана через каждую минуту в течении как минимум 7-8 минут до высыпания соли (подготовительный период) и 7-8 минут после высыпания соли. Все показания термометра Бекмана помещают в таблицу 4. По полученным данным на миллиметровой бумаге строят график в координатах температура - время, определяют Δt_x при растворении неизвестной соли.

Обработка результатов эксперимента

Количество теплоты, выделяющееся при растворении известной соли KCl, можно определить через удельную теплоту растворения или через интегральную теплоту растворения:

$$Q_{KCl} = q_{KCl} \cdot g_{KCl} = n_{KCl} \cdot \Delta H_{mKCl} \quad (1.12)$$

где q_{KCl} – удельная теплота растворения известной соли, Дж/г; g_{KCl} – масса известной соли, г; n_{KCl} – количество молей известной соли, взятой для растворения, моль; ΔH_{mKCl} – интегральная теплота растворения, Дж/моль.

Расчет проводится на основе интегральной теплоты растворения ΔH_{mKCl} , которая зависит от моляльной концентрации полученного раствора и приводится в справочной литературе. Значения интегральных теплот растворения некоторых солей в воде приведены ниже в табл. 5.

Расчет величины Q_{KCl} выполняется следующим образом:

1) находим количество молей KCl: $n_{KCl} = \frac{g_{KCl}}{M_{KCl}}$;

2) вычисляем моляльную концентрацию соли в растворе по формуле:

$$m_{KCl} = \frac{n_{KCl} \cdot 1000}{V_{H2O}} \quad (1.13)$$

где V_{H2O} - объем взятой для эксперимента дистиллированной воды, мл.

3) по величине m_{KCl} находим в справочной таблице 5 значение ΔH_{mKCl} в кДж/моль;

4) подставляем ΔH_{mKCl} (Дж/моль) в формулу (1.12) и рассчитываем величину Q_{KCl} в Дж.

На основании экспериментальных данных, полученных в результате первого опыта с известной солью, и графического определения значения Δt_{KCl} рассчитываем постоянную калориметра по уравнению:

$$K = \frac{Q_{KCl}}{\Delta t_{KCl}} - g_1 C_{P1} \quad (1.14)$$

После второго эксперимента с неизвестной солью и графического определения Δt_x рассчитываем теплоту растворения неизвестной соли Q_x по формуле:

$$Q_x = (g_1 C_{P1} + K) \cdot \Delta t_x \quad (1.15)$$

Используя полученную величину теплового эффекта растворения неизвестной соли Q_x , вычисляем удельную теплоту растворения неизвестной соли:

$$q_x = \frac{Q_x}{g_x} \quad (1.16)$$

Название неизвестной соли студент узнаёт у преподавателя по номеру соли.

Рассчитываем интегральную теплоту растворения этой соли ΔH_{mx} в Дж/моль:

$$\Delta H_{mx} = q_x \cdot M_x \qquad (1.17)$$

Затем определяем моляльную концентрацию водного раствора неизвестной соли и интегральную теплоту её растворения по таблице 5 следующим образом:

1) находим количество молей неизвестной соли $n_x = \frac{g_x}{M_x}$;

2) вычисляем моляльную концентрацию (моль/1000г H_2O) этой соли в растворе по формуле: $m_x = \frac{n_x \cdot 1000}{V_{H2O}}$;

3) по величине m_x находим в справочной таблице 5 значение $\Delta H_{mx}^{\text{таб}}$ в кДж/моль.

Проводим сравнение экспериментально полученной интегральной теплоты растворения неизвестной соли ΔH_{mx} со справочной величиной $\Delta H_{mx}^{\text{таб}}$. Рассчитываем относительную погрешность определения теплоты растворения неизвестной соли по формуле:

$$\Delta = \frac{|\Delta H_{mx}^{\text{таб}} - \Delta H_{mx}|}{\Delta H_{mx}^{\text{таб}}} \cdot 100\%$$

Таблица 5

Интегральная теплота растворения солей в воде

m, моли соли на1кг H_2O	ΔH_m, кДж/моль (при 25ºС)				m, моли соли на 1 кг	ΔH_m, кДж/моль (при 18ºС)
	KCl	NaCl	LiCl	NH_4Cl	H_2O	$NaNO_3$
0,00	17,23	3,89	-37,13	14,73	0,00	–
0,01	17,39	4,06	-36,97	14,85	0,0087	21,26
0,02	17,44	4,10	-36,86	14,94	0,0174	21,28
0,05	17,51	4,18	-36,71	15,02	0,035	21,27
0,1	17,55	4,25	-36,48	15,10	0,07	21,21
0,2	17,57	4,27	-36,34	15,19	0,14	21,08
0,3	17,55	4,25	-36,19	15,23	0,28	–
0,4	17,50	4,16	-36,07	15,27	0,56	20,11
0,5	17,43	4,10	-35,98	15,27	1,11	18,96
1,0	17,28	3,79	-35,65	15,31	2,22	17,12
2,0	16,72	3,18	-35,15	15,27	2,78	16,39
3,0	16,17	2,66	-34,52	15,23	5,56	13,94
4,0	15,75	2,26	-33,89	15,19	11,11	11,26
5,0		1,99	-33,18	15,15		
6,0		1,88	-32,43	15,10		
7,0			-31,63	15,02		
Насыщенный $m_{\text{насыщ}}$	15,45 4,82	1,95 6,15	-19,35 19,9	15,02 7,35		

Контрольные вопросы

1. Из каких стадий состоит процесс растворения соли? С какими тепловыми эффектами протекают эти стадии?
2. Что называется интегральной теплотой растворения? Что называется дифференциальной теплотой растворения? В чём различие интегральной и дифференциальной теплоты растворения?
3. Какие соли растворяются с понижением температуры, а какие – повышением температуры? От чего это зависит?
4. Из каких элементов состоит калориметрическая система?
5. Для чего необходимо перемешивание при проведении опыта?
6. Почему изменение температуры в процессе растворения определяется с помощью графика?

Лабораторная работа №3

Термический анализ
Построение диаграммы плавкости бинарной системы

Если два твердых вещества смешать друг с другом в определенных пропорциях и смесь нагреть до высокой температуры, то, как правило, образуется однородная жидкость, представляющая собой раствор одного компонента в другом. Если такой раствор или расплав охладить, то при некоторой температуре он начинает кристаллизоваться, поскольку растворимость веществ с понижением температуры уменьшается.

При кристаллизации жидких систем, могут выделяться как чистые компоненты и образуемые ими химические соединения, так и твердые растворы на основе чистых компонентов и их соединений.

В зависимости от того, какая фаза выделяется из раствора, двухкомпонентные системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии можно разделить на следующие типы:

1) с простой эвтектикой (без химических соединений и твердых растворов);
2) с образованием устойчивого химического соединения, которое плавится конгруэнтно (без разложения);
3) с образованием неустойчивого химического соединения, которое плавится инконгруэнтно (с разложением);
4) с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии;
5) с ограниченной растворимостью в твердом состоянии эвтектического и перитектического типа.

Цель работы:

1. Ознакомиться с методом термического анализа.
2. Снять кривые охлаждения двухкомпонентных систем смесей различного состава.
3. Построить диаграмму плавкости в координатах температура - состав.
4. Провести анализ полученной диаграммы.

Теоретическое обоснование работы

Термический анализ

Изучение многокомпонентных систем, образующих несколько фаз, производится при помощи *физико-химического анализа*. Физико-химический анализ широко применяется в химии и химической технологии при изучении гетерогенных систем в металлургии, технологии силикатов, при перегонке жидких смесей, минералогии и других областях науки и техники.

Физико-химический анализ основан на изучении функциональной зависимости между физическими свойствами химической равновесной системы и факторами, определяющими её равновесие. В качестве изучаемых физических свойств можно взять тепловые, электрические, оптические, механические и

другие свойства систем. Полученные экспериментально зависимости физических свойств системы от её состава изображают в виде диаграмм состояния.

Изучение диаграмм состояния позволяет выяснить характер взаимодействия компонентов системы, а также судить о химическом составе и границах существования фаз и др.

Исследование диаграмм основано на принципах, предложенных Н. С. Курнаковым:

принцип непрерывности: при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (давление, температура, концентрация), свойства её отдельных фаз изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменится число или природа её фаз. При появлении новых или исчезновении существующих фаз, свойства системы изменяются скачком.

принцип соответствия: каждой фазе или каждому комплексу равновесных фаз соответствует на диаграмме определенный геометрический образ.

Наиболее простым и распространенным методом физико-химического анализа является *термический анализ*. Представляет собой совокупность экспериментальных методов *определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз.*

Одним из основных способов проведения термического анализа является построение кривых охлаждения (или нагревания). Для построения кривых охлаждения через небольшие промежутки времени измеряют с помощью термометра или термопары температуру непрерывно охлаждающейся системы. Результаты измерений наносят на график, откладывая по оси абсцисс время, а по оси ординат – температуру. Запись изменения температуры со временем может быть осуществлена автоматически.

Если при непрерывном изменении температуры система не претерпевает никаких фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением теплоты, то её температура является непрерывной функцией времени. Поэтому зависимость температуры системы от времени изображается непрерывной плавной кривой 1 (рис. 7).

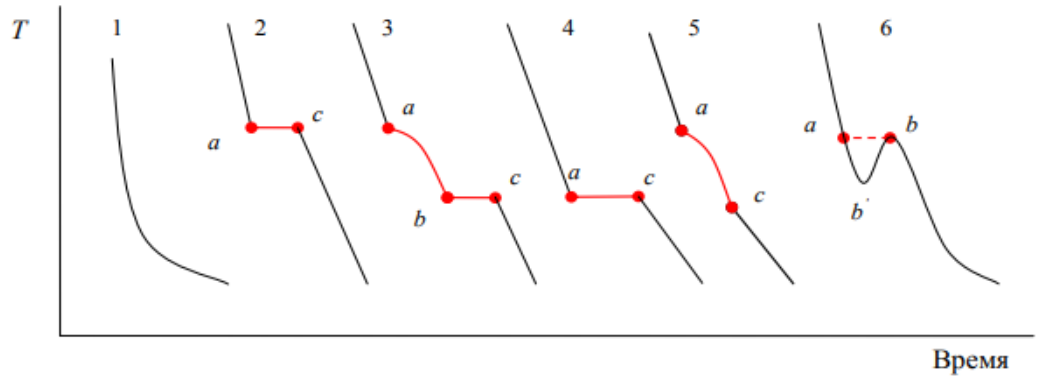


Рис. 7. Кривые охлаждения:

1 - при отсутствии фазовых превращений; 2 – кристаллизация чистого компонента; 3, – кристаллизация расплава смеси компонентов в температурном интервале с образованием двух твердых фаз; 4 –

кристаллизация расплава эвтектического состава; 5 – кристаллизация расплава смеси компонентов с образованием одной твердой фазы; 6 - кристаллизация с переохлаждением

Если же при охлаждении в системе происходят какие-либо превращения, например, выпадение твердой фазы из жидкости, переход одной полиморфной модификации в другую, то теплота, выделяющаяся при превращении, изменяет скорость падения температуры системы, что выражается изменением углового коэффициента кривой температура – время. Поэтому в промежутки времени, отвечающие температурам фазовых превращений, на кривых температура – время появляются изломы или горизонтальные участки, которые позволяют определять температуры превращений, не видя и не выделяя фаз, образующихся или исчезающих при охлаждении системы.

Если какое-либо чистое вещество нагреть до температуры, превышающей температуру плавления, а затем записывать кривую охлаждения (рис. 7, кривая 2), то на кривой появится горизонтальный участок. Появление горизонтального участка объясняется тем, что происходит переход вещества из жидкого состояния в твердое. Выделяющаяся при этом теплота кристаллизации возмещает потерю теплоты в окружающую среду, вследствие чего до окончания затвердевания температура держится на одном уровне, то есть кристаллизация протекает при постоянной температуре. Точка *a* - температура начала кристаллизации, точка *c* - температура конца кристаллизации.

Рассмотрим процесс охлаждения двухкомпонентной системы (рис. 7, кривая 3). В момент появления твердой фазы, вследствие выделения теплоты кристаллизации, скорость охлаждения уменьшается. Поэтому на кривой охлаждения появляется излом в точке *a*, отвечающий температуре начала кристаллизации. Второй излом на кривой охлаждения 3 в точке *b* отвечает появлению ещё одной твердой фазы. В конце кристаллизации исчезает жидкая фаза, и затвердевание заканчивается инвариантным (C=0) равновесием, которому отвечает горизонтальный участок *b*-*c*. Длина этого горизонтального участка пропорциональна количеству затвердевшего вещества. После того как весь образец затвердеет, кривая резко опускается вниз. Наиболее длинный горизонтальный участок будет на кривой 4, так как система эвтектического состава вся затвердевает при одной температуре. Эвтектическая смесь или эвтектика имеет наиболее низкую температуру кристаллизации. Состав жидкой и твердой фазы в эвтектической точке одинаков.

Если на протяжении всего процесса кристаллизации в равновесии с жидкой фазой находится только одна твердая фаза, то затвердевание начинается при температуре в точке *a* и заканчивается при температуре в точке *c* (рис. 7, кривая 5). Наблюдаемый при этой температуре излом на кривой охлаждения отвечает полному исчезновению жидкой фазы.

Система, отдавая теплоту окружающей среде, проходит ряд последовательных состояний равновесия, и температура во всех точках системы одинакова. Однако

на практике эти условия никогда не могут быть полностью соблюдены, и экспериментально получаемые кривые охлаждения всегда в той или иной мере отклоняются от идеального хода. Одной из наиболее частых причин таких отклонений является переохлаждение (рис. 7, кривая 6). При переохлаждении температура плавно падает ниже точки равновесной кристаллизации. В точке b' наблюдается неустойчивое переохлаждение системы и поэтому, вследствие самопроизвольного возникновения центра кристаллизации, начинается выпадение твердой фазы. Выделяющаяся теплота быстро повышает температуру, которая поднимается до температуры равновесной кристаллизации, отвечающей остановке в точке *b* на кривой 6.

Кроме переохлаждения одной из причин отклонения кривых охлаждения от идеального хода является неравномерность распределения температуры по объему застывающей среды. И на кривых охлаждения систем, затвердевающих в некотором температурном интервале, излом, который отвечает температуре конца затвердевания, нередко бывает выражен нечетко.

На основании кривых охлаждения строятся диаграммы зависимости температуры того или иного фазового перехода от состава системы (рис. 8).

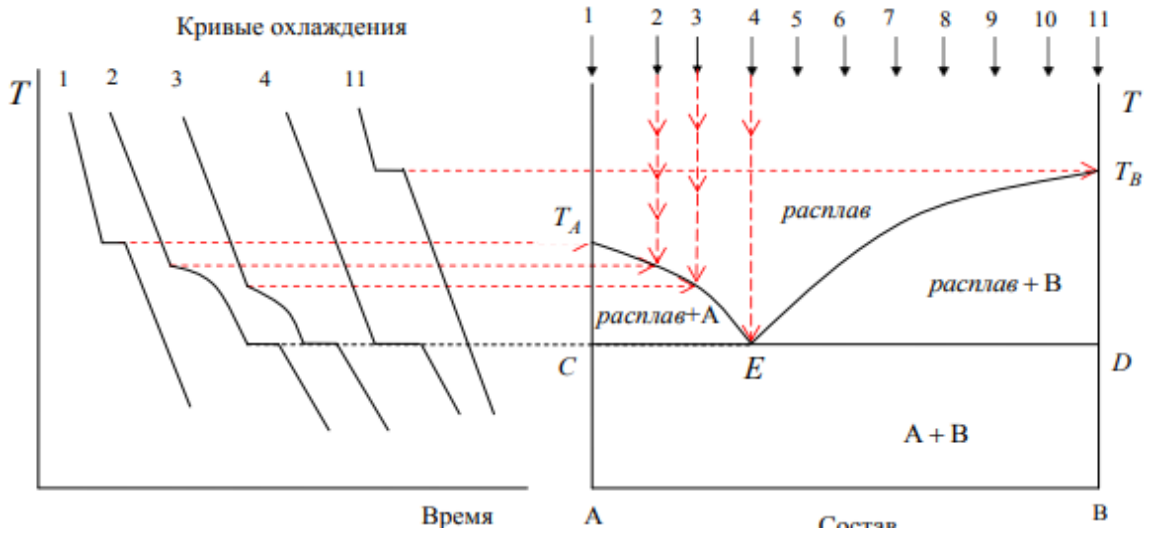


Рис. 8. Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

Кривые, выражающие зависимость температуры кристаллизации и плавления от состава данной системы, называются *диаграммами плавкости.*

Для того, чтобы построить диаграмму плавкости, необходимо изучить систему во всём интервале концентраций, от чистого вещества *A* до чистого вещества *B*. Интервал температур, в котором проводится исследование, выбирается так, чтобы на диаграмме отражалось как равновесие жидких фаз с другими жидкими и твёрдыми фазами, так и превращения, протекающие в системе ниже температуры её полного затвердевания.

Кривая T_AET_B, построенная по температурам начала кристаллизации, называется *ликвидусом*, а кривая *CD* , построенная по температурам конца

кристаллизации, называется *солидусом*. На данной диаграмме линия солидуса и эвтектическая линия совпадают. В эвтектической точке *E* и по всей линии *CD* находятся две твердые фазы (*A* и *B*) и одна жидкая фаза (эвтектического состава).

Если компоненты образуют идеальный раствор, то кривые ликвидуса будут подчиняться уравнению Шредера:

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H^0_{\text{пл},i}}{R}\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T^0_{\text{пл},i}}\right) \quad (2.6)$$

где x_i – мольная доля *i*–го компонента в растворе; $\Delta H_{\text{пл},}{}^0{}_i$ – теплота плавления чистого *i*–го компонента, Дж/моль; $T_{\text{пл},}{}^0{}_i$ – температура плавления чистого *i*–го компонента, К; T_i – температура начала кристаллизации расплава заданного состава, К.

Кривые ликвидуса можно рассматривать как кривые зависимости растворимости каждого чистого компонента в растворе от температуры. Для идеальных растворов по таким кривым можно вычислить теплоту плавления каждого компонента:

$$\Delta H^0_{\text{пл},i} = -\frac{\ln X_i * R}{\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T^1_{\text{пл},i}}\right)} \quad (2.7)$$

И, наоборот, если значения теплоты плавления компонентов известны, то можно рассчитать зависимость температуры начала их кристаллизации от состава расплава, температуру кристаллизации эвтектики и её состав:

$$T_i = \frac{\Delta H^0_{\text{пл},i} * T^0_{\text{пл},i}}{\Delta H^0_{\text{пл},i} - R * T^0_{\text{пл},i} * \ln x_i} \quad (2.8)$$

Для реальных растворов уравнение Шредера примет вид:

$$\ln(\gamma_i * x_i) = -\frac{\Delta H^0_{\text{пл},i}}{R}\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T^0_{\text{пл},i}}\right) \quad (2.9)$$

где γ_i – коэффициент активности *i*–го компонента в растворе.

Оборудование и реактивы

1. Пробирки со смесью дифениламина и нафталина (или фенола и нафталина) различного состава, закрытые пробками. В отверстия пробок вставлены термометры со шкалой 150–200º и проволочные мешалки.
2. Секундомер или часы с секундной стрелкой.
3. Штатив для пробирок.
4. Электрическая плитка.
5. Водяная баня.

Порядок выполнения работы

Пробирки по очереди поместить в водяную баню, нагреть её до температуры кипения. В качестве водяной бани может служить стакан с водой. После того, как содержимое пробирки расплавится и несколько перегреется до температуры ~93–95°С, пробирку со смесью осторожно вынуть из водяной бани и охлаждать на воздухе, записывая через каждые 60 секунд показания термометра. Измерения следует вести при непрерывном перемешивании охлаждаемой смеси, не вынимая

мешалку из смеси. При появлении первых кристаллов (или при помутнении) перемешивание прекратить.

Охлаждение смесей нужно проводить до температуры 25–26°С. Для чистых веществ наблюдения за температурой прекратить после температурной остановки. Для смесей наблюдение прекратить вслед за отвердеванием эвтектики. Во всех случаях рекомендуется после застывания эвтектики произвести отсчет температуры ещё 3-4 раза.

На основании данных табл. 6 построить на миллиметровой бумаге кривые охлаждения в координатах температура - время. Рекомендуемая цена делений: по оси абсцисс 1 мм соответствует 1 минуте, по оси ординат 1 мм соответствует 1°С. По кривым охлаждения определить температуру начала кристаллизации и температуру кристаллизации эвтектики. Эти результаты вместе с данными о составе записать в табл. 6.

Результаты измерения температуры записать в табл. 6.

Таблица 6

Результаты эксперимента

Время от начала опыта, мин	Температура смеси в пробирке, °С			
	пробирка №1	пробирка №2	пробирка №3	пробирка №4
1				
2				
3				
…				

На основании данных табл. 7 построить диаграмму плавкости системы дифениламин – нафталин (или фенол – нафталин) в координатах температура – состав смеси.

Таблица 7

Зависимость температуры кристаллизации от состава смеси

№ смеси или пробирки	Состав смеси дифениламин - нафталин, % (мас.)	Температура начала кристаллизации, °С	Температура кристаллизации эвтектики, °С
1	100–0		
2	90–10		
…	… – …		
11	0–100		

Точки, соответствующие температурам начала кристаллизации, аппроксимировать с помощью плавных кривых ликвидуса. Через точки

температур конца кристаллизации (совпадающие с температурами кристаллизации эвтектики) провести линию солидуса. Проанализировать полученную диаграмму плавкости. Определить тип диаграммы, состав эвтектики и температуру кристаллизации эвтектики, смысл полей, линий и точек на диаграмме. Применить правило фаз Гиббса, правило рычага и определить относительное количество жидкой и твердой фазы в заданной преподавателем точке.

Построение диаграммы плавкости расчетным методом

Приняв, что изучаемая система дифениламин - нафталин является идеальной, рассчитать температуру кристаллизации обоих компонентов помощью уравнения Шредера (2.8). Теплоту плавления чистых компонентов взять из табл. 10.

Пересчет концентрации из массовых процентов в мольные проценты выполнить по формуле:

$$X_i = \frac{\frac{y_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^{2} \frac{y_1}{M_1}} * 100\% \qquad (2.11)$$

где y_i- массовый процент *i*–го компонента, M_i - молярная масса *i*–го компонента.

Построить диаграмму в координатах температура – состав, определить точку пересечения температуры кристаллизации дифениламина и температуры кристаллизации нафталина (эвтектическую точку). Сравнить результаты эксперимента (табл. 7) с результатами расчета по уравнению Шредера (табл. 8), определить относительную погрешность и представить результаты сравнения в табл. 9.

Таблица 8

Результаты расчета по уравнению Шредера для смеси дифениламина и нафталина

Состав смеси дифенил-амин - нафта-лин	Содержание в смеси дифениламина	Содержание в смеси нафталина	Температура начала кристаллизации дифениламина		Температура начала кристаллиза-ции нафталина	
% (мас.)	% (мол.)	% (мол.)	К	^oC	К	^oC
100 – 0						
90 – 10						
… – …						
0 – 100						

Таблица 9

Сравнение экспериментальных и расчетных данн

Состав смеси дифениламин - нафталин, % (мас.)	Температура начала кристаллизации, ^oC		Погрешность, %
	Эксперимент	Расчет	

100–0			
90–10			
… – …			
0–100			

Таблица 10

Физико-химические свойства веществ

№ п/п	Вещество	Молекулярная масса, г/моль	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Теплота плавления, кДж/моль
1	Фенол C_6H_6O(т)	94,11	40,8	181,84	11,60
2	Дифениламин $C_{12}H_{11}N$ (т)	169,23	54,5	302,0	17,86
3	Нафталин $C_{10}H_8$ (т)	128,17	80,28	217,96	18,800

Контрольные вопросы

1 На каких принципах основан термический анализ? Можно ли предвидеть характер кривых охлаждения? Чем отличаются кривые охлаждения смесей от кривых охлаждения чистых веществ и чем вызваны эти отличия? В чём заключается простота и доступность термического анализа?

2 Какие твердые фазы могут образовываться при кристаллизации расплава? Что такое эвтектический раствор, линия ликвидуса и линия солидуса? От чего зависит продолжительность эвтектической остановки?

3 Сформулируйте правило рычага.

4 Почему термометр должен быть погружен в раствор, но не касаться стенок и дна пробирки? Почему нельзя ускорить охлаждение, поместив пробирку с расплавом в холодную воду, а необходимо вести охлаждение на воздухе, что гораздо медленнее?

5 Что можно определить по диаграмме состояния системы? Укажите тип полученной диаграммы плавкости. Объясните процессы, протекающие на отдельных участках кривых охлаждения.

Лабораторная работа №4

Определение молекулярного веса вещества методом криоскопии

Истинным раствором называется однофазная гомогенная система переменного состава, образованная двумя или более компонентами. Состав раствора можно изменять непрерывно в определенных пределах.

Тот компонент, количество которого больше, называется *растворителем*. Остальные компоненты, которые содержатся в растворе в меньшем количестве, называются *растворенными веществами*. Если агрегатные состояния веществ до образования раствора различны, то *растворителем* считают то вещество, которое при данных условиях является *жидкостью*. В дальнейшем будем рассматривать двухкомпонентные (бинарные) растворы.

Основным вопросом термодинамической теории растворов является установление зависимости равновесных свойств растворов от его состава и свойств отдельных компонентов.

Цель работы:

1. Экспериментально измерить температуру замерзания раствора и чистого растворителя.

2. Рассчитать молекулярный вес растворенного вещества по понижению температуры замерзания раствора.

Теоретическое обоснование работы

Молекулярную массу растворённого вещества по экспериментальным данным можно определить, если моляльную концентрацию раствора выразить через массу растворителя g_1 и растворенного вещества g_2 :

$$m = \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot M_2} \qquad (3.1)$$

Зная величину криоскопической постоянной K_3 растворителя и измерив экспериментально ΔT_3, получим выражение для расчета молекулярной массы растворенного вещества:

$$M_2 = \frac{K_3 \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_3} \qquad (3.2)$$

Концентрацию растворенного вещества обычно выражают в молях на 1000 г растворителя (моляльность). Преимущество такого способа выражения концентрации по сравнению с объемной концентрацией, принятой в аналитической химии (в молях на литр), состоит в том, что весовая концентрация не изменяется с температурой.

Порядок выполнения работы

Описание лабораторной установки

1. Криоскоп.
2. Термометр
3. Обычный ртутный термометр.
4. Навеска растворенного вещества №_____, масса____г.

5. Соль для приготовления охлаждающей смеси (например, KCl или NH_4Cl).
6. Снег или лёд.
7. Дистиллированная вода.

Криоскопические исследования проводят на лабораторной установке (рис. 9), которая состоит из широкой стеклянной пробирки 1 для растворителя, имеющей в верхней части отросток 5 для внесения растворяемого вещества. Пробирку закрывают пробкой 2, в которую вставлен термометр Бекмана 3 и латунная мешалка 4. При помощи резиновой прокладки 6 пробирку помещают в воздушную стеклянную рубашку 7, которую погружают в криоскоп 8. Криоскоп представляет собой толстостенный стакан или металлическую баню, наполненную охлаждающей смесью (лед или снег + соль), внутри которой установлена мешалка 9 и термометр 10.

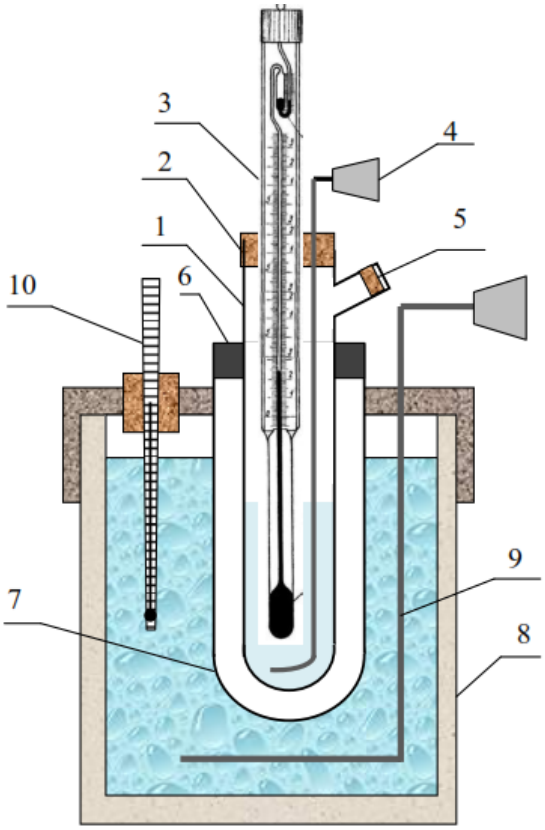


Рис. 9. Схема лабораторной установки

Криоскопический метод применим к сильно разбавленным растворам бинарных неизоморфных систем. При затвердевании такого раствора сначала выпадают кристаллы чистого растворителя, и раствор становится более концентрированным, а температура кристаллизации более низкой. Поэтому при определении температуры затвердевания раствора следует измерять температуру начала кристаллизации. Иногда жидкость переохлаждается, и кристаллизация начинается при более низкой температуре, что приводит к ошибке в измерении величины ΔT_3. Для более точного определения истинной температуры начала кристаллизации нельзя допускать сильного переохлаждения раствора.

Предварительно многократно определяют температуру замерзания чистого растворителя, затем после внесения определенного количества растворенного вещества в данный растворитель – температуру замерзания полученного раствора. Процесс кристаллизации чистого растворителя начинается с появления первого кристалла и заканчивается полным затвердеванием всей жидкости при постоянном давлении и температуре.

Для установления нулевой точки помещают термометр в толченый лед и наблюдают уровень ртути в капилляре.

Взвешивается 0,1–0,2 г вещества с неизвестным молекулярным весом на аналитических весах с точностью до 0,0005 г.

Количество растворителя (обычно около 20 мл), которое точно отмеряют из бюретки или взвешивают на аналитических весах, должно покрыть весь основной резервуар термометра. Пробирку с растворителем помещают в воздушную рубашку, которую затем погружают в приготовленную охлаждающую смесь и дают растворителю охладиться.

Определение температуры замерзания растворителя. Подготовленный термометр необходимо вставить в установку (в пробирку с чистым растворителем) и начать наблюдать за температурой. Для равномерного охлаждения жидкость медленно помешивают вставленной в пробирку мешалкой. Помешивание прекратить, когда температура на 0,5° станет выше ожидаемой температуры кристаллизации. После этого следует внимательно следить за понижением температуры. Без помешивания жидкость легко переохлаждается, о чем свидетельствуют показания термометра. Для чистого растворителя переохлаждение допустимо на 0,5–1°. Возобновление перемешивания переохлажденной жидкости вызывает кристаллизацию. При кристаллизации выделяется теплота, и температура начинает заметно повышаться. Не прекращая равномерного перемешивания, необходимо следить за температурой подъема (из переохлажденного состояния), которая и будет истинной температурой кристаллизации данной жидкости.

После этого пробирку вынуть из воздушной рубашки и, подогревая её рукой, растворить образовавшиеся кристаллы. Затем пробирку вновь необходимо опустить в стеклянную рубашку, оставленную в охлаждающей смеси, и повторить переохлаждение с последующей кристаллизацией. Опыт следует повторить несколько раз, пока последние два определения температуры кристаллизации будут отличаться не более чем на 0,01°. Все измеренные значения температуры замерзания чистого растворителя поместить в табл. 11.

Определение температуры замерзания раствора. Закончив измерение температуры кристаллизации чистого растворителя, приподнять пробку и всыпать навеску исследуемого вещества в охлаждённый растворитель.

После этого вынуть пробирку из рубашки, подогреть рукой раствор, вызывая расплавление кристаллов растворителя и растворение в нём навески вещества. Вновь вставить пробирку в рубашку и провести процесс охлаждения, так же как и с растворителем. Надо помнить, что нельзя переохлаждать раствор

более чем на 0,2°. Температуру кристаллизации раствора следует определять 3–4 раза. Из полученных данных сначала следует рассчитать среднюю температуру кристаллизации, а затем разность средних температур кристаллизации чистого растворителя и раствора. Молекулярную массу растворенного вещества рассчитать по уравнению (3.2).

Данные отдельных измерений и результаты их обработки записать в табл. 11.

Таблица 11

Экспериментальные данные и результаты их обработки

Растворитель, его навеска, г —					
Растворенное вещество, его навеска, г —					
Исследуемая система	Температура кристаллизации, градусы		Понижение температуры кристаллизации	Молекулярная масса растворенного вещества, г/моль	
	измеренная	средняя		определенная	истинная
Чистый растворитель					
Раствор					

После экспериментального определения молекулярного веса растворённого вещества, следует узнать, какое вещество было выдано. Сравнить полученное значение молекулярного веса вещества с табличным (истинным) значением, используя данные, приведенные в таблицах 12 и 13.

Сделать соответствующие выводы по работе.

Техника безопасности в работе.

1. Неправильные показания термометра могут быть следствием того, что термометр касался стенок пробирки или мешалки.
2. Если кристаллы вещества не будут полностью расплавлены, переохлаждения не произойдет. Надо обеспечить полное расплавление кристаллов на стенке термометра, которые могут образоваться выше уровня жидкости за счет попавших туда мелких брызг.
3. При очень устойчивом переохлаждении, когда кристаллизацию не удается вызвать помешиванием, надо внести затравку (кристалл растворителя).
4. Несовпадение результатов параллельных определений может быть вызвано неодинаковыми условиями при проведении эксперимента. Для успешного проведения опыта необходимо соблюдать одинаковые условия каждого определения истинной температуры кристаллизации. Так, охлаждение при помешивании должно прекращаться при одном и том же показании термометра; кристаллизацию начинать с одного и того же показания термометра.

Таблица 12

Температуры кристаллизации и криоскопические постоянные

	Растворитель				
	H_2O вода	$C_6H_5NO_2$ нитробензол	C_6H_6 бензол	C_6H_5OH фенол	камфора
$T_З$, К	273,2	278,9	278,7	313,2	451,2
$K_{З,набл}$	1,86	6,90	5,10	7,80	49,0

Таблица 13

Свойства растворяемых веществ

№ п/п	Вещество	Формула	Молекулярная масса, г/моль
1	Мочевина	NH_2CONH_2	60,06
2	Глюкоза	$C_6H_{12}O_6$	180,16
3	Сахароза	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342,30
4	Лимонная кислота	$C_6H_8O_7$	192,13
5	Бензойная кислота	$C_7H_6O_2$	122,05

Контрольные вопросы

1. Что называется истинным раствором?
2. Какой компонент раствора кристаллизуется в первую очередь при охлаждении раствора?
3. Почему при повышении концентрации раствора температура замерзания раствора понижается? Как закон Рауля связан с понижением температуры замерзания раствора?
4. Дайте формулировку закона Рауля и его математическое выражение.
5. От чего зависит изотонический коэффициент?
6. Какая кривая проходит круче: кривая плавления или кривая испарения и почему?
7. Как называется точка, в которой произойдет одновременная кристаллизация растворителя и растворенного вещества?
8. Как называется точка, в которой пересекаются кривая кристаллизации и кривая испарения?
9. С какой точностью берутся навески растворителя и растворенного вещества?
10. Какие показания термометра следует принимать за температуру замерзания?
11. Какие величины кроме молекулярного веса, можно вычислить методом криоскопии?

Лабораторная работа №5

Перегонка бинарных смесей

Цель работы:

1. Исследовать процесс перегонки бинарной (двухкомпонентной) летучей смеси.

2. Измерить температуры кипения бинарной смеси различного состава при заданном давлении.

3. Определить равновесные концентраций пара и жидкости для каждой смеси.

4. Построить диаграммы: 1) температура кипения - состав; 2) состав пара - состав жидкости.

Теоретическое обоснование работы.

Летучим жидким веществом называют жидкость, которая при данной температуре имеет достаточно высокое давление пара.

Летучими смесями называют растворы, в которых компоненты раствора являются летучими жидкостями. К летучим смесям относятся продукты переработки нефти (бензин, керосин и пр.).

Летучие смеси разделяют на компоненты при помощи перегонки.

Перегонка летучих смесей основана на закономерностях общего давления пара, который находится в равновесии с раствором и широко применяется для получения чистых жидкостей из их природных или технических смесей.

Свойствами идеальных и неидеальных растворов обладают летучие смеси, которые разделяют на компоненты при помощи перегонки. Перегонка основана на закономерностях общего давления пара, который находится в равновесии с раствором. Считаем, что оба компонента неограниченно взаимно растворимы друг в друге, и смесь паров над раствором подчиняется законам идеальных газов, а давление насыщенного пара чистого второго компонента при данной температуре выше, чем первого компонента $p_2^0 > p_1^0$. Соответственно температура кипения второго компонента ниже, чем температура кипения первого компонента $T_{k,2}^0 < T_{k,1}^0$.

Экспериментально установлено, что летучие смеси подчиняются законам Д. П. Коновалова.

Первый закон Коновалова: пар над смесью двух летучих жидкостей относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара при данной температуре или понижает температуру кипения смеси при данном давлении.

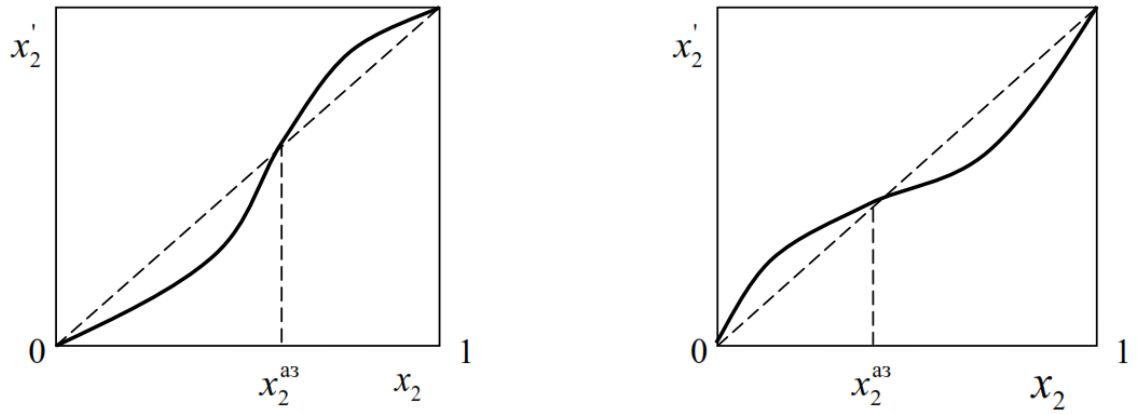
Если летучая смесь имеет существенные отклонения от законов идеальных растворов, то на кривых давление пара - состав (или температура кипения - состав) может появиться максимум или минимум в зависимости от того, какие отклонения (положительные или отрицательные) проявляют эти растворы. В

точках максимума или минимума кривая жидкости обязательно коснется кривой пара. Такая точка, в которой состав пара и состав жидкости одинаковы, называется азеотропной точкой.

Свойства смесей с максимумом или минимумом температур кипения описываются вторым законом Коновалова: экстремальные точки на кривой общее давление пара - состав раствора (или на кривой температура кипения - состав раствора) отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара.

Смеси с азеотропной точкой при разделении (перегонке) дают чистый компонент и азеотропную смесь. Прекращение процесса разделения в точках экстремума объясняется совпадением состава жидкости с составом пара при определенном соотношении компонентов, вследствие чего движущая сила перегонки (различие в составе фаз) становится равной нулю. Поэтому при равновесии азеотропная смесь испаряется как чистое вещество, и разделить её на компоненты путем перегонки оказывается невозможным.

На рис. 10 изображена кривая состав пара – состав летучей смеси и прямая (пунктирная), которая характеризует одинаковый состав летучей смеси и равновесного с ней пара. Эти зависимости пересекаются в точке К, соответствующей составу азеотропной смеси.



а б

Рис. 10. Зависимость состава пара от состава летучей смеси с азеотропом в минимуме (а) и максимуме (б) давления пара над раствором

Построение данного графика позволяет определить наличие либо отсутствие азеотропной точки.

Порядок выполнения работы

Настоящая работа проводится, как правило, с летучими и легковоспламеняющимися органическими жидкостями. Во избежание воспламенения жидкостей или их паров следует при работе соблюдать следующие правила:

1)приступая к работе, убедиться в наличии у рабочего места противопожарных средств;

2)нагревание прибора при определении температуры кипения должно производиться на закрытой электрической плитке;

3) кипение жидкости должно быть равномерным и не слишком бурным;

4) введение жидкости в прибор, отбор пробы конденсата и удаление остатка жидкости из прибора можно производить, лишь отключив электроплитку;

5) работу следует вести под тягой.

Для проведения данной лабораторной работы пригодны такие системы, в которых оба компонента значительно отличаются по температуре кипения и по показателям преломления. По данным таблицы 6.3 выберите два компонента, отвечающих этим требованиям, и приготовьте из них смеси различного состава для перегонки.

В семи сухих пробирках вместимостью 20 мл с притертыми пробками приготовить бинарные органические растворы с разным объемным содержанием компонентов согласно табл. 14.

Первая и седьмая пробирки должны содержать по 10 мл чистых компонентов, 1-го и 2-го соответственно.

Остальные пробирки должны содержать по 10 мл смеси различного состава. Например, во второй пробирке должно содержаться 8 мл 1-го компонента и 2 мл 2-го компонента и т.д. После приготовления каждой смеси пробирку нужно сразу закрыть пробкой и аккуратно встряхнуть для лучшего смешивания компонентов.

Таблица 14

Приготовление растворов

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7
Объемное содержание компонента 1, % объем.	100	80	60	50	40	20	0
Объемное содержание компонента 2, % объем	0	20	40	50	60	80	100

Для раствора в каждой пробирке сначала нужно определить показатель преломления с помощью рефрактометра Аббе, а затем температуру кипения раствора. Измерение показателя преломления проводят по возможности быстро, удалив предварительно с призм рефрактометра фильтровальной бумагой остатки предыдущего раствора. Описание рефрактометра и методика работы на нем приведены ниже.

После измерения показателей преломления чистых жидкостей и растворов известного состава, необходимо сделать пересчет объемного содержания компонентов в молярные проценты. Все полученные данные записать в табл. 15.

Молярные проценты компонента можно определить по следующем уравнениям:

$$x_2 = \frac{100}{1 + \frac{M_2 d_1 y_1}{M_1 d_2 y_2}}$$

$$x_1 = \frac{100}{1 + \frac{V_1 d_1 M_2}{V_2 d_2 M_1}}$$

где V_1, V_2 - объемы компонентов в растворе, мл; d_1 , d_2 - плотности жидких чистых компонентов, г/см^3 ; M_1 , M_2- молярные массы компонентов, г/моль. Плотности жидких чистых компонентов и их молярные массы приведены в табл. 16.

Далее следует построить график зависимости показателя преломления от состава раствора (рис. 11), то есть калибровочный график. Он необходим для дальнейшего определения молярного состава конденсата, образующегося после проведения процесса перегонки. Поэтому калибровочный график строят на листе миллиметровой бумаги, размером не менее 15х15 см.

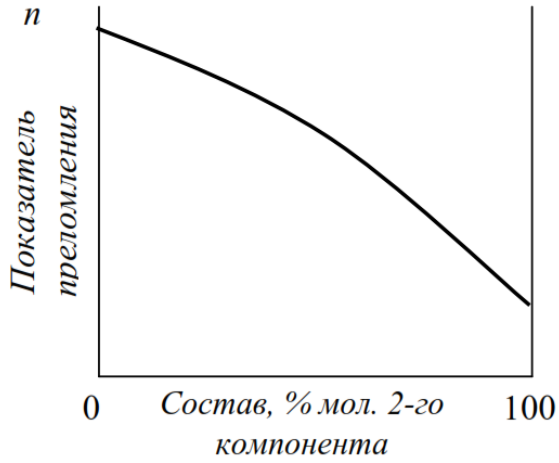


Рис. 11. Зависимость показателя преломления от состава раствора

Затем необходимо определить температуры кипения чистых компонентов и смесей различного состава. Лабораторная установка для определения температуры кипения (рис. 12) состоит из сосуда 1 для кипячения, термометра 2, холодильника 3, электрической плитки 4, сборника конденсата 5.

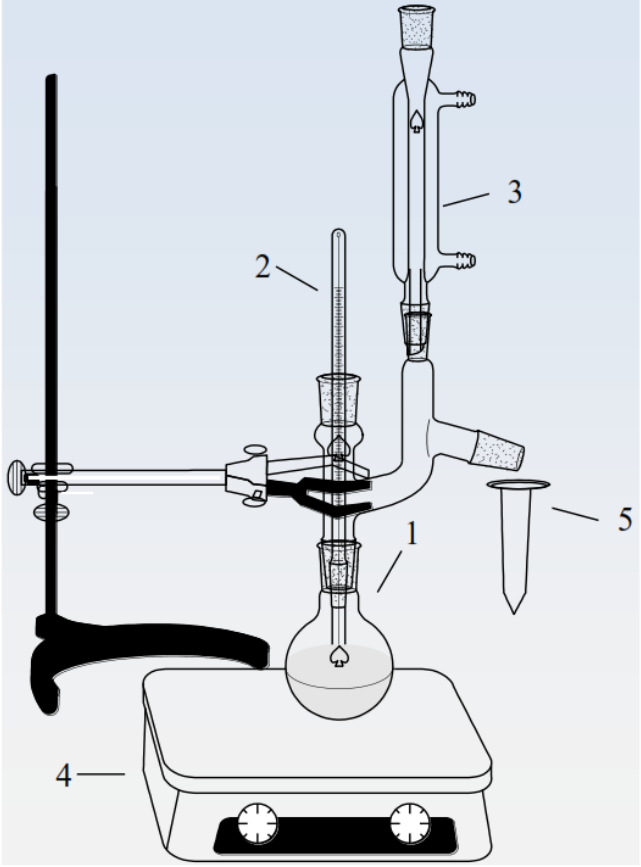


Рис. 12. Схема лабораторной установки

В сосуд 1 для кипячения наливают смесь исследуемого состава. После этого в горлышко сосуда следует вставить пробку с термометром так, чтобы шарик термометра был погружен в жидкость. При определении температуры кипения чистых компонентов термометр поместить в паровую фазу.

Сосуд 1 закрепляют при помощи лапки на штативе таким образом, чтобы он находился в нескольких миллиметрах от поверхности нагревательного прибора (электроплитки). Затем соединяют сосуд 1 с холодильником 3, заполненным водой, устанавливают сборник конденсата 5 и начинают медленно нагревать сосуд над плиткой.

После того как температура кипения жидкости перестанет заметно изменяться и в сборник конденсата падает первая капля конденсата, снимают показания термометра до отбора пробы конденсата, отбирают пробу конденсата и записывают температуру после отбора конденсата в таблицу 15. Температура кипения смеси до и после отбора конденсата не должны отличаться более чем на один градус. Объем отбираемого при перегонке конденсата, должен составлять всего несколько капель (3-4 капли), достаточный для определения показателя преломления.

После отбора пробы нагрев прекращают (отодвинув установку от электроплитки), сосуд 1 охлаждают, и выливают из него смесь в пробирку, в которой смесь находилась до перегонки.

Сборник конденсата отсоединяют от установки, отбирают из него пробу конденсата и определяют её показатель преломления на рефрактометре Аббе.

При определении показателя преломления для отбора пробы конденсата пользуются пипеткой, на которую сверху надета резиновая трубка, закрытая пробкой.

Такие же опыты провести с остальными смесями и чистыми компонентами. Показатели преломления исходных смесей и конденсатов измеряют при одинаковой температуре, что требует термостатирования рефрактометра.

Затем следует определить состав пара по показателю преломления собранного конденсата, используя калибровочный график, построенный ранее. Результаты опытов записать в табл. 15.

Таблица 15

Эксперементальные данные и их обработка

Состав исходной смеси по компоненту 2		Температура кипения°С			Показатель преломления		Состав пара по компо-ненту 2
%об.	%мол.	До отбора конденсата	После отбора конденсата	средняя	Исходной смеси	Конден-сата	% мол.

По данным табл. 15 построить график в координатах температура кипения - состав. Одну кривую (кривую жидкости) построить по температурам кипения до отбора пробы и по процентному молярному содержанию исходных смесей. Вторую кривую (кривую пара) на этом же графике построить по средним температурам и процентному молярному содержанию пара.

Следующий график построить в координатах состав пара - состав жидкости (рис. 10). Все три графика (с учетом калибровочного графика рис. 11) желательно чертить на одном листе миллиметровой бумаги, один под другим, сохраняя ось состава в одном и том же масштабе.

Проанализировать и описать полученные диаграммы. Определить наличие или отсутствие азеотропной точки. Сделать выводы по работе.

Методика определения показателя преломления

Показатели преломления жидкостей можно определить с помощью рефрактометра Аббе. Данный рефрактометр предназначен для измерения показателей преломления жидкостей в пределах от 1,3 до 1,7. Принцип работы основан на определении угла полного внутреннего отражения.

Главной частью прибора являются две прямоугольные призмы, сложенные диагональными плоскостями, между которыми помещается небольшое количество жидкости (1-2 капли).

Перед началом работы поверхности обеих призм осторожно протирают мягкой тряпочкой или фильтровальной бумагой, не нажимая, чтобы не повредить полированную поверхность измерительной призмы. На поверхность одной из призм наносят 1-2 капли исследуемой жидкости. Плоскости призм прижимаются друг к другу, и жидкость растекается между ними тонким слоем (0,1-0,2 мм).

Грань одной из призм освещается рассеянным светом, отраженным от зеркала. Лучи света проходят через призму, слой жидкости, вторую призму и, выходя наружу, попадают в зрительную трубу.

Поворачивая призмы относительно источника света, можно добиться такого их положения, что часть лучей, вошедших в первую призму, испытывает полное внутреннее отражение на границе раздела призма - слой жидкости и вследствие этого не попадает ни во вторую призму, ни в зрительную трубу. Другая часть лучей, падающих на границу раздела призма - слой жидкости под углами, меньшими предельного, попадает в зрительную трубу, в результате чего одна часть поля зрения окажется неосвещенной, другая - освещенной.

Призмы поворачивают с помощью правого винта до тех пор, пока не появится четкая граница раздела света и тени. Поворачивая левый винт рефрактометра нужно совместить полученную границу с находящимся в поле окуляра крестом нитей. Тогда с помощью связанного с призмами указателя, расположенного на неподвижной шкале рефрактометра, отсчитывают показатель преломления с точностью до четвертого знака после запятой. Показатели преломления, полученные для чистых компонентов, следует сравнить со справочными данными, которые приведены в табл. 16.

По окончании измерения поверхности призм протирают, как было описано выше, и оставляют призмы раскрытыми на 2-3 мин для просушки.

Примечание. Если поле зрения рефрактометра остается темным при всех положениях, то это указывает на плохое заполнение жидкостью пространства между призмами.

Таблица 16

Физико-химические свойства веществ

№ п/п	Вещество (ж)	Молекулярный вес г/моль	Температура кипения °С	Показатель преломления	Плотность г/см^3	Теплота испарения кДж/моль
1	Толуол C_7H_8	92.14	110.5	1.4969	0,8670	37,99
2	Ацетон C_3H_6O	58.08	56.2	1.3591	0,7905	30,54
3	Этиловый спирт C_2H_5O	46.07	78.4	1.3611	0,7893	42,18
4	Изопропиловый спирт C_3H_{8O}	60.09	82.4	1.3776	0,7851	46,11
5	1,2-дихлорэтан $C_2H_4Cl_2$	98.97	83.5	1.4448	1,257	31,45
6	Тетрохлорметан CCl_4	153.82	76.8	1.4603	1,5940	32,42

7	Трихлорметан $CHCl_3$	119.37	61.3	1.4456	1,4890	30,96
8	Вода H_2O	18.02	100.0	1.3330	0,9982	44,02

Контрольные вопросы

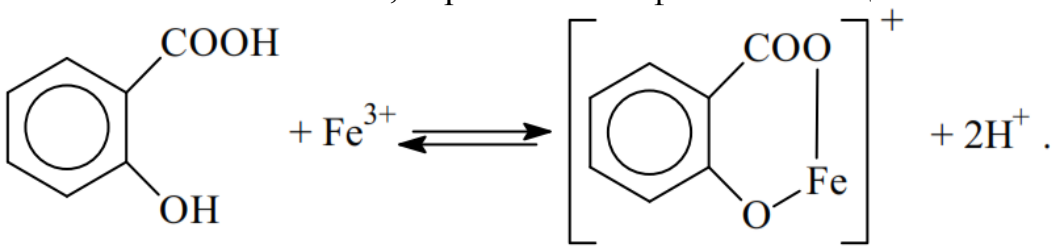
1. Какая смесь называется летучей?
2. Сформулируйте и объясните законы Коновалова.
3. Что такое азеотропная смесь? Что такое перегонка?
4. Какие смеси можно разделять с помощью перегонки?
5. Какие параметры нужно знать при проведении перегонки?
6. Какие правила нужно соблюдать при работе с летучими смесями?
7. Опишите лабораторную установку для проведения перегонки. Назовите этапы проведения лабораторной работы.
8. Объясните, как определяется показатель преломления на рефрактометре Аббе?
9. Объясните, для чего необходим калибровочный график и как он используется в ходе выполнения работы?
10. Каким образом по полученным экспериментальным данным определить наличие или отсутствие азеотропной точки для исследуемой смеси?

Лабораторная работа № 6

Изучение равновесия химической реакции трёхвалентного железа с салициловой кислотой в растворе

Цель работы: изучение гомогенного химического равновесия в растворе, расчёт констант равновесия, определение термодинамических величин химической реакции.

Теоретическое обоснование работы. В данной работе химическое равновесие изучается на примере реакции трёхвалентного железа с салициловой кислотой. Эта реакция протекает в кислых средах (при pH 2–2,5), в результате образуется комплексный катион, окрашенный в фиолетовый цвет:



Данный комплекс доминирует в кислой среде, поэтому в раствор необходимо дополнительно ввести определённое избыточное количество ионов водорода. При этом полученное значение концентрации H^+ может быть принято за её равновесное значение.

Определение концентрации окрашенного вещества в растворе может проводиться фотоколориметрически по измерению значения оптической плотности раствора. Для этого необходимо предварительно построить градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации комплексного иона.

Оборудование и реактивы

1. Колбы мерные ёмкостью 50 мл.
2. Колбы конические ёмкостью 50 мл.
3. Фотоколориметр или спектрофотометр с набором кювет.
4. Вода дистиллированная.
5. HCl, 0,005 М раствор.
6. $FeCl_3$, 10^{-3} М раствор в 0,005 М растворе HCl.
7. Салициловая кислота, 0,01 М раствор.

Порядок выполнения работы

1. Для построения градуировочного графика приготовить смеси, содержащие одинаковое количество салициловой кислоты, взятой в большом избытке, и различное количество ионов Fe^{3+}. Для этого в мерные колбы объёмом 50 мл внести указанные в табл. 17 объёмы 0,01 М раствора салициловой кислоты, 10^{-3} М раствора $FeCl_3$ в 0,005 М растворе HCl и довести до метки 0,005 М раствором HCl.

Таблица 17

Приготовление растворов для градуировочного графика

Объём реагентов	Номер колбы				
	1	2	3	4	5
V ($FeCl_3$, 10^{-3} М), мл	2	4	6	8	10
V ($C_7H_6O_3$, 0,01 М), мл	10	10	10	10	10

2. Приготовленные растворы термостатировать при температуре окружающей среды в течение 10 мин. 3. Произвести выбор ширины кюветы и длины волны светового потока для последующих измерений. Для этого измерить значения оптической плотности раствора № 3 относительно дистиллированной воды при *всех* длинах волн и используя *все* кюветы из набора. Для дальнейшей работы выбрать такую ширину кюветы и длину волны, чтобы измеренное при них значение оптической плотности находилось в пределах 0,4–0,5. Если этому критерию удовлетворяют несколько вариантов, выбрать из них один по указанию преподавателя.

4. Измерить оптическую плотность всех приготовленных растворов относительно дистиллированной воды при выбранных ширине кюветы и длине волны светового потока.

5. Приготовить 10^{-3} М раствор салициловой кислоты в 0,0005 М растворе HCl. Для этого взять 5 мл 0,01 М раствора салициловой кислоты, поместить в мерную колбу на 50 мл и довести до метки 0,005 М раствором HCl.

6. В конических колбах объёмом 50 мл приготовить ряд растворов, имеющих одинаковый порядок концентраций хлорида железа (III) и салициловой кислоты. Для этого внести в колбы указанные в табл. 5.2 объёмы 10^{-3} М растворов салициловой кислоты и $FeCl_3$ в 0,005 М растворе HCl.

Таблица 18

Приготовление растворов для изучения равновесия

Объём реагентов	Номер колбы				
	1	2	3	4	5
V ($FeCl_3$, 10^{-3} М), мл	2	6	10	14	18
V ($C_7H_6O_3$, 10^{-3} М), мл	18	14	10	6	2

7. Приготовленные растворы термостатировать при температуре окружающей среды в течение 10 мин, периодически перемешивая.

8. Измерить оптическую плотность всех приготовленных растворов относительно дистиллированной воды при выбранных ранее ширине кюветы и длине волны светового потока.

Обработка результатов эксперимента

1. Построить градуировочный график — зависимость оптической плотности растворов первой серии опытов от концентрации комплексного иона,

которую принять равной концентрации введённого в раствор хлорида железа (III) с учётом разбавления. Полученные результаты занести в табл. 19.

Таблица 19

Построение градуировочного графика

Измеренные и вычисленные величины	Номер колбы				
	1	2	3	4	5
C ($[C_7H_4O_3Fe]^+$), $^{моль}/_{л}$					
A					

2. Провести аппроксимацию измеренной зависимости $A = f(C)$ по методу наименьших квадратов.

3. Используя полученное уравнение регрессии, определить равновесные концентрации комплексного иона $[C_7H_4O_3Fe]^+$ во всех растворах второй серии опытов.

4. Рассчитать равновесные концентрации остальных участников реакции. Расчёты вести на основании закона эквивалентов и уравнений материального баланса.

5. Рассчитать по закону действия масс константу равновесия K_c для каждого опыта.

6. Результаты вычислений занести в табл. 20.

Таблица 20

Определение константы равновесия реакции

Измеренные и вычисленные величины	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
A					
c ($[C_7H_4O_3Fe]^+$), $^{моль}/_{л}$					
c (H^+), $^{моль}/_{л}$					
c (Fe^{3+}), $^{моль}/_{л}$					
c ($C_7H_6O_3$), $^{моль}/_{л}$					
K_c					

7. Провести статистическую обработку результатов вычисления константы равновесия реакции.

8. По уравнению изотермы химической реакции вычислить величину стандартной энергии Гиббса исследуемой реакции при температуре проведения опыта.

9. Сформулировать выводы.

Контрольные вопросы

1. Определение активностей и коэффициентов активности по данным о химическом равновесии.

2. Общая характеристика химического равновесия. Химическая переменная. Закон Действующих масс.

3. Химическое равновесие в газах. Константы равновесия K_p, K_x и K_f. Их выражение через степень превращения и равновесное давление (летучесть) в реакционной системе.

4. Применение закона действующих масс. Расчёт выхода продукта реакции. Расчёт степени диссоциации.

5. Гомогенное равновесие в конденсированных растворах. Константы равновесия K_c и K_α. Связь между видами констант равновесия.

6. Уравнение изотермы химической реакции, его вывод и анализ.

7. Влияние температуры на константу равновесия. Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа.

8. Принцип смещения равновесия Ле-Шателье-Брауна, его обоснование.

9. Влияние внешних параметров на состав равновесной системы. Методы смещения равновесия.

10. Стандартные потенциалы химических реакций. Метод комбинирования равновесий.

11. Расчёт констант равновесия химических реакций по термохимическим данным. Тепловой закон Нернста.

12. Расчёт констант равновесия химических реакций методом Тёмкина-Шварцмана.

13. Расчёт констант равновесия химических реакций с помощью приведённой энергии Гиббса.

Контрольные вопросы

1. Адсорбция на жидкой поверхности. Изотерма адсорбции Гиббса.

2. Адсорбция на твёрдой поверхности. Количественные характеристики адсорбции.

3. Изобара, изопикна и изотерма адсорбции. Общий вид и качественное описание изотермы адсорбции.

4. Зависимость адсорбируемости от температуры.

5. Изотермы адсорбции Генри и Фрейндлиха. Параметры изотермы адсорбции Фрейндлиха, их физический смысл, предельные значения и методы определения.

6. Изотерма адсорбции Ленгмюра. Параметры уравнения, их физический смысл, предельные значения и методы определения.

7. Полимолекулярная адсорбция. Вывод и анализ уравнения изотермы адсорбции Брунауэра - Эммета = Теллера (БЭТ).

Лабораторная работа № 7

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы. Исследовать электрические свойства раствора слабого электролита и определить его константу диссоциации.

Теоретическое обоснование

Удельная электрическая проводимость $æ_i$ для каждой концентрации раствора рассчитывается по уравнению:

$$æ_i = \varphi \cdot \kappa_i \quad (8.1)$$

Молярная электрическая проводимость λ_i исследуемого раствора различной концентрации равна:

$$\lambda_i = \frac{1000 \cdot æ_i}{c_i} \quad (8.2)$$

Степень диссоциации электролита α_i рассчитывается с помощью уравнения:

$$\alpha_i = \frac{\lambda_i}{\lambda^\infty} \quad (8.3)$$

Молярная электрическая проводимость раствора электролита при его предельном разведении λ^∞ находится по формуле (9.6) с использованием справочных значений подвижностей ионов электролита в предельно разбавленном растворе.

Константа диссоциации слабого электролита $К_Д$ определяется для каждого значения концентрации раствора c_i по уравнению:

$$К_Д = \frac{c_i \cdot \alpha_i^2}{(1-\alpha_i)} \quad (8.4)$$

Поставив (8.3) в (8.4) получим еще одну форму закона разведения Оствальда:

$$К_Д = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^\infty(\lambda^\infty - \lambda)} \quad (8.5)$$

Уравнение (8.5) после преобразований можно свести к линейному виду:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^\infty} + \frac{\lambda c}{К_Д(\lambda^\infty)^2} \quad (8.6)$$

Прямая, построенная в координатах $1/\lambda$ - λc (рис. 7.7), дает возможность найти величину $1/\lambda^\infty$ посредством экстраполяции её на ось ординат.

Определив тангенс угла наклона прямой вычислить значение $К_Д$ по формуле:

$$К_Д = \frac{1}{tg\alpha(\lambda^\infty)^2} \quad (8.7)$$

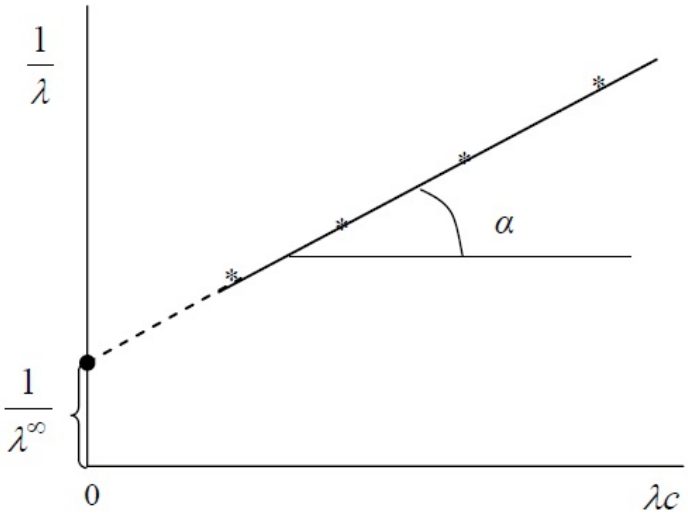


Рис. 7.7. Зависимость $1/\lambda$ *от* λc

Указания по технике безопасности

При выполнении работы запрещается включать лабораторные установки в отсутствие преподавателя. Все приборы, входящие в состав лабораторной установки должны быть заземлены, все электрические соединения надежно изолированы. Соблюдать меры предосторожности при работе со стеклом.

Методика и порядок выполнения работы

1. Определение постоянной кондуктометрической ячейки

Любым кондуктометрическим исследованиям предшествует определение постоянной кондуктометрической ячейки, которая является индивидуальной характеристикой данного прибора и учитывает размеры электродов, расстояние между ними, их форму, взаимное расположение, степень погружения в раствор.

Для экспериментального определения постоянной ячейки используется раствор электролита (обычно хлорид калия), удельная электрическая проводимость которого известна (см. табл. 8.2).

Перед началом эксперимента следует убедиться в чистоте стеклянного сосуда и электродов, используемых для измерения электрической проводимости. Промыть их дистиллированной водой и ополоснуть 0,01 М раствором хлорида калия. Затем в сосуд с помощью мерного цилиндра поместить 20 мл этого раствора (0,01 М KCl). При этом электроды должны быть полностью погружены в раствор. Подключить электроды к измерительной цепи и определить электрическую проводимость раствора κ_{KCl}.

Значение удельной электрической проводимости æ $_{KCl}$ для данного раствора при заданной температуре взять из табл.8.2. Для полученных значений æ $_{KCl}$ и κ_{KCl} рассчитать постоянную кондуктометрической ячейки φ по уравнению

$$\varphi = æ_{KCl} \cdot R_{KCl} = \frac{æ_{KCl}}{\kappa_{KCl}} \qquad (8.8)$$

где $æ_{KCl}$ - удельная электрическая проводимость раствора KCl при данной температуре и концентрации раствора, является справочной величиной; R_{KCl} - сопротивление раствора KCl; κ_{KCl} - электрическая проводимость раствора KCl.

2. Определение константы и степени диссоциации слабого электролита

Сосуд и электроды промыть дистиллированной водой, затем ополоснуть исследуемым раствором слабого электролита, указанного преподавателем.

Налить 20 мл исследуемого раствора в сосуд для измерений и произвести измерение его электропроводности κ_i. Затем раствор слабого электролита следует разбавить в 2 раза. Для этого из сосуда нужно отобрать 10 мл раствора и прилить 10 мл дистиллированной воды, выдержанной при той же температуре что и исследуемый раствор. Одна пипетка на 10 мл должна быть использована для отбора раствора из сосуда, другая для добавления воды. Измерить электропроводность полученного раствора. Повторить последовательное разбавление 4 раза, каждый раз измеряя электропроводность полученного раствора и фиксируя результат в табл. 8.1.

После окончания опыта тщательно промыть сосуд и электроды и приступить к обработке экспериментальных данных.

После обработки данных и заполнения табл. 8.1 построить график в координатах $\frac{1}{\lambda} - \lambda \cdot c$ (рис. 7.7) и определить из него λ^{∞} и $К_Д$. Полученные графическим путем значения λ^{∞} и $К_Д$ сравнить их со справочным значением $К_Д$.

Оценить соответствие полученных результатов теоретическим представлениям, указать возможные причины отклонения величины константы диссоциации от справочного значения.

Таблица 8.1

Экспериментальные данные определения константы диссоциации слабого электролита и результаты их обработки

Исследуемый раствор_____ Температура опыта_____					
№ п/п	Концентрация раствора, моль/л	κ_i	$æ_i$	λ_i	α_i
1					
2					
3					
4					
5					
$К_Д$ *(справоное)=*					$К_Д$ *(из графика)=*

Таблица 8.2

Удельная электрическая проводимость водных растворов хлористого калия, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$

Температура, °С	Концентрация KCl, моль-экв/л

	0,01	0,02	0,1
14	0,001121	0,002193	0,01025
15	0,001147	0,002243	0,01048
16	0,001173	0,002294	0,01072
17	0,001199	0,002345	0,01095
18	0,001225	0,002397	0,01119
19	0,001251	0,002449	0,01143
20	0,001278	0,002501	0,01167
21	0,001305	0,002553	0,01191
22	0,001332	0,002605	0,01215
23	0,001359	0,002659	0,01232
24	0,001386	0,002712	0,01264
25	0,001417	0,002765	0,01288
26	0,001441	0,002819	0,01313

Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Какую величину называют электрической проводимостью раствора? В каких единицах измеряется эта величина? От каких факторов зависит электрическая проводимость растворов электролитов?
2. Что характеризует удельная электрическая проводимость? Как можно определить эту величину? Как зависит удельная электрическая проводимость от концентрации сильного электролита? Ответ аргументируйте.
3. Как зависит удельная электрическая проводимость от концентрации слабого электролита? Ответ аргументируйте. Какую величину называют молярной электрической проводимостью раствора? Как эта величина зависит от концентрации раствора сильного и слабого электролита?
4. Что понимают под предельной молярной электрической проводимостью раствора? Как можно определить эту величину для сильных и слабых электролитов?
5. Как определить степень и константу диссоциации слабого электролита, измеряя электрическую проводимость раствора?

Лабораторная работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Цели работы. Методом измерения электропроводности определить растворимость труднорастворимой соли при разных температурах и на основании полученных данных рассчитать изменение термодинамических функций процесса растворения.

Теоретическое обоснование

Зависимость растворимости от температуры выражается уравнением

$$\frac{d\ln c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (9.1)$$

где ΔH — дифференциальная теплота растворения; *c* — концентрация насыщенного раствора, моль/л.

Уравнение (9.1) может быть применимо к насыщенным растворам труднорастворимых соединений. Интегральная форма этого уравнения позволяет рассчитать дифференциальную теплоту растворения, если известна растворимость при двух температурах. Для одно-одновалентного электролита получим

$$\ln\frac{ПР_{T_1}}{ПР_{T_2}} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (9.2)$$

Дифференциальную теплоту растворения труднорастворимых соединений можно также определить графически, как lg ПР = f (1/T). По тангенсу угла наклона прямой к оси 1/T можно определить дифференциальную теплоту растворения:

$$tg\varphi = -\frac{\Delta H}{R} \qquad (9.3)$$

Исходя из полученного значения ПР, рассчитывают ΔG°

$$-\Delta G^0 = RT\ln ПР \qquad (9.4)$$

и ΔS растворения согласно уравнению:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \qquad (9.5)$$

Указания по технике безопасности

При выполнении работы запрещается включать лабораторные установки в отсутствие преподавателя. Все приборы, входящие в состав лабораторной установки должны быть заземлены, все электрические соединения надежно изолированы. Соблюдать меры предосторожности при работе со стеклом.

Методика и порядок выполнения работы

Небольшое количество труднорастворимой соли растереть в ступке. Тонкоизмельченную соль поместить в коническую колбу с притертой пробкой и

два-три раза промыть дистиллированной водой для удаления легкорастворимых примесей. Отмытую соль залить 100 мл воды и, плотно закрыв колбу пробкой, непрерывно взбалтывать ее в течение 20 мин. Полученную суспензию отфильтровать через стеклянный фильтр, а осадок употребить для приготовления насыщенного раствора. Приготовить еще такой же насыщенный раствор и полученную суспензию профильтровать через осадок, нанесенный на фильтр. Такое фильтрование предупреждает образование пересыщенного раствора труднорастворимой соли. Полученный раствор слить в сосуд для измерения электропроводности, погрузить его в термостат с определенной температурой и измерить сопротивление раствора.

Осадок в колбе вновь залить дистиллированной водой и при непрерывном помешивании колбу погрузить в термостат, но при более высокой температуре. (Температура опыта указывается преподавателем.) Раствор с осадком выдерживать в термостате в течение 20 мин, дать осадку отстояться, раствор слить в сосуд для электропроводности и измерить сопротивление раствора. Результаты измерения записать в таблицу. Затем измерить постоянную сосуда и электропроводность воды, применяемой для приготовления насыщенных растворов. Электропроводность воды измерять при температурах проведения опыта, например, при 20 и 40° С.

Эквивалентную электропроводность насыщенного раствора труднорастворимой соли можно приравнять электропроводности при бесконечном разведении. Эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении рассчитать по уравнению

$$\lambda_\infty = [\lambda_k + \alpha_k (t-18)] + [\lambda_a + \alpha_a (t-18)] \qquad (9.6)$$

с учетом температурных коэффициентов подвижностей, значения которых взять из справочника. Затем рассчитать растворимость S, выразив ее в моль-экв/л:

$$S = \frac{æ_{\text{соли}} \cdot 1000}{\lambda_\infty} \qquad (9.7)$$

Определив S при двух температурах, рассчитать ΔG^0, ΔH^0 и ΔS^0. Если определение растворимости труднорастворимых соединений проводят при трех-четырех температурах, то дальнейший расчет проводится графически. Полученное значение дифференциальной теплоты растворения труднорастворимой соли используется для дальнейших термодинамических расчетов.

На основании полученных результатов необходимо:

1. Определить константу прибора и электропроводность воды, которая применялась для приготовления насыщенного раствора труднорастворимой соли. Электропроводность воды измеряют при всех температурах опыта и значение ее учитывают при определении электропроводности соли $æ_{\text{соли}} = æ_{\text{раств.}} — æ_{H2O}$
2. Измерить сопротивление насыщенного раствора соли при нескольких температурах.

3. Рассчитать растворимость соли по значениям удельной электропроводности и электропроводности при бесконечном разведении.
4. Рассчитать дифференциальную теплоту растворения соли.
5. Рассчитать ΔG^0 растворения и изменение энтропии растворения.
6. Построить график зависимости растворимости от температуры, если измерения растворимости проводили при нескольких температурах.

Все полученные данные свести в таблицы.

Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Опишите принципиальную схему измерения электрической проводимости раствора электролита. Почему нужно платинировать электроды для измерения электрической проводимости?
2. Для чего вводится величина постоянной кондуктометрической ячейки? Какой смысл имеет эта величина? Как она определяется? Почему проводить измерения необходимо при постоянной температуре?
3. Почему при измерении используется переменный ток высокой частоты? Можно ли пользоваться постоянным током? Можно ли пользоваться переменным током низкой частоты?
4. Почему в работе необходимо пользоваться только дистиллированной водой? Влияет ли количество жидкости, взятой для определения, на величину электрической проводимости? Что будет происходить, если электроды не полностью погружены в жидкость?
5. Какими справочными данными необходимо воспользоваться при обработке экспериментальных данных?
6. Как определить произведение растворимости труднорастворимого соединения, измеряя электрическую проводимость раствора?

Лабораторная работа № 9

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Цель работы. Ознакомиться с установкой и методом определения электрохимического эквивалента.

Теоретическое обоснование: Прохождение постоянного электрического тока через расплавы и растворы солей, кислот и щелочей обусловлено окислительно-восстановительными реакциями, протекающими на электродах. Это явление называется электролизом.

На электродах ионы либо полностью теряют заряд, выделяясь в виде нейтральных атомов, либо изменяют заряд, образуя новые химические соединения. В электролизе различают первичные и вторичные процессы. Первичный процесс - потеря ионом заряда; вторичный - процесс, происходящий с этими ионами, разрядившимися на электродах. Например, при электролизе соляной кислоты первичный процесс можно представить схемой:

$$H^+ + e = H,$$
$$Cl^- - e = Cl$$

В этом случае простейшим вторичным процессом будет образование молекул водорода и хлора:

$$H + H = H_2,$$
$$C1+C1=C1_2$$

Электролиз был впервые тщательно изучен М. Фарадеем, который установил первый и второй законы электролиза, впоследствии названные его именем.

Первый закон. Масса вещества m, выделяющегося у электрода, прямо пропорциональна количеству электричества Q, проходящего через электролит.

Второй закон. Одно и то же количество электричества Q выделяет у электродов различные вещества в массах, пропорциональных их химическим эквивалентам (Э).

Количество электричества Q равно произведению силы тока на время:

$$Q = \int_0^{\tau} I\,(\tau) \cdot d\tau = I_{\text{ср.}} \cdot \tau$$

где Q - количество электричества в Кл; $I_{\text{ср.}}$- среднее значение силы тока в А на промежутке времени от 0 до τ; $I(\tau)$- функция, описывающая зависимость силы тока от времени; τ время в с.

Каждому кулону электричества, прошедшему через электролит, соответствует определенное количество выделяющегося вещества.

Ввиду того, что законы Фарадея принадлежат к точным законам, явления электролиза положены в основу метода измерения силы тока и определения практической единицы такой силы - ампера.

Один ампер есть сила тока, выделяющего из раствора 0,001118 г серебра в секунду.

Количество электричества, проходящего через раствор в одну секунду при силе тока в один ампер, равно одному кулону.

Лабораторные электролизеры, предназначенные для измерения силы тока или его количества, называются вольтаметрами или кулонометрами.

Для выделения 1 г-экв любого вещества при электролизе через раствор должно пройти 96 500 Кл электричества (26,8 А/ч). Это число кулонов называется фарадеем (F).

Массу, которая выделяется при прохождении через электролит одного кулона электричества, называют электрохимическим эквивалентом Э.

Аппаратура и материалы: Лабораторный блок питания; мультиметр; медный кулонометр (ванна с электролитом и двумя медными электродами); секундомер; миллиметровая линейка; аналитические весы; 5%-ный раствор $CuSO_4$; провода для монтажа прибора.

Указания по технике безопасности: При выполнении работы запрещается включать лабораторные установки в отсутствие преподавателя. Все приборы, входящие в состав лабораторной установки должны быть заземлены, все электрические соединения надежно изолированы. Работу с концентрированными кислотами и щелочами проводить в вытяжном шкафу.

Описание выполнения работы:

1. Электроды перед началом работы с установкой ополосните в растворе азотной кислоты концентрацией 20 - 30 % в течении не более минуты до устранения налета на поверхности. Затем ополосните их в дистиллированной воде. После того, как электроды обезжирены промыванием в азотной кислоте и дистиллированной воде, не следует прикасаться к рабочей поверхности катода, так как даже ничтожные следы жиров на поверхности препятствует адгезии катодного осадка.

2. Соберите цепь по схеме, приведенной ниже (рис.1).

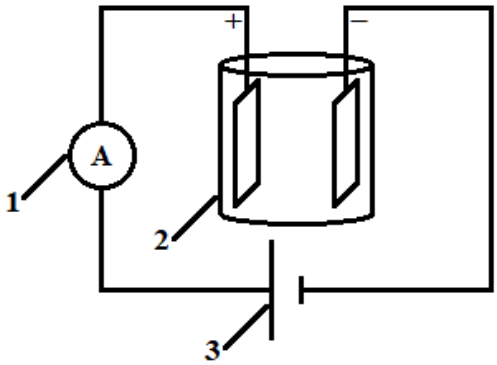


Рисунок 1 – Схема для проведения электролиза: 1 - мультиметр, 2 - кулонометр, 3 - лабораторный блок питания.

При чем электроды должны быть заранее взвешены на аналитических весах, как и сам стакан кулонометра. Щупы мультиметра подключаются: черный в разъем “Com”, красный в разъем “A”. В случае переполяризации прибор будет отображать отрицательные значения силы тока.

3. Перед включением рубильника на блоке питания рукоять управления входным напряжением должна быть выставлена на 0. Начальная сила тока выбирается в интервале от 1 до 1,5 А после включения блока питания. Одновременно с включением рубильника должен быть запущен секундомер.

4. Снятие показаний силы тока производится каждые 30 с. Данные заносятся в таблицу. Процесс производить в течении получаса.

5. По истечении указанного промежутка времени аккуратно извлеките электроды из кулонометра, избавьте осадок, отделившийся от поверхности катода, декантацией от рабочего раствора, промойте вместе с электродом дистиллированной водой и досушите на плитке.

6. Зная исходную массу стакана и катода, вычислите массу образовавшегося в процессе электролиза осадка меди. занесите в таблицу.

Обработка результатов:

1. Линейной аппроксимацией получите зависимость силы тока от времени I = f(τ) . Пример подобной зависимости представлен на рисунке 2.

2. Пользуясь математическим выражением второго закона Фарадея получим, что:

$$\frac{M}{z} = mF \cdot (1/(\int_0^{1800} I(\tau) \cdot d\tau))$$

где $\frac{M}{z}$- молярная масса эквивалента в г/моль, m - масса осажденной на поверхности катода меди в г, F - постоянная Фарадея (96485,33(83) Кл · моль$^{-1}$), Q - заряд в Кл, рассчитываемый интегрированием линейной зависимости I = f(τ) по всему времени проведения эксперимента.

3. Сравните полученные данные с таблицей Менделеева, рассчитайте абсолютную и относительную погрешность эксперимента.

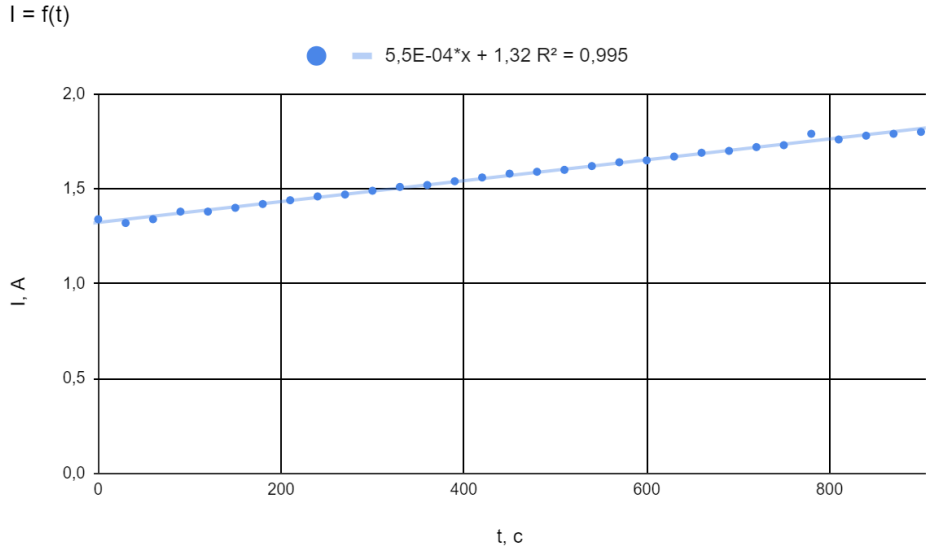


Рисунок 2 – Зависимость силы тока от времени

Вопросы для контроля и самоконтроля

1. В чем сущность электролиза? Почему при электролизе расплава хлорида натрия на электродах выделяются металлический натрий и хлор, а, при электролизе раствора той же соли - водород и хлор?
2. Какие продукты получаются при электролизе раствора серной кислоты?
3. Рассчитайте электрохимические эквиваленты железа, никеля, цинка.
4. Что называется числом переноса? Какую размерность имеет число переноса?
5. Почему число переноса катионов больше числа переноса анионов в растворах кислот и оснований? Обоснуйте ответ.
6. Какие факторы влияют на величину чисел переноса? Может ли число переноса быть отрицательным? Обоснуйте ответ.
7. Какими экспериментальными методами можно определить числа переноса?
8. Какой электрод называется катодом? Какой электрод называется анодом? Назовите правила записи электродных реакций при электролизе. Какие реакции протекают на электродах?
9. Какие частицы нужно включать в материальный баланс катодного и анодного пространства? В каком пространстве между электродами не изменяется материальный баланс?
10. В чем заключается метод Гитторфа? Опишите установку для определения чисел переноса методом Гитторфа.
11. В чем заключается метод движущейся границы? Опишите лабораторную установку для определения чисел переноса методом движущейся границы. За счёт каких явлений образуется движущаяся граница?

Лабораторная работа № 10

ИЗМЕРЕНИЕ Э.Д.С. ЭЛЕМЕНТА ДАНИЭЛЯ-ЯКОБИ

Цель работы. Измерить потенциалы отдельных электродов элемента Даниэля-Якоби и сопоставить полученные результаты с теоретически рассчитанными величинами по уравнению Нернста.

Теоретическое обоснование

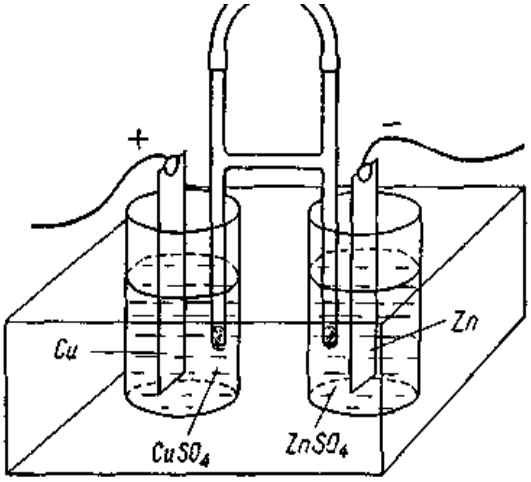


Рис. 132. Элемент Якоби — Даниэля

Элемент Даниэля-Якоби состоит из медной пластинки, погруженной в раствор сульфата меди (II) и цинковой пластинки, погруженной в раствор сульфата цинка. Соединение между отдельными электродами осуществляется посредством электролитического ключа (солевой мостик) (рис. 1):

$$Cu \mid CuSO_4 \parallel KC1 \parallel ZnSO_4 \mid Zn$$

Указания по технике безопасности

При выполнении работы запрещается включать лабораторные установки в отсутствие преподавателя. Все приборы, входящие в состав лабораторной установки должны быть заземлены, все электрические соединения надежно изолированы. Соблюдать меры предосторожности при работе со стеклом.

Методика и порядок выполнения работы

Медную пластинку перед погружением в раствор тщательно очищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой и электролитически покрывают слоем меди; цинковый электрод амальгамируют погружением его на несколько секунд в раствор нитрата ртути (I), выделившуюся капельку ртути на поверхности цинкового электрода растирают фильтровальной бумагой до равномерного покрытия поверхности электрода амальгамой цинка. Потенциал цинка при этом не меняется, так как при одновременном присутствии двух металлов потенциал определяется потенциалом менее благородного металла (цинка).

В разные стаканы наливают раствор сульфата меди (II) и сульфата цинка с таким расчетом, чтобы 3/4 поверхности электродов была покрыта жидкостью; погружают в растворы медный и цинковый электроды, вставляют электролитический ключ и полученный гальванический элемент включают в измерительную схему. Э. д. с. элемента измеряют компенсационным методом при различных концентрациях растворов.

Полученные данные сопоставить с рассчитанными величинами по уравнению Нернста, указав ошибки опыта в процентах.

Полученные данные записать в таблицу по образцу:

Таблица 1 – Экспериментальные результаты

Концентрация и коэффициент активности				э.д.с., В экспе-римент	э.д.с., В расчет по Нернсту,	% ошиб-ки
$CuSO_4$		$ZnSO_4$				
C_m, моль/кг	$\gamma_\pm$	C_m, моль/кг	$\gamma_\pm$			
1		1				
1		0,01				
0,01		1				
0,01		0,01				

Для расчета э. д. с. все необходимые данные заимствовать из справочника (нормальные электродные потенциалы металлов, средние коэффициенты активностей для растворов указанных концентраций, выраженных в моляльности).

Содержание отчета и его форма

Отчет должен быть представлен к защите в виде отдельного документа и содержать: цель работы, краткое теоретическое обоснование, схемы эксперимента, ход выполнения работы, полученные экспериментальные результаты, таблицы расчетов, графики и выводы.

Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Что такое гальванический элемент? Какие типы гальванических элементов вы знаете? Что такое ЭДС?
2. Из чего состоит электрод электрохимической системы? Какие типы электродов вы знаете?
3. Каковы причины возникновения скачка потенциала на границе раздела проводник первого рода — проводник второго рода?
4. Что такое водородная шкала потенциалов? Как рассчитывается потенциал электрода в водородной шкале? Каков физический смысл стандартного электродного потенциала?
5. Как рассчитывается максимальная электрическая работа, которую может произвести гальванический элемент? Как рассчитывается изменение

термодинамических функций ΔG°, ΔH°, ΔS° и константа равновесия реакции, протекающей в замкнутом гальваническом элементе?

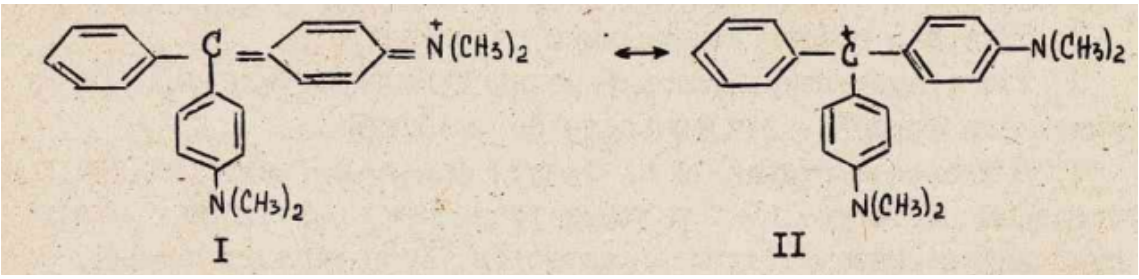
Лабораторная работа № 11

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОГО С ГИДРОКСИД-ИОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ

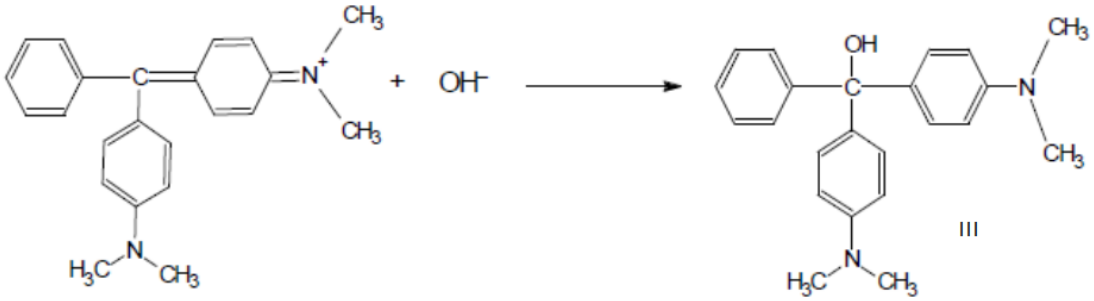
Цель работы. Изучение влияния ионной силы раствора на константу скорости взаимодействуя малахитового зеленого с гидроксид-ионом.

Теоретическое обоснование

Наиболее важными резонансными формами малахитового зеленого являются:



Вклад формы II указывает на то, что атом углерода электронно-дефицитный и поэтому взаимодействие с OH^- приводит к образованию бесцветной карбинольной формы малахитового зеленого III:



Скорость реакции изучается спектрофотометрическим методом.

При избытке OH^- скорость реакции описывается уравнением реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{t} ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{t} ln \frac{D_0}{D} \qquad (12.1)$$

где D_0, D – оптические плотности раствора в начале реакции и в момент времени (D_0 малахитового зеленого приблизительно 0,8-1 при длине кюветы 1 см).

Ионная сила раствора I оказывает значительное влияние на константу скорости реакции между ионами.

Зависимость константы скорости k реакции между ионами от коэффициентов активности f этих ионов в растворе выражается уравнением Бренстеда – Бьеррума:

$$lg\, k = lg\, k_0 + lg \frac{f_1 f_2}{f_{M^{\neq Z}}} \qquad (12.2)$$

где k_0 – константа скорости реакции для бесконечно разбавленного раствора, когда $f_1 = f_2 = f_{M^{\neq Z}} = 1$ ($M^{\neq Z}$ – активированный комплекс).

В разбавленных растворах согласно теории сильных электролитов коэффициент активности иона при 298 К:

$$\boldsymbol{lg\, f = -0,509 Z^2 lg \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}}} \qquad (12.3)$$

Подставляя $lg\, f$ для ионов и активированного комплекса из (12.3) в (12.2), получим:

$$\boldsymbol{lg\, k = lg\, k_0 + 1,018\, Z_1 Z_1 \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}}} \qquad (12.4)$$

Понятно, что график зависимости $lg\, k$ от $I^{\frac{1}{2}}/\left(1 + I^{\frac{1}{2}}\right)$ должен быть линейным с тангенсом угла наклона $1{,}018\, Z_1 Z_1$. Данный коэффициент может быть положительным или отрицательным в зависимости от величины и знака заряда реагирующих ионов. Скорость реакции, протекающей между ионами одинакового знака, увеличивается с ростом ионной силы раствора, в то время как скорость реакции, протекающей между ионами противоположного знака, уменьшается с увеличением ионной силы. Эти эффекты называются первичными солевыми эффектами.

Для реакции образования карбинольной формы малахитового зеленого согласно уравнению (12.4) теоретическое значение тангенса угла наклона прямой равно $tg\, \alpha_{теор} = -1{,}018$.

Методика и порядок выполнения работы

При исследовании влияния ионной силы раствора на скорость реакции малахитового зеленого с гидроксид-ионами проводят нулевой опыт для определения D_0 и два кинетических опыта из пяти предлагаемых по указанию преподавателя (табл. 1).

Объемы реагентов, необходимые для приготовления реакционной смеси, приведены в таблице. Готовят исследуемый раствор из 10 мл малахитового зеленого и реакционной смеси $NaOH$ и KNO_3 и воды. Раствор энергично встряхивают и наливают в кювету.

Таблица 1.

Растворы, мл	Опыт 0	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5
0,02 н. $NaOH$	0	5	5	5	5	5
0,4 н. KNO_3	0	5	4	3	2	1
H_2O	10	0	1	2	3	4

Кинетические измерения проводят в фотоколориметре. Колориметр включить в сеть за 15 ми/н. до начала измерений. Во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто (при этом шторка перед фотоприемником перекрывает световой поток). Светофильтр оранжевый (λ = 670 нм), длина кюветы 1 см. В качестве раствора сравнения используют воду.

Оптическую плотность измеряют через определенные промежутки времени до значения $D = 0{,}1$. Кинетические данные заносят в таблицу 2.

Таблица 2

№	Опыт 1			Опыт 2		
	t	D	*ln* D	*t*	D	*ln* D
1						
2						
…						

Строят графическую зависимость $\ln D = f(t)$. На основании опытных данных методом наименьших квадратов (в Excel) рассчитывают коэффициенты уравнений прямых $\ln D = a + bt$ (на графике указать коэффициенты корреляции) и определяют константу скорости по формуле $k = -b$.

Концентрации $NaOH$ и KNO_3 в реакционной смеси рассчитывают по формуле:

$$\mathrm{C} = \frac{\mathrm{C}_1 V_1}{20},$$

где C_1 и V_1 – концентрация и объем (мл) рабочего раствора $NaOH$ (или KNO_3).

Ионную силу (моль/л) раствора рассчитывают по уравнению ($Z^2=1^2=1$):

$$I = \frac{1}{2}[C(Na^+) + C(OH^-) + C(K^+) + C(NO_3^-)]$$

В данном случае вкладом раствора малахитового зеленого в ионную силу раствора можно пренебречь, так как его концентрация в реакционной смеси мала (С ≈ 10^{-5} моль/л). Результаты расчетов занести в таблицу 3.

Таблица 3.

Опыт	*k*, моль/(л*с)	*lg k*	$C(NaOH)$, моль/л	$C(KNO_3)$, моль/л	*I*, моль/л	$I^{\frac{1}{2}}/\left(1 + I^{\frac{1}{2}}\right)$
1						
2						

Построить график зависимости $lg\ k = f(I^{\frac{1}{2}}/\left(1 + I^{\frac{1}{2}}\right))$. Значение углового коэффициента сравнить с теоретически рассчитанным. Рассчитать $lg\ k_0$ по уравнению прямой и определить k_0. Сделать вывод о применимости уравнения Бренстеда – Бьеррума к описанию влияния ионной силы раствора на константу скорости реакции.

Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Что такое солевой эффект? В чем его сущность?
2. Как влияет изменение ионной силы раствора на скорость химической реакции между одноименно и разноименно заряженными ионами?
3. Как влияет ионная сила раствора на скорость реакции между веществами, находящимися в растворе в молекулярной форме?

Лабораторная работа №12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА САХАРОЗЫ

Цель работы. Определение константы скорости реакции гидролиза сахарозы при различных концентрация сильной кислоты поляриметрическим методом. Рассчитать время полупревращения.

Теоретическое обоснование

Инверсия сахара протекает по уравнению:

$$C_{12}H_2O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

сахароза глюкоза фруктоза

Скорость этой бимолекулярной реакции практически зависит только от концентрации сахарозы, т.е. является псевдомолекулярной и описывается кинетическим уравнением первого порядка. Гидролиз сахара в нейтральном водном растворе практически не идет. Реакцию ускоряют, добавляя катализатор – соляную кислоту.

И сахароза, и глюкоза, и фруктоза оптически активны, поэтому удобно определять изменение концентрации по изменению оптический активности раствора. Оптическая активность характеризуется удельным вращением $[\alpha]$, равным углу вращения плоскости поляризации при прохождении луча через раствор толщиной 1 г/мл и концентрацией 1 г/мл при 20℃ . Зная угол вращения, концентрацию и толщину слоя раствора, легко найти $[\alpha]$. Знаки "+" и "–" отвечают левому и правому вращению соответственно. Сахароза вращает плоскость поляризации вправо ($[\alpha]$=66,55°), а смесь продуктов реакции – влево ($[\alpha]$ глюкозы +52,56°, фруктозы –91,90°). Угол вращения смеси представляет собой сумму углов вращения отдельных веществ.

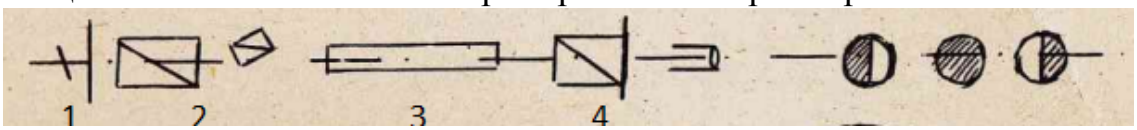
Угол вращения плоскости поляризация прямо пропорционален толщине слоя *l* и концентрация активного вещества *C*, т.е. $\alpha = [\alpha]lC$. В течение реакции правое вращение падает до нуля, а затем вращение становится отрицательным, поэтому данную реакцию называют инверсией (обращением).

Абсолютная величина отрицательного угла возрастает, приближаясь к предельному значению α_∞, отвечающему окончанию реакции. Если обозначить α_0 – угол вращения в момент начала реакции; α_τ – угол вращения в момент реакции τ, то разность $\alpha_0 - \alpha_\infty$ пропорциональна начальной концентрации сахарозы, $\alpha_0 - \alpha_\tau$ пропорциональна количеству сахарозы, прореагировавшей за время τ. Концентрация непрореагировавшей сахарозы в данный момент времени будет равна: $(\alpha_0 - \alpha_\infty) - (\alpha_0 - \alpha_\tau) = \alpha_\tau - \alpha_\infty$.

Заменяя, *a* и *x* в кинетическом уравнении первого порядка $k\tau = ln\frac{a}{a-x}$ соответствующими пропорциональными величинами получим:

$$\boldsymbol{k\tau = ln\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}}. \qquad (15.1)$$

Для измерения угла вращения плоскости поляризации света пользуются специальными оптическими приборами – поляриметрами.



Поляриметр состоит из двух основных частей: поляризатора 2, поляризирующего световой луч, и анализатора 4, позволяющего определить угол вращения плоскости поляризации света. Поляризатор в полутеневом поляриметре состоит из двух (иногда) трех призм Николя. Плоскости поляризации призм поляризатора находятся под небольшим углом друг х другу и поэтому поле зрения в окуляре разделено на две или три части, отличающиеся по цвету и яркости освещения.

Поляризатор неподвижен. Анализатор может вращаться вокруг оптической оси прибора. Равная слабая освещенность полей зрения достигается при таком повороте анализатора, при котором призмы Николя анализатора и поляризатора оказываются скрещенными и проходящий свет гасится (установка на полутень). При такой установке анализатора малейший его поворот вправо или влево нарушает равномерность освещения вплоть до резкого контраста в освещенности разных частей поля.

В поляриметре пользуются монохроматическим светом, применяя светофильтр 1. При внесении кюветы 3 с оптически активным раствором плоскость поляризации пучка света, падающего на поляризатор, поворачивается на определенный угол, скрещенная призма уже не будет гасить проходящий свет, и равная освещенность поля нарушается. Вращением анализатора добиваются восстановления равной освещенности. Угол поворота анализатора отвечает углу вращения плоскости поляризации света α раствора.

Методика и порядок выполнения работы

1. Приготовьте в одной мерной колбе на 100 мл 20%-ный раствор сахара, если раствор мутный, отфильтруйте его. В другой мерной колбе на 25 мл приготовьте 4 н. раствор HCI. Измерьте температуру растворов и зафиксируйте ее в табл.1 как температуру опыта.
2. Определение инструментальной поправки. Сначала поляриметрическую трубку (кювету) заполняют дистиллированной водой и определяют угол $\alpha_{\text{п}}$, связанный с инструментальной поправкой. В дальнейшем углы вращения исследуемого раствора получают вычитанием $\alpha_{\text{п}}$ из полученных отсчетов. В современных поляриметрах имеется возможность сохранения инструментальной поправки, для этого предусмотрена кнопка «Zero».
   Для заполнения поляриметрической трубки отвинчивается штуцер, прижимающий покровное стекло к торцу трубки. Чистую сухую трубку ставят вертикально и заполняют водой до образования выпуклого мениска над ее торцом. Сбоку осторожно надвигают сухое покровное стекло так, чтобы в трубке не появилось пузырьков воздуха и

завинчивают штуцер. Трубка обтирается фильтровальной бумагой, чтобы стекла, закрывающие ее концы, были чистыми, сухими и прозрачными. Предварительно нужно установить освещенность в окуляре на максимальную резкость, двигая анализатор (нажимая на кнопки ◄►) до появления четной границы между полями. Помещают трубку в желобок поляриметра в крайнее положение, ближайшее к окуляру. Вращением анализатора добиваются равной слабой освещенности полей и отсчитывают показания по шкале (табло).

3. Определение угла вращения α_0 чистого раствора сахарозы. Чистую сухую трубку заполняют раствором сахарозы подобно тому как это выполнялось в предыдущем пункте и определяют угол вращения α_0' раствора ($\alpha_0' > 0$). Если трубка влажная, то она предварительно ополаскивается дистиллированной водой и несколькими миллилитрами раствора сахарозы. Угол α_0 равен половине угла α_0', так как исходный раствор сахара разбавляют при дальнейшей работе в два раза.

4. Опыт 1. В сухую колбу точно отбирают 25 мл раствора сахарозы и 20 мл раствора 4 н. HCI. Тщательно перемешивают, отметив момент сливания растворов с точностью до 1 мин. Если поляриметрическую трубка влажная, то ее ополаскивают небольшим количеством дист. воды, затем несколькими миллилитрами приготовленного раствора. Заполняют трубку приготовленной смесью, помещают в поляриметр и определяют α_τ. Измерение проводят через 3 мин от момента сливания растворов, далее еще через 3 мин, затем 2 отсчета через 5 мин и 2 отсчета через 10 мин. Возможны отклонения от предложенного графика измерений, тогда в таблице 1 указывайте фактическое время от начала реакции. Всего нужно сделать 6 измерений в течение 35-40 мин.

5. Определение угла вращения α_∞. Для определения α_∞ трубку с реакционной смесью из 1-го опыта нагревают 30-40 мин при 60°C в предварительно разогретой водяной бане, охлаждают до температуры опыта и проводят измерение. Величина α_∞ должна быть отрицательной. Измеренное значение α_∞ используется для расчетов результатов как 1-го, так и 2-го опытов.
6. Опыт 2. Во второй колбе сначала смешивают x = 1, 2, 3, 4, 5 мл (по указанию преподавателя) раствора 4 н. HCI и (20-x) мл воды, далее приливают 25 мл раствора сахарозы, отмечая момент начала реакции. Измерения проводят по графику аналогично предыдущему пункту. Опыт 2 можно проводить параллельно определению α_∞ использую другую поляриметрическую трубку. По окончании опыта обе трубки промывают и высушивают.

7. Результаты измерений заносят в таблицу. На основании опытных данных методом наименьших квадратов (в Excel) рассчитать константы скорости реакции k_1 и k_2 по уравнению (15.1) (на графике указать коэффициенты корреляции). Рассчитайте среднее значение $k_{\text{ср.}}$ и период полупревращения по формуле: $\tau_{1/2} = \frac{ln2}{k_{\text{ср.}}}$.

Таблица 1.

	$t_{\text{опыта}} =$ ____°C	$\alpha_0' =$_____		$\alpha_0 = \frac{\alpha_0'}{2} =$_____	
№	Время от начала реакции τ, мин	Опыт 1		Опыт 2	
		α_τ	$ln\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}$	α_τ	$ln\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}$
1	3				
2	6				
3	11				
4	16				
5	26				
6	36				
	∞	$\alpha_\infty =$_____		$k_{\text{ср.}} =$_____	
$\tau_{1/2} =$_____		$k_1 =$_____		$k_2 =$_____	

Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Что называется механизмом химического реакции?
2. Что такое скорость реакции и скорость реакции по компоненту? Как они связаны между собой?
3. Какие факторы оказывают влияние на скорость химической реакции? Сформулируйте основной закон химической кинетики.
4. Дайте определение понятий: порядок химической реакции и молекулярность. Какие значения они могут принимать? В каких реакциях порядок реакции и молекулярность равны?
5. Какие методы используются для измерения скорости химической реакции?
6. Почему реакция инверсии сахарозы является реакцией I порядка? В чём причина отклонения порядка реакции от молекулярности в данном случае?
7. Каким образом по экспериментальным данным можно установить, что реакция разложения мочевины является реакцией I порядка?
8. Какое оборудование необходимо для проведения данной лабораторной работы? Сущность поляриметрического метода определения константы скорости реакции.

Список рекомендуемой литературы

Основная

1. Практикум по физической химии: термодинамика : учеб. Пособие для студентов учреждений высш. проф. образования / под ред. Е. П. Агеева, В. В. Лунина. М. : Акад., 2010. 224 с.
2. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Сенченко. М. : Высш. шк., 2009. 527 с.
3. Основы физической химии: теория и задачи / В. В. Ерёмин, С. И. Каргов, И. А. Успенская и др. М. : Экзамен, 2005. 480 с.
4. Бажин, Н. М. Термодинамика для химиков / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. М. : Химия, 2004. 416 с.
5. Салем, Р. Р. Физическая химия: термодинамика / Р. Р. Салем. М. : Физматлит, 2004. 350 с.
6. Карякин, Н. В. Основы химической термодинамики / Н. В. Карякин. М. : Акад., 2003. 462 с.
7. Краснов, К. С. Физическая химия : в 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / К. С. Краснов. М. : Высш. шк., 1995. 512 с.
8. Фролов, Ю. Г. Физическая химия / Ю. Г. Фролов, В. В. Белик. М. : Химия, 1993. 464 с.
9. Дуров, В. А. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов / В. А. Дуров, Е. П. Агеев. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1987. 245 с.
10. Васильев, В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов : учеб. пособие / В. П. Васильев. М. : Высш. шк., 1982. 320 с.
11. Кнорре, Д. Г. Физическая химия / Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова,
В. С. Музыкантов. М. : Высш. шк., 1981. 328 с.
12. Эткинс, П. В. Физическая химия : в 2 ч. : пер. с англ. Ч. 1 / П. В. Эткинс. М. : Мир, 1980. 580 с.
13. Ерёмин, Е. Н. Основы химической термодинамики / Е. Н. Ерёмин. М. : Высш. шк., 1978. 391 с.
14. Жуховицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. М. : Металлургия, 1976. 543 с.
15. Практикум по физической химии / под ред. Н. К. Воробьёва. Изд. 4-е, перераб. и доп. М. : Химия, 1975. 368 с.
16. Практикум по физической химии : учеб. пособие для вузов / под ред. С. В. Горбачёва. Изд. 3-е, перераб. и доп. М. : Высш. шк., 1974. 496 с.
17. Герасимов, Я. И. Курс физической химии : в 2 т. Т. 1 / Я. И. Герасимов. М. : Химия, 1969. 592 с.

Дополнительная

18. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономарёвой.
Изд. 10-е, испр. и доп. СПб. : Иван Фёдоров, 2003. 240 с.
Изд. 9-е. СПб. : Спец. лит., 1998. 232 с.
Изд. 8-е, перераб. Л. : Химия, 1983. 231 с.

19. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя.
Изд. 7-е. Л. : Химия, 1974. 200 с.
Изд. 6-е, перераб. и доп. Л. : Химия, 1972. 200 с.
20. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье.
Изд. 7-е. М. : Альянс, 2007. 447 с.
Изд. 6-е, перераб. и доп. М. : Химия, 1989. 446 с.
Изд. 5-е, перераб. и доп. М. : Химия, 1979. 480 с.
Изд. 4-е, перераб. и доп. М. : Химия, 1971. 456 с.
21. Термические константы веществ : база данных [Электронный ресурс] // Химические наука и образование в России. URL: http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания

по выполнению практических работ
«Физическая химия»
для студентов направления подготовки
18.03.01 Химическая технология

Направленность (профиль):
Основной органический и нефтехимический синтез

Ставрополь, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие…… 5

Практическое занятие 1. Газовые законы……..… 7

Практическое занятие 2. Первый закон термодинамики…… 14

Практическое занятие 3. Теплоемкость…… 21

Практическое занятие 4. Тепловой эффект химической реакции. Зависимость теплового эффекта от температуры…… 30

Практическое занятие 5. Энтропия. Второй закон термодинамики. ……. 41

Практическое занятие 6. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла…… 52

Практическое занятие 7. Фазовые равновесия (диаграммы кипения, диаграммы плавкости) 71

……

Практическое занятие 8. Скорость и порядок реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции 92

……

Практическое занятие 9. Химическое равновесие …….. 114

Практическое занятие 10. Растворы…….. 132

Практическое занятие 11. Коллигативные свойства растворов. Растворимость……..... 139

Практическое занятие 12. Электропроводность. Активность электролитов. Гальванический элемент……. 146

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия принадлежит к числу общенаучных учебных дисциплин и является одной из основополагающих дисциплин в цикле естественнонаучной подготовки бакалавров. Устанавливая общие законы физико-химических процессов, физическая химия является теоретическим обобщением неорганической, органической, аналитической химии.

В ней излагаются фундаментальные основы учения о направленности и закономерностях протекания химических процессов и фазовых превращений, сведения об экспериментальных и теоретических методах исследования, базируясь на которые становится возможным дать количественное описание процессов, сопровождающихся изменением физического состояния и химического состава в системах различной сложности.

Физическая химия рассматривает общие закономерности химических превращений на основе физических процессов, происходящих с микрочастицами (атомами, молекулами, ионами) и сопровождающих их энергетических эффектов. Отсюда вытекает возможность математического описания, расчета и предсказания протекания процессов (например, возможность количественно рассчитать энергетический эффект процесса, скорость реакции, предел протекания реакции до установления равновесия и пр.). Широкое применение современной компьютерной техники, баз и банков данных физико-химических величин дает возможность моделировать проведение химических процессов с учетом разнообразных внешних условий и выбирать наиболее оптимальные с экономической и экологической точек зрения.

Знания, умения и навыки, полученные студентами при изучении данной дисциплины, являются базовыми для изучения дисциплин профиля, используются при выполнении выпускной квалификационной работы, а также представляют собой значительную долю знаний, умений и навыков, необходимых выпускникам в профессиональной научной деятельности.

Практические занятия проводятся в специализированных аудиториях. Занятия обеспечиваются необходимым наглядным материалом. В ходе учебного занятия студенты самостоятельно и при участии преподавателя решают задачи базового и повышенного уровня для овладения знаниями и приобретения необходимых навыков в области «Физической химии».

В учебном пособии приводятся задания для проверки на практических занятиях уровня сформированности компетенций по дисциплине «Физическая химия»: газовые законы; три закона термодинамики; тепловой эффект химической реакции; зависимость теплового эффекта от температуры; энтропия; термодинамические потенциалы; скорость и порядок реакции; влияние температуры на скорость химической реакции; фазовые равновесия (диаграммы кипения, диаграммы плавкости); электропроводность; активность электролитов; гальванический элемент.

Приведенный теоретический материал значительно дополняет лекционный материал, что позволяет студентам освоить практически весь объем дисциплины «Физическая химия».

Практическое занятие 1. Газовые законы

Цель: формирование компетенций через знакомство с газовыми законами, уравнениями состояния идеального и реального газа.

Знать: терминологию, модели и основные понятия темы, газовые законы, характерные параметры описания состояния газов.

Уметь: применять газовые законы для решения практических задач физической химии и смежных дисциплин, оценивать постоянные Ван-дер-Ваальса.

Практическое занятие формирует следующие компетенции и/или их части: для направления подготовки 04.03.01 – Химия ОК-8 (способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций), ОПК-4 (Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач), ОПК-6 (Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе).

Теоретический материал

Знания и умения, полученные в ходе изучения данной темы, необходимы для дальнейшего освоения дисциплины и при решении практических задач.

Идеальный газ – теоретическая модель газообразного состояния, которая основана на следующих допущениях: частицы газа представляют собой материальные точки; частицы газа друг с другом не взаимодействуют.

Физическое состояние газа характеризуется тремя параметрами: температурой (Кельвин, К), давлением (Паскаль, Па) и объемом ($м^3$).

Для 1 моля идеального газа при постоянстве одного из параметров были установлены законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, и Шарля характеризующие состояние газа.

Закон Бойля-Мариотта: для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления на объем есть величина постоянная, или, при постоянной температуре объемы данной массы газа обратно пропорциональны давлениям, под которыми находится газ:

$$P_1V_1 = P_2V_2. \qquad (1.1)$$

Закон Гей-Люссака: при постоянном давлении объемы данной массы газа прямо пропорциональны абсолютным температурам:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}. \qquad (1.2)$$

Закон Шарля: при постоянном объеме давления данной массы газа прямо пропорциональны абсолютным температурам:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}. \qquad (1.3)$$

Зависимость между объемами, давлениями и температурами для одной и той же массы газа выражается *объединенным газовым законом*:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}, \qquad (1.4)$$

Уравнение (1.4) часто применяют для приведения объема газа к н. у., если объем его при каких-либо значениях p и T известен:

$$\frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}. \qquad (1.5)$$

Закон Авогадро: в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одно и то же число молекул.

Установлено, что моль любого вещества содержит одинаковое число молекул, равное постоянной Авогадро $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$. Поэтому объем 1 *моля* вещества, находящегося в состоянии идеального газа при одинаковых T и p, имеет одну и ту же величину. При н. у. объем 1 *моля* идеального газа составляет 22,4 *л*.

Уравнение состояния Клайперона-Менделеева

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT, \qquad (1.6)$$

где R =8,314 *Дж/(моль К)* – универсальная газовая постоянная, не зависящая от природы газа; n – число молей идеального газа. m – масса газа; M – молярная масса газа.

$$n = \frac{m}{M}, \qquad (1.7)$$

В однородной смеси каждый газ будет оказывать свое собственное давление, называемое *парциальным* давлением, такое, как если бы он один занимал весь объем.

Закон Дальтона: при отсутствии химических реакций общее давление идеальной газовой смеси P_{CM} равно сумме парциальных давлений всех входящих в нее газов $P_1, P_2, P_3, ..., P_n$.

$$P_{CM} = P_1 + P_2 + P_3 + ... + P_n. \qquad (1.8)$$

Молекулярно-кинетическая теория газов строится на следующих допущениях.

- Идеальный газ состоит из молекул, которые непрерывно и беспорядочно двигаются.
- Молекулы имеют сферическую форму.
- Молекулы не взаимодействуют друг с другом за исключением момента столкновения.
- В период между столкновениями молекулы движутся прямолинейно.
- Собственный объем молекул пренебрежимо мал по сравнению с объемом, занимаемым газом.
- Столкновения молекул друг с другом и со стенкой сосуда, в котором находится газ, являются упругими.

На основании этих допущений можно доказать, что давление газа равно

$$P = \frac{1}{3}\frac{N}{V}m\bar{u}^2, \tag{1.9}$$

где N – общее число молекул; V – объем, занимаемый газом; m – масса одной молекулы; $\bar{u}$ – средняя квадратичная скорость молекул, определяемая соотношением

$$\bar{u}^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} u_i^2, \tag{1.10}$$

где u_i –скорость i-той молекулы.

Уравнение (1.10) можно переписать в виде

$$PV = \frac{1}{3}Nm\bar{u}^2. \tag{1.11}$$

Уравнение (1.11) – *основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов*. Из него можно вывести все известные нам газовые законы и ряд других закономерностей. Заменив в этом уравнении pV на равное ему RT и выделив в правой части $\frac{m\bar{u}^2}{2}$, выражающее среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул, получим

$$RT = \frac{2}{3}N\frac{m\bar{u}^2}{2}. \tag{1.12}$$

Обозначая среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул через $\varepsilon = \frac{m\bar{u}^2}{2}$, мы можем переписать это уравнение в форме

$$\varepsilon = \frac{3}{2}\frac{RT}{N}. \tag{1.13}$$

Для одного моля газа $N = N_A$ (число Авогадро), следовательно, средняя кинетическая энергия одного моля газа $E = N_A\varepsilon$ согласно (1.16) равна

$$E = \frac{3}{2}RT. \tag{1.14}$$

Уравнение (1.14) показывает, что *абсолютная температура идеального газа является мерой кинетической энергии его молекул*.

Ван-дер-Ваальс предложил уравнение состояния реального газа, аналогичное уравнению Клапейрона-Менделеева для идеального газа, в которое введены поправочные параметры, учитывающие собственный объем молекул газа и их взаимное притяжение.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа имеет вид

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT. \qquad (1.15)$$

где a – постоянная, учитывающая взаимное притяжение молекул газа; b – постоянная, учитывающая собственный объем молекул. Постоянные a и b зависят от природы газа.

В области температур ниже критических и при объемах одного киломоля менее 0.3 м^3 пользуются уравнением Клапейрона-Менделеева (1.6) с введением поправочного коэффициента z_C, называемого коэффициентом (или фактором) сжимаемости газа:

$$pV=z_C RT, \qquad (1.16)$$

откуда $z_C=\frac{pV}{RT}$.

Коэффициент сжимаемости z_C представляет собой безразмерную величину и характеризует отклонение поведения газа от идеального.

Задачи для решения на практическом занятии и проверки уровня сформированности компетенций

1. Газ при $298K$ занимает объем $0{,}5м^3$. Вычислить, при какой температуре объем газа станет равным $0{,}9м^3$ (P=const). Результат выразить в К.

2. В баллоне при $25°C$ находится газ под давлением $3МПа$. Каким станет давление, если температура повысится до $50°C$? Результат выразить в $МПа$ и округлить до 2-го знака после запятой.

3. При $20°C$ давление в баллоне с азотом равно $105кПа$. При какой температуре давление станет равным $110кПа$. Результат выразить в $°C$ и округлить до целого числа.

4. На сколько градусов увеличится температура в баллоне с азотом, если при нагревании его от $19°C$ давление возросло в 1,5 раза.

5. Определить объем сжатого в компрессоре до $2атм$ и нагретого до $55°C$ воздуха, если поступивший воздух имел объем $200м^3$, температуру $17°C$ и находился под давлением $1атм$. Результат выразить в $м^3$ и округлить до целого числа

6. Привести к нормальным условиям (Т= $0°C$, Р= $1атм$) объем газа, который при давлении $0,7атм$ и температуре $60°C$ занимает объем $100л$. Результат выразить в литрах и округлить до первого знака после запятой.

7. При $20°C$ и $80кПа$ газ занимает объем $0,7л$. Вычислить объем газа при $10°C$ и давлении $100кПа$. Результат выразить в литрах и округлить до 2-го знака после запятой.

8. Определить массу кислорода, занимающего объем $5л$ при $20°C$ и давлении $1,5атм$. Результат выразить в килограммах и округлить до 2-го знака после запятой.

9. Давление газа, занимающего при некоторой температуре объем $0,3м^3$, равно $100кПа$. Каким будет давление, если при той же температуре увеличить объем газа до $0,6м^3$? Результат выразить в $кПа$.

10. Объем газа при температуре $350K$ равен $105м^3$. Определить его объем, если давление увеличивается в 2,5 раза. Результат выразить в $м^3$.

11. Газ, находившийся под давлением $100 кПа$, после повышения давления при той же температуре до $0{,}2 МПа$ занял объем $3 л$. Вычислить начальный объем газа. Результат выразить в литрах.

12. При $20°C$ объем газа составляет $450 л$. Какой объем займет тот же газ при $50°C$ (P=const)? Результат выразить в литрах и округлить до целого числа.

13. Во сколько раз уменьшится объем газа, если при постоянном давлении уменьшить его температуру в 3 раза?

14. Сколько двуокиси углерода (в молях) вмещается в баллоне емкостью $50 л$ при $27°C$ под давлением $5 атм$. Результат округлить до целого числа.

15. Какой объем займут $28 г$ азота при нормальных условиях. Результат выразить в литрах и округлить до первого знака после запятой.

16. Сколько молекул воздуха будет находиться в $1 см^3$ сосуда при $17°C$, если воздух в сосуде откачен до давления $1{,}5 мкПа$. Результат представить в стандартном виде и округлить до 2-го знака после запятой.

17. В баллоне при T= $25°C$ и давлении $1{,}9 атм$ находится $2{,}3 * 10^{23}$ молекул газа. Найти объем баллона. Результат выразить в литрах и округлить до 1-го знака после запятой.

18. В баллоне объемом $15 л$ при давлении $1{,}3 атм$ находится $5 * 10^{23}$ молекул газа. Найти температуру, при которой находится газ. Результат выразить в K и округлить до 1-го знака после запятой.

19. В объеме находится 10^{24} молекул воздуха. Определить число молей воздуха в данном объеме. Результат округлить до 2-го знака после запятой.

20. Смесь водорода и кислорода находится в баллоне емкостью $10 л$ при $25°C$. Парциальное давление водорода равно $0{,}4 атм$, количество кислорода в баллоне равно $1 моль$. Определить общее давление смеси газов в баллоне. Результат выразить в $кПа$ и округлить до целого числа.

21. В объеме $10л$ при $17°C$ находятся $56г$ азота и $48г$ кислорода. Определить общее давление смеси. Результат выразить в $кПа$ и округлить до 1-го знака после запятой.

22. Определить парциальные давления кислорода и азота в смеси объемом $5л$, если общее давление в смеси равно $9МПа$, а объемы смешиваемых газов равны 2 и $3л$ соответственно. Результаты выразить в $МПа$.

23. Определить парциальное давление азота и кислорода в газовой смеси, сжатой компрессором до давления $300кПа$, если в смеси содержится (по объему) 75% азота и 25% кислорода. Результаты выразить в $кПа$.

24. Найти плотность водорода при температуре $25°C$ и давлении $101{,}3кПа$. Результат выразить в $кг/м^3$ и округлить до 3-го знака после запятой.

25. При каком давлении находится водород плотностью $0{,}09кг/м^3$, если он находится при температуре $25°C$. Результат выразить в $кПа$ и округлить до целого числа.

26. Найти объем $5молей$ азота, если плотность газа равна $1{,}2кг/м^3$. Результат выразить в литрах и округлить до целого числа.

Рекомендованная литература

1. Кудряшева, Н. С. Физическая химия : [базовый курс] : учебник для бакалавров / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева ; Сиб. федер. ун-т. – Москва : Юрайт, 2012. – 340 с.
2. Умрихин, В. А. Физическая химия: учеб. пособие / В. А. Умрихин; Рос. гос. геологоразв. ун-т им. С.Орджоникидзе. – М.: КДУ, 2009. – 232 с.
3. Гельфман, М.И. Практикум по физической химии: учеб. пособие/ М. И. Гельфман.- СПб: Лань, 2004.- 256 с.
4. http://www.chem.msu.su – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета

5. Физическая химия. В 2 кн.: Учеб. Для вузов / К.С.Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н.Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова. 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.

Практическое занятие 2. Первый закон термодинамики

Цель: формирование компетенций через знакомство с терминологией, основными понятиями и фундаментальными законами термодинамики.

Знать: термодинамические потенциалы, первый закон термодинамики для процессов различной природы и границы его применения.

Уметь: рассчитывать работу, теплоту и внутреннюю энергию системы в различных процессах, опираясь на фундаментальные естественнонаучные знания, использовать первое начало термодинамики при решении практических задач разного уровня сложности

Практическое занятие формирует следующие компетенции и/или их части: для направления подготовки 04.03.01 – Химия ОК-8 (способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций), ОПК-4 (Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач), ОПК-6 (Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе).

Теоретический материал

Первое начало термодинамики позволяет, опираясь на междисциплинарные связи, решать практические задачи разного уровня сложности в области материаловедения и технологии материалов.

Энергия (E) – это мера движения в материальном теле или в материальной системе.

Совокупность всех видов энергии частиц в системе (поступательная, вращательная энергия молекул, колебательная энергия атомов и групп атомов в молекуле, энергия движения электронов, внутриядерная и другие виды энергии) называется ***внутренней энергией системы*** (U).

Внутренняя энергия является ***функцией состояния*** и обладает полным дифференциалом dU. Внутренняя энергия зависит от вида и количества вещества и условий его существования. Можно измерять изменение внутренней энергии в том или ином процессе:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \qquad (2.1)$$

Изменение внутренней энергии как функции состояния *не зависит от вида пути процесса*, а зависит только от конечного и начального состояния системы.

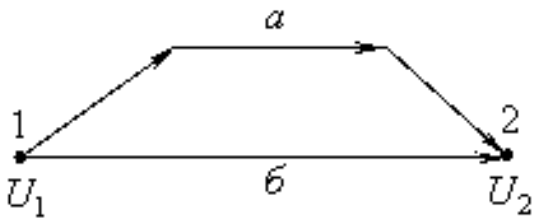


Рисунок 2.1 – Графическое представление изменения внутренней энергии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 двумя путями: а и б.

Принято считать работу W ***положительной***, если она совершается *системой над* внешними телами, а количество теплоты Q ***положительно***, если энергия передается *системе извне*.

Теплота и работа являются только путями переноса энергии, существуют только в течение процесса, т.е. являются ***функциями процесса*** и не имеют полного дифференциала.

Энтальпия (теплосодержание) системы определяется простым соотношением:

$$H = U + pV. \qquad (2.2)$$

Энтальпия является функцией состояния. Бесконечно малое изменение энтальпии является полным дифференциалом и равно:

$$dH = dU + d(pV). \qquad (2.2а)$$

При рассмотрении изохорных процессов удобнее пользоваться изменением внутренней энергии. Энтальпия оказывается полезной величиной при анализе изобарных процессов.

Равновесным обычно называют процесс, в котором на всех стадиях его протекания система лишь бесконечно мало отклоняется от состояния равновесия.

Неравновесным называют процесс, после протекания которого систему нельзя вернуть в исходное состояние без того, чтобы в ней не осталось каких-либо изменений.

Первое начало термодинамики: в любом процессе изменение внутренней энергии системы равно количеству теплоты, сообщенной системе, минус количество работы, совершенной системой.

$$dU = \delta Q + \delta W . \qquad (2.3)$$

или: теплота, сообщенная системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы ее и на совершение этой системой работы.

$$\delta Q = dU + \delta W . \qquad (2.4)$$

Выражение (2.4) является аналитическим выражением I-го закона термодинамики в дифференциальной форме.

Первый закон термодинамики является прямым следствием из более общего закона – закона сохранения энергии. Он универсален и в равной мере применим к любым процессам.

Если система находится в каком-то внешнем поле, которое производит другие формы работы (электрические, магнитные и т.п.), или если в самой системе возникают немеханические виды работ, например благодаря химическим реакциям, то работу процесса подразделяют на две составляющие – работу расширения и другие виды работы.

$$\delta W = pdV + \delta W^{/}, \qquad (2.5)$$

где символом $W^{/}$ обозначена сумма всех видов немеханических работ, называемых полезной работой.

В общем случае любой вид элементарной работы ($\delta W^{/}$) можно записать в виде произведения обобщенной силы P_k на изменение обобщенной координаты x_k:

$$\delta W^{/} = P_k dx_k. \qquad (2.6)$$

Параметры x_k зависят от размеров системы и являются вследствие этого ***экстенсивными параметрами***, к ним относятся объем системы, ее энтропия, заряд и т. д. Обобщенные силы P_k не зависят от размеров системы и являются ***интенсивными параметрами*** к ним относятся температура, давление, электрический и химический потенциалы и т.д.

Однако, в природе и технике очень часто единственной работой, совершаемой системой является работа расширения ($\delta W^{/} = 0$), в этом случае первый закон термодинамики имеет вид

$$\delta Q = dU + pdV. \qquad (2.7)$$

1. Изохорный процесс (*V* = const, $dV = 0$). Вся теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии.

$$\delta Q_V = dU. \qquad (2.8)$$

2. Изобарный процесс (*p* = const). Изменение энтальпии характеризует величину теплового эффекта изобарного процесса.

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH. \qquad (2.9)$$

Работа расширения изобарного процесса равна

$$\delta W = pdV.$$

3. Изотермический процесс (*T* = const, $dU = 0$). Вся подводимая к системе теплота расходуется на совершение работы.

$$\delta Q = \delta W = pdV. \qquad (2.10)$$

4. Адиабатный процесс (Q = const, $\delta Q = 0$). Работа совершается системой за счет убыли ее внутренней энергии. Внутренняя энергия идеального

газа не зависит ни от давления, ни от объема и является линейной функцией температуры.

$$\delta W = -dU = -C_V dT. \qquad (2.11)$$

Здесь C_V равен изохорной (при постоянном объеме) теплоемкости газа. Уравнение состояния идеального газа в изолированной системе называется ***уравнением адиабаты***. Ниже представлены три уравнения адиабаты:

1) $pV^{\gamma} = const.$

2) $T^{\gamma} p^{1-\gamma} = Tp^{1-\gamma/\gamma} = const$

3) $TV^{\gamma-1} = const.$

Задачи для решения на практическом занятии и проверки уровня сформированности компетенций

1. Найти работу обратимого изотермического расширения $1{,}5 моле\breve{u}$ идеального газа от $60 кПа$ до $30 кПа$ при 300 К. Результат округлить до целого значения.

2. $56 г$ азота, взятого при $300 K$ и $20 атм$ расширяются обратимо и изотермически до $2 атм$. Рассчитать работу, поглощенную теплоту и изменение внутренней энергии. Результаты округлить до целых чисел.

3. Рассчитать количество молей идеального газа, взятого при $15°C$ и давлении $10 атм$, если при его обратимом изотермическом расширении до $5 атм$ поглощается $6{,}7 кДж$ тепла. Результат округлить до целого числа.

4. $2 моля$ водорода при постоянной температуре $40°C$ расширяется от 50 до $100 л$. Найти работу расширения. Результат выразить в $кДж$ и округлить до 1-го знака после запятой.

5. $50 г$ азота находятся при температуре $17°C$ и давлении $1 атм$. Найти работу, теплоту и изменение внутренней энергии при изотермическом расширении до объема $80 л$. Результаты округлить до целого числа.

6. Определить работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении идеального газа от $1м^3$ до $5м^3$ при температуре $20°C$ и начальном давлении $110кПа$. Результат выразить в $кДж$ и округлить до целого числа.

7. Два моля водяных паров сконденсировали в жидкость при $100°C$. Рассчитайте теплоту, если известно, что удельная теплота испарения воды при $100°C$ равна $2260Дж/г$.

8. $72г$ водяных паров сконденсировали в жидкость при $100°C$. Удельная теплота испарения воды при температуре кипения равна $2260Дж/г$. Рассчитать выделяющуюся в этом процессе теплоту.

9. Сосуд, содержащий $2,5кг$ кипящей воды, нагревают до полного испарения при нормальном давлении. Определить теплоту этого процесса, если мольная теплота испарения воды $40,6кДж/моль$. Результат выразить в $кДж$ и округлить до целого числа.

10. $27г$ водяных паров сконденсировали в жидкость при $100,15°C$. Рассчитать теплоту при этом процессе, используя стандартную энтальпию испарения. Результат выразить в $кДж$.

изобара

11. Найти работу обратимого изобарного расширения $2,5молей$ идеального газа, если его нагревают от $15°C$ до $30°C$.

12. Найти работу обратимого изобарного расширения $80г$ кислорода, если его нагревают от $10°C$ до $30°C$.

13. $1,2моля$ водяных паров обратимо сконденсировали в жидкость при $100°C$ и давлении $1атм$. Рассчитайте работу. Результат выразить в $кДж$ и округлить до первого знака после запятой.

14. При постоянном давлении $1,1*10^5 Па$ нагревают $25л$ азота. Определить совершаемую работу, если газ расширился до $50л$.

15. Гелий, расширяясь от 10 до $20л$ при постоянном давлении $105кПа$, поглощает $300Дж$ теплоты. Определить изменение внутренней энергии газа.

16. Как изменится внутренняя энергия при повышении температуры $14г$ азота от 300 до $350К$ при давлении $1атм$. Результат округлить до 1-го знака после запятой.

17. Как изменится внутренняя энергия при повышении температуры $0{,}5молей$ аргона от 300 до $350К$ при давлении $1атм$. Результат округлить до первого знака после запятой.

18. Рассчитать изменение внутренней энергии гелия (одноатомный идеальный газ) при изобарном расширении от 10 до $15л$ под давлением $200кПа$.

19. Рассчитать изменение энтальпии кислорода (идеальный газ) при изобарном расширении от 10 до $20л$ при давлении $100кПа$.

20. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры $16г$ кислорода от 300 до $370К$ при постоянном давлении $1атм$. Результат округлить до целого числа.

21. $2{,}5молей$ кислорода нагревают от температуры $300К$. Найти конечную температуру, если известно, что необходимое для этого процесса количество теплоты равно $7500Дж$. Результат округлить до целого значения.

22. Определить количество теплоты, необходимое для нагревания $10г$ азота от 15 до $25°С$, если объем при этом остается неизменным. Результат округлить до первого знака после запятой.

23. Сколько молей азота было взято, если количество теплоты, необходимое для нагревания при постоянном объеме этого количества азота от $15°С$ до $25°С$, равно $75Дж$. Результат округлить до 2-го знака после запятой.

Рекомендованная литература

1. Кудряшева, Н. С. Физическая химия : [базовый курс] : учебник для бакалавров / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева ; Сиб. федер. ун-т. – Москва : Юрайт, 2012. – 340 с.

2. Гельфман, М.И. Практикум по физической химии: учеб. пособие/ М. И. Гельфман.- СПб: Лань, 2004.- 256 с.

3. http://www.chem.msu.su – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета

4. Физическая химия. В 2 кн.: Учеб. Для вузов / К.С.Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н.Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова. 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.

Практическое занятие 3. Теплоемкость

Цель: освоение методик и приобретение навыков расчета теплоемкости газов, жидкостей и твердых тел с привлечением междисциплинарных знаний

Знать: основные законы и соотношения, описывающие теплоемкость газов, жидкостей и твердых тел и ее зависимость от температуры,

Уметь: вычислять теплоемкость газов, жидкостей и твердых тел; использовать полученные ранее фундаментальные знания в области физической химии для решения практических задач данной темы.

Практическое занятие формирует следующие компетенции и/или их части: для направления подготовки 04.03.01 – Химия ОК-8 (способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций), ОПК-4 (Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач), ОПК-6 (Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе).

Теоретический материал

Знания и умения, полученные при изучении темы, необходимы для оценки тепловых свойств материалов и систем при решении практических задач различных областей техники и технологии.

Теплоемкостью системы (или тела) называется отношение количества сообщенной ей теплоты к вызываемому этим повышению температуры.

Теплоемкость, отвечающая бесконечно малому приращению температуры, называется ***истинной*** теплоемкостью и обозначается в виде:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \tag{3.4}$$

Средняя теплоемкость в интервале температур $T_1 - T_2$, равна:

$$\overline{C} = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \delta Q. \tag{3.5}$$

Зная $\overline{C}$, можно вычислить истинную теплоемкость:

$$C = \frac{d}{dT}\left\{ \overline{C}\left(T_2 - T_1\right)\right\}. \tag{3.6}$$

и, наоборот, зная C, можно вычислить среднюю теплоемкость:

$$\overline{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT. \tag{3.7}$$

Теплоемкость, рассчитанная на 1 моль вещества, называется ***мольной***, а на единицу массы – ***удельной*** теплоемкостью. В зависимости от условий нагрева различают несколько видов теплоемкостей. Так, для изохорного нагрева в соответствии с уравнением (2.8) имеем:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{dT}\right)_V, \tag{3.8}$$

где C_V – изохорная теплоемкость вещества. В этом случае сообщаемая веществу теплота увеличивает его внутреннюю энергию.

Для изобарного процесса, согласно уравнению (3.7), запишем:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{dT}\right)_p. \tag{3.9}$$

где C_p – изобарная теплоемкость вещества.

В этом процессе наряду с расходом тепла на повышение внутренней энергии вещества производится еще и работа против сил внешнего давления вследствие

изобарного расширения вещества при повышении температуры на 1 градус. Эквивалентом этой работы является затраченное дополнительное количество теплоты. Поэтому всегда $C_p > C_V$, причем

$$C_p - C_V = W_{мех}, \tag{3.10}$$

где $W_{мех} > 0$. Для идеального газа эту работу нетрудно определить. Действительно, как было показано ранее, работа изобарного расширения 1 моля идеального газа при нагреве его на 1 градус равна:

$$W_{mex} = \int_{T}^{T+1} pdV = \int_{T}^{T+1} RdT = R. \tag{3.11}$$

Следовательно, учитывая уравнение Маейрса для идеального газа, получим
Для реальных газов

$$C_p - C_V > R.$$

Для конденсированных веществ, у которых $dV \to 0$, $C_p \approx C_V$.

Теплоемкость веществ в области не очень низких температур ($T \geq 100\ K$) повышается с ростом температуры в соответствии со «степенным» законом вида:

$$C_p = a + bT + cT^2, \tag{3.12}$$

или

$$C_p = a + bT + c^{/}T^{-2}. \tag{3.13}$$

Подобные зависимости носят название ***температурного ряда***. В настоящее время температурные ряды для теплоемкостей вида (3.12) чаще применяют для *органических веществ*, а уравнение вида (3.13) для *неорганических веществ*.

Для жидких тел наблюдается практически линейная зависимость теплоемкости от температуры:

$$C_{p,ж} = a + bT. \tag{3.14}$$

Согласно принципу равномерного распределения энергии по степеням свободы, на одну степень свободы идеального газа приходится энергия

$$U_1 = \frac{1}{2}RT \qquad (3.15)$$

и теплоемкость

$$C_{V1} = \frac{\partial U_1}{\partial T} = \frac{1}{2}R \qquad (3.16)$$

Одноатомный газ (i=1): $C_V = \frac{3}{2}R.$

Двухатомный газ (i=5): $C_V = \frac{5}{2}R.$

Трехатомный или многоатомный газ (i =6): $C_V = \frac{6}{2}R = 3R$

Уравнение Майера $C_R - C_V = R$

Для оценки теплоемкости твердых тел существует эмпирическое ***правило Дюлонга-Пти***: атомная теплоемкость при постоянном объеме для любого твердого *простого* вещества приблизительно равна 25 $Дж/(моль \cdot K).$

Для вычисления теплоемкостей химических *соединений* используют эмпирическое ***правило аддитивности Неймана-Коппа***: теплоемкость твердого химического соединения аддитивно складывается из атомных теплоемкостей и приблизительно равна $25n\,Дж/(моль \cdot K)$, где n – число атомов, входящих в молекулу.

При вычислении теплоемкостей соединений по правилу аддитивности следует учитывать, что для легких элементов приняты следующие значения теплоемкостей:

Элемент	C	H	B	Si	O	F	S	P
$C_p^0, Дж/(моль \cdot K)$	7,53	9,62	11,30	15,90	16,74	20,92	22,59	23,01

а для остальных элементов $25{,}94\,Дж/(моль \cdot K)$.

Пример 2.6. На основании правила Неймана-Коппа вычислить теплоемкость $B_2O_3.$

Решение. Исходя из данных для атомных теплоемкостей *B* и *O*, находим

$C_p(B_2O_3) = 2 \cdot 11{,}30 + 3 \cdot 16{,}4 = 72{,}82 Дж/(моль \cdot K)$.

Экспериментальное значение $C_p(B_2O_3) = 62{,}79 Дж/(моль \cdot K)$ при $25°C$, т. е. расхождение составляет 15,6%.

Рассмотрим произвольную реакцию, протекающую при постоянном давлении:

$$\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \ldots \rightarrow \nu_1' B_1' + \nu_2' B_2' + \ldots,$$

где ν_i и ν_i' – стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции.

Пусть H представляет собой суммарную энтальпию всех исходных веществ, а H' – суммарную энтальпию всех продуктов реакции. Тогда:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \sum \nu_i C_{p,i} \text{ и } \left(\frac{\partial H'}{\partial T}\right)_p = \sum \nu_i' C_{p,i}',$$

где $\sum \nu_i C_{pi}$ и $\sum \nu_i' C_{pi}'$ – соответственно, суммарные теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции.

Вычитая первое равенство из второго, получим уравнение

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum \nu_i' C_{p,i}' - \sum \nu_i C_{p,i} = \Delta C_p, \quad (3.17)$$

или

$$\frac{dQ_p}{dT} = \Delta C_p \quad (3.18)$$

Аналогично для изохорных процессов получим соотношения

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \frac{dQ_V}{dT} = \Delta C_V, \quad (3.19)$$

Последние три уравнения выражают ***закон Кирхгоффа***:

Температурный коэффициент теплового эффекта $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)$ *изобарного или изохорного процесса равен изменению изобарной или изохорной теплоемкости системы, происходящему в результате процесса.*

Чтобы выразить тепловой эффект в виде явной функции от температуры, надо проинтегрировать соответствующее уравнение. Для этого необходимо знать в явном виде зависимость $\Delta C = f(T)$ и тепловой эффект реакции ΔH_{T_1} при некоторой температуре T_1 в рассматриваемом интервале изменения температур, чтобы определить постоянную интегрирования.

В простейшем случае, когда во всем интервале температур $\Delta C_p = 0$, имеем: тепловой эффект процесса не зависит от температуры и будет равен, например, тепловому эффекту при 298 К.

Если во всем интервале температур $\Delta C_p = const$, получим:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1). \qquad (3.20)$$

В другой форме это выражение можно записать как

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta C_p T. \qquad (3.21)$$

Наконец, если теплоемкости заметно меняются с температурой, то в области не очень низких температур можно получить следующие уравнения:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2, \qquad \Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^{-2} \qquad (3.22)$$

В общем случае зависимость теплового эффекта процесса от температуры будет в виде соотношения:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{\Delta b T^2}{2} + \frac{\Delta c T^5}{2} - \frac{\Delta c'}{T}, \qquad (3.23)$$

где ΔH_0 – постоянная интегрирования, определяемая путем подстановки в уравнение некоторого известного значения ΔH_T, например ΔH_{298}.

Зависимость теплового эффекта от температуры в явном виде:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c'(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}). \qquad (3.24)$$

Если в интервале температур от 298 до T вещества происходит фазовый переход (например, полиморфный переход, плавление, испарение), то весь

интервал интегрирования разбивается на два и более интервалов. Например, когда только одно вещество меняет свое агрегатное состояние, тогда

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{Ф.п.} \Delta C_p dT + \Delta H_{Ф.п.} + \int_{Ф.п.}^{T} \Delta C_p' dT,$$

где *ф.п.* – фазовое превращение (фазовый переход).

Задачи для решения на практическом занятии и проверки уровня сформированности компетенций

1. Найти коэффициенты Δa и Δb в зависимости ΔC_P реакции от температуры для реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ если известны следующие зависимости мольных теплоемкостей участвующих в реакции веществ от температуры:

$C_P(N_2) = 27{,}88 + 4{,}27 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

$C_P(H_2) = 29{,}05 - 0{,}84 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

$C_P(NH_3) = 29{,}81 + 25{,}46 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

Результат для значения Δb представить в виде: $значение * 10^{-3}$.

2. Найти коэффициенты Δa и Δb в зависимости ΔC_P реакции от температуры для реакции $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$ если известны следующие зависимости мольных теплоемкостей участвующих в реакции веществ от температуры:

$C_P(Al) = 20{,}62 + 12{,}41 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

$C_P(O_2) = 31{,}47 + 3{,}38 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

$C_P(Al_2O_3) = 92{,}41 + 37{,}52 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

Результат для значения Δb представить в виде: $значение * 10^{-3}$.

3. Найти коэффициенты Δa и Δb в зависимости ΔC_P реакции от температуры для реакции $\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 = NO$ если известны следующие зависимости мольных теплоемкостей участвующих в реакции веществ от температуры:

$C_P(N_2) = 27{,}87 + 4{,}27 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

$C_P(O_2) = 31{,}46 + 3{,}39 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

$C_P(NO) = 29{,}60 + 3{,}85 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

Результат для значения Δb представить в виде: $значение * 10^{-3}$.

4. Найти коэффициенты Δa, Δb и $\Delta c'$ в зависимости ΔC_P реакции от температуры для реакции $N_2 + O_2 = 2NO$ если известны следующие зависимости мольных теплоемкостей участвующих в реакции веществ от температуры:

$C_P(N_2) = 27{,}86 + 4{,}27 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

$C_P(O_2) = 31{,}46 + 3{,}38 * 10^{-3} T - 3{,}77 * 10^{5} T^{-2}$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

$C_P(NO) = 29{,}58 + 3{,}85 * 10^{-3} T - 0{,}59 * 10^{5} T^{-2}$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

Результат для значения Δb представить в виде: $значение * 10^{-3}$, а для значения $\Delta c'$ в виде: $значение * 10^{5}$.

5. Найти изменение теплоемкости ΔC_P в ходе реакции $CaO + CO_2 = CaCO_3$ при температуре $350К$ если известны следующие зависимости мольных теплоемкостей участвующих в реакции веществ от температуры:

$C_P(CaO) = 48{,}83 + 4{,}52 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

$C_P(CO_2) = 44{,}14 + 9{,}04 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

$C_P(CaCO_3) = 104{,}51 + 21{,}92 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

Результат выразить в $Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$.

6. Найти изменение теплоемкости ΔC_P в ходе реакции $2NO_2 = 2NO + O_2$ при температуре $500К$ если известны следующие зависимости мольных теплоемкостей участвующих в реакции веществ от температуры:

$C_P(NO_2) = 42{,}93 + 8{,}54 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

$C_P(NO) = 29{,}58 + 3{,}85 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

$C_P(O_2) = 31{,}46 + 3{,}39 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$)

Результат выразить в $Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$.

Рекомендованная литература

1. Кудряшева, Н. С. Физическая химия: [базовый курс]: учебник для бакалавров / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева ; Сиб. федер. ун-т. – Москва: Юрайт, 2012. – 340 с.
2. Умрихин, В. А. Физическая химия: учеб. пособие / В. А. Умрихин; Рос. гос. геологоразв. ун-т им. С.Орджоникидзе. – М. : КДУ, 2009. – 232 с.
3. Гельфман, М.И. Практикум по физической химии: учеб. пособие/ М. И. Гельфман.- СПб: Лань, 2004.- 256 с.
4. http://www.chem.msu.su – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета

Практическое занятие 4. Тепловой эффект химической реакции. Зависимость теплового эффекта от температуры

Цель: освоение методик и приобретение навыков расчета теплового эффекта химической реакции с привлечением междисциплинарных знаний

Знать: основные законы и соотношения описывающие тепловой эффект химической реакции и его зависимость от температуры,

Уметь: вычислять тепловой эффект химической реакции; использовать ранее полученные знания в области физической химии для решения практических задач данной темы; правильно распределять свое при организации работы.

Практическое занятие формирует следующие компетенции и/или их части: для направления подготовки 04.03.01 – Химия ОК-8 (способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций), ОПК-4 (Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач), ОПК-6 (Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе).

Теоретический материал

Термохимия – это наука о тепловых эффектах химических реакций.

Тепловым эффектом называют теплоту, выделяемую или поглощаемую в изохорном или изобарном процессе, если процесс протекает неравновесно, а продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества перед реакцией.

Закон Гесса: если из данных исходных веществ $B_1, B_2, ...$ различными путями получать определенные продукты реакции $B_1^{/}, B_2^{/}, ...$, то независимо от вида промежуточных путей суммарный тепловой эффект реакции

$$\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + ... = \nu_1 B_1^{/} + \nu_2 B_2^{/} + ... \qquad (4.1)$$

для различных возможных путей будет одним и тем же.

Стандартными тепловыми эффектами ΔH_{298}^{0} называются значения тепловых эффектов, отнесенных к температуре 25 $^{\circ}C$ (298,15 К) и давлению 1 атм.

Из закона Гесса вытекает *несколько следствий.*

Следствие 1. С термохимическими уравнениями, т.е. уравнениями реакций, для которых указаны тепловые эффекты, можно оперировать так же, как с обычными алгебраическими уравнениями.

Пример 4.1. Определить теплоту сгорания этилена:

$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O(\text{ж}) + \overline{Q}$

исходя из следующих данных:

1. $2C_{гр} + 2H_2 = C_2H_4 - 62{,}01 кДж/моль$,
2. $C_{гр} + O_2 = CO_2 + 393{,}9 кДж/моль$,
3. $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(ж) + 284{,}9 кДж/моль$.

Решение. Комбинируя заданные термохимические уравнения, исключаем водород и углерод, которые не участвуют в реакции горения этилена. Для этого уравнение (2) умножаем на 2 и вычитаем из него уравнение (1):

$$2C + 2O_2 = 2CO_2 + 787.9$$
$$-$$
$$2C + 2H_2 = C_2H_4 - 62.01 \quad .$$
$$_____$$
$$2O_2 - 2H_2 = 2CO_2 - C_2H_4 + 849.8$$

Полученный результат складываем почленно с уравнением (3), предварительно умножив его на 2:

$$2O_2 - 2H_2 = 2CO_2 - C_2H_4 + 849.8$$
$$+$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O(ж) + 569.80$$
$$_____$$
$$3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O(ж) - C_2H_4 + 1419.61$$

или

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O(ж) + 1419,61 кДж/моль,$$

Таким образом мы получили искомый тепловой эффект реакции $\Delta H^0_{298,\,реакц} = 1419{,}61$ кДж/моль.

Пример 4.2. Определить ΔH полиморфного превращения 1 моля графита в алмаз при стандартных условиях, если известны теплоты сгорания графита и алмаза при температуре 298,15 К и давлении 1 атм:

1. $C_g + O_2 = CO_2$, $\Delta_c H^0_{C_g} = -393.50$ кДж/моль;

2. $C_d + O_2 = CO_2$, $\Delta_c H^0_{C_d} = -395.39$ кДж/моль,

Решение. Запишем реакцию полиморфного превращения графита в алмаз:

3. $C_g = C_d$, $\Delta H^0_{298,\,реакц} = ?$

Видно, что если вычесть из уравнения (1) уравнение (2), то получим искомое уравнение (3). Значит

$$\Delta H^0_{298,\,реакц} = \Delta_c H^0_{C_g} - \Delta_c H^0_{C_d} = 1.89 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, процесс превращения графита в алмаз при стандартных условиях (если бы он имел место) должен был происходить с поглощением небольшого количества тепла.

Следствие 2. Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H = \sum v_i^{/} \Delta_f H_i^{/} - \sum v_i \Delta_f H_i, \qquad (4.2)$$

где $\Delta_f H$ – теплота образования вещества.

Теплотой образования называют тепловой эффект химической реакции образования 1 моль данного соединения из простых веществ.

Пример 4.3. При охлаждении рудообразующих флюидов протекает реакция восстановления оксида серы (IV) водородом до сероводорода:

$$3H_2 + SO_2 = H_2S + 2H_2O \text{ (пар)}.$$

Вычислить $\Delta H^0_{298,\,реак}$, если известны стандартные теплоты образования всех компонентов данной реакции.

Вещества	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
SO_2	–296,90
H_2S	–20,17
H_2O (пар)	–241,83

Решение. В соответствии с уравнением (3.2) получаем:

$$\Delta H^0_{298,\,реак} = \Delta_f H^0_{H_2S} + 2\Delta_f H^0_{H_2O} - \Delta_f H^0_{SO_2} = -206.95 \text{ кДж/моль } SO_2(H_2S).$$

Если после реакции образующийся водяной пар сконденсировать в жидкую воду, получим дополнительно (в виде теплоты конденсации) 44,0 кДж/моль, т. е. на 2 моля H_2O (–88,0кДж). Благодаря этому тепловой эффект реакции (но с образованием уже двух молей жидкой воды) увеличится до значения:

$$\Delta H^0_{298,\,реак} = -294{,}93 \text{ кДж/моль } SO_2(H_2S).$$

Следствие 3. Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H = \sum \nu_i \Delta_c H_i - \sum \nu_i^{/} \Delta_c H_i^{/}, \qquad (4.3)$$

где $\Delta_c H$ – теплота сгорания вещества.

Теплотой сгорания вещества называется тепловой эффект реакции полного окисления 1 моль вещества кислородом с образованием высших оксидов элементов, входящих в данное вещество, или соединений этих высших оксидов.

Пример 4.4. Вычислить тепловой эффект реакции

$$C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6,$$

по известным значениям стандартных теплот сгорания веществ – участников реакции.

Вещества	$\Delta_c H^0_{298}$, кДж/моль
C_2H_2	–1299,63
H_2	–285,84
C_2H_6	–1559,88

Решение. В соответствии с уравнением (2.16) получаем:

$$\Delta H^0_{298,\,реакции} = \Delta_c H^0_{C_2H_2} + 2 \cdot \Delta_c H^0_{H_2} - \Delta_c H^0_{C_2H_6} = -1299,63 + 2 \cdot (-285,84) - (-1559,88) =$$
$$= -311,43\ кДж/моль$$

Теплота, поглощаемая или выделяемая при растворении 1 моля вещества *B* в *n* молях растворителя *A* (при условии, что раствор приведен к первоначальной температуре), называется *интегральной теплотой растворения*. Эта теплота является функцией числа молей растворителя и внешних условий (температуры и, в меньшей степени, давления).

Теплота растворения 1 моля вещества *B* в очень большом количестве растворителя *A* (для водных растворов солей *n* = 200–800), когда дальнейшее прибавление растворителя не вызывает тепловых изменений, называется *теплотой растворения при бесконечном разведении* и обозначается в виде ΔH_∞.

Теплота сольватации соли – теплота образования сольватных оболочек вокруг ионов соли при их взаимодействии с растворителем.

Пример 2.5. Определить стандартную теплоту гидратации 1 моля $NaCl$, т. е. тепловой эффект процесса:

1. $Na_г^+ + Cl_г^- + aq \to Na^+ \cdot aq + Cl^- \cdot aq, \quad \Delta H_1^0 = ?$

Знак «*aq*» обозначает большое количество воды в растворе. Из справочников известны стандартные тепловые эффекты следующих процессов.

2. Энтальпия разрушения кристаллической решетки $NaCl_+$:

$NaCl_{кр} \to Na_г^+ + Cl_г^-, \qquad \Delta H_2^0 = 772,0$ кДж/моль.

3. Теплота растворения $NaCl_{кр}$:

$NaCl_{кр} + aq \to Na^+ \cdot aq + Cl^- \cdot aq, \qquad \Delta H_3^0 = 3,35$ кДж/моль.

Решение. Согласно первому следствию из закона Гесса, чтобы получить 1-е уравнение достаточно из 3-го вычесть 2-ое уравнение. Аналогичные математические операции проводим и с тепловыми эффектами этих реакций, следовательно, стандартная теплота гидратации $NaCl_+$ равна:

$\Delta H_1^0 = \Delta H_3^0 - \Delta H_2^0 = -768,7\ кДж/моль$Из расчетов видно, откуда берется энергия, необходимая для разрушения кристаллической решетки при ее растворении в воде или в другом растворителе.

Задачи для решения на практическом занятии и проверки уровня сформированности компетенций

1. Рассчитайте энтальпию образования $N_2O_{5(г)}$ температуре $298K$ на основании следующих данных:

$1) 2NO_{(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{2(г)} \qquad \Delta H_1^0 = -114,3 кДж/моль;$

$2) 4NO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2N_2O_{5(г)} \qquad \Delta H_2^0 = -110,1 кДж/моль;$

$3) N_{2(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{(г)} \qquad \Delta H_3^0 = 182,8 кДж/моль;$

Результат выразить в $кДж/моль$.

2. Вычислить тепловой эффект реакции восстановления оксида железа(II) водородом, пользуясь следующими данными:

$1) FeO + CO = Fe + CO_2 \qquad \Delta H_1^0 = -13{,}2 кДж/моль;$

$2) CO + 1/2O_2 = CO_2 \qquad \Delta H_2^0 = -283 кДж/моль;$

$3) H_2 + 1/2O_2 = H_2O \qquad \Delta H_3^0 = -241{,}8 кДж/моль;$

Результат выразить в $кДж/моль$.

3. Определить стандартную энтальпию образования CO_2, используя приведенные ниже данные:

$1) C_{(тв)} + 1/2O_{2(г)} = CO_{(г)} \qquad \Delta H_1^0 = -110{,}5 кДж/моль;$

$2) CO_{(г)} + 1/2O_{2(г)} = CO_{2(г)} \qquad \Delta H_2^0 = -284{,}8 кДж/моль;$

Результат выразить в $кДж/моль$.

4. Найти тепловой эффект реакции

$$6C_{(г)} + 6H_{(г)} = C_6H_6$$

при температуре $25°C$ и постоянном давлении, используя стандартные энтальпии образования веществ. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до целого значения.

5. Найти тепловой эффект реакции

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

при постоянном давлении и температуре $25°C$, используя стандартные энтальпии образования веществ. Результат выразить в $кДж$.

6. Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции

$$2H_2S_{(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)} + 2S_{(моноклин)}$$

по известным величинам стандартных теплот образования исходных веществ и продуктов реакции. Результат выразить в $кДж$.

7. Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции

$$H_2S_{(г)} + 1/2O_{2(г)} = H_2O_{(ж)} + S_{(ромбич)}$$

по известным величинам стандартных теплот образования исходных веществ и продуктов реакции. Результат выразить в $кДж/моль$.

8. Определить ΔU при $25°C$ и постоянном объеме для реакции:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O_{(г)}$$

если $\Delta H^0_{реакции}$ этой реакции при $25°C$ равен $-483{,}64кДж$. Результат выразить в $кДж$ и округлить до 2-го знака после запятой.

9. Определить ΔU при $25°C$ и постоянном объеме для реакции:

$$CaO + H_2O_{(ж)} = Ca(OH)_2$$

если $\Delta H^0_{реакции}$ этой реакции при $25°C$ равен $-65{,}3кДж/моль$.

Результат выразить в $кДж/моль$.

10. Определить ΔU при $25°C$ и постоянном объеме для реакции:

$$Mg + 1/2O_2 = MgO$$

если $\Delta H^0_{реакции}$ этой реакции при $25°C$ равен $-602{,}15кДж/моль$. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 1-го знака после запятой.

11. По стандартным теплотам сгорания веществ рассчитайте ΔH^0_{298} реакции

$$C_2H_5OH_{(ж)} + CH_3COOH_{(ж)} = CH_3COOC_2H_{5(ж)} + H_2O_{(ж)}$$

$$\Delta H^0_{сг}(C_2H_5OH_{(ж)}) = -1350кДж/моль$$

$$\Delta H^0_{сг}(CH_3COOH_{(ж)}) = -874кДж/моль$$

$$\Delta H^0_{сг}(CH_3COOC_2H_{5(ж)}) = -2252кДж/моль$$

Конечные продукты сгорания – газообразный CO_2 и жидкая H_2O. Результат выразить в $кДж/моль$.

12. По стандартным теплотам сгорания веществ рассчитайте ΔH^0_{298} реакции

$$H_2O_{(ж)} + CO = H_2 + CO_2$$

$$\Delta H^0_{сг}(CO) = -285{,}2 кДж/моль$$

$$\Delta H^0_{сг}(H_2) = -241{,}8 кДж/моль.$$

Конечные продукты сгорания – газообразный CO_2 и жидкая H_2O. Результат выразить в $кДж/моль$.

13. Рассчитать стандартную энтальпию реакции

$$6C_{(г)} + 6H_{(г)} = C_6H_{6(г)}$$

по энергиям связи реагентов. Результат выразить в $кДж/моль$.

14. Рассчитать стандартную энтальпию реакции

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

по энергиям связи реагентов. Результат выразить в $кДж$.

15. Тепловой эффект реакции сгорания $CO_{(г)}$ до $CO_{2(г)}$ при $298K$ равен $-284{,}8 кДж$. Каков будет тепловой эффект реакции при сгорании $42г$ CO? Результат выразить в $кДж$.

16. При сгорании $10г$ цинка выделилось $53{,}2 кДж$ теплоты. Вычислить энтальпию образования оксида цинка $\Delta H^0_f(ZnO)$. Результат выразить в $кДж/моль$.

17. Энтальпия образования углекислого газа $\Delta H^0_f = -395{,}4 кДж/моль$. Сколько грамм угля было сожжено, если выделилось $1647{,}5 кДж$ теплоты. Результат выразить в граммах.

18. Энтальпия образования хлороводорода при нормальных условиях $-92{,}31 кДж/моль$. Вычислить ΔH реакции образования $4л$ хлороводорода при нормальных условиях. Результат выразить в $кДж$ и округлить до 2-го знака после запятой.

19. Определить стандартную теплоту образования оксида меди (II), если стандартный тепловой эффект реакции $CuO + C = Cu + CO$ равен $54{,}87 кДж/моль$. Результат выразить в $кДж/моль$.

20. Тепловой эффект реакции $CaO + H_2O_{(ж)} = Ca(OH)_2$ при $298K$ и стандартном давлении равен $-65{,}33кДж$. Определить стандартную энтальпию образования $Ca(OH)_2$. Результат выразить в $кДж/моль$.

21. Рассчитать энтальпию реакции $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$ при $950K$, если ее значение при $298K$ равно $-46{,}19кДж/моль$, а зависимость ΔC_P в ходе реакции от температуры задана в виде:

$\Delta C_P = -27{,}8 + 24{,}6 * 10^{-3} T$ $(Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1})$

Результат выразить в $кДж \cdot моль^{-1}$ и округлить до 1-го знака после запятой.

22. Рассчитать энтальпию реакции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ при $900K$, если ее значение при $298K$ равно $-46{,}15кДж/моль$, а зависимость ΔC_P в ходе реакции от температуры задана в виде: $\Delta C_P = -0{,}91 + 23{,}81 * 10^{-3} T$ $(Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1})$. Результат выразить в $кДж \cdot моль^{-1}$ и округлить до 1-го знака после запятой.

23. Рассчитать энтальпию реакции образования Al_2O_3 при $650K$, если ее значение при $298K$ равно $(-1669{,}79)кДж/моль$, а зависимость ΔC_P в ходе реакции от температуры задана в виде: $\Delta C_P = 7{,}74 + 15{,}37 * 10^{-3} T$ $(Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1})$. Результат выразить в $кДж \cdot моль^{-1}$ и округлить до 1-го знака после запятой.

24. Рассчитать энтальпию реакции $N_2 + O_2 = 2NO$ при $750K$, если ее значение при $298K$ равно $182{,}6кДж/моль$, а зависимость ΔC_P в ходе реакции от температуры задана в виде: $\Delta C_P = -0{,}13 + 0{,}04 * 10^{-3} T$ $(Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1})$. Результат выразить в $кДж \cdot моль^{-1}$ и округлить до 2-го знака после запятой.

25. Рассчитать энтальпию реакции $2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2$ при $700K$, если ее значение при $298K$ равно $(-35{,}7кДж/моль)$, а зависимость ΔC_P в ходе реакции от температуры задана в виде: $\Delta C_P = 7{,}8 - 59{,}7 * 10^{-3} T$ $(Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1})$. Результат выразить в $кДж \cdot моль^{-1}$ и округлить до 2-го знака после запятой.

26. Рассчитать энтальпию реакции $CH_4 + 2CO = 3C + 2H_2O$ при $1000K$, если ее значение при $298K$ равно $(-187{,}95 кДж/моль)$, а зависимость ΔC_P в ходе реакции от температуры задана в виде: $\Delta C_P = 11{,}7 - 3{,}97 * 10^{-3} T$ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$). Результат выразить в $кДж \cdot моль^{-1}$ и округлить до 1-го знака после запятой.

27. Найти тепловой эффект реакции $Si + O_2 = SiO_2$, протекающей при постоянном давлении при температуре $700K$, если известны следующие термодинамические данные для этой реакции:

$C_P(Si) = 20{,}0 Дж/(моль \cdot K)$;

$C_P(O_2) = 29{,}4 Дж/(моль \cdot K)$;

$C_P(SiO_2) = 44{,}2 Дж/(моль \cdot K)$;

$\Delta H^0_{298} = -908 кДж/моль$.

Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до целого числа.

28. Найти тепловой эффект реакции $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$, протекающей при постоянном давлении при температуре $500K$, используя табличные значения C_P для веществ, участвующих в реакции, если значение теплового эффекта реакции при $298K$ равно $136{,}94 кДж/моль$. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 1-го знака после запятой.

29. Найти тепловой эффект реакции $2H_2 + CO = CH_3OH(г)$, протекающей при постоянном давлении при температуре $500K$, используя табличные значения C_P для веществ, участвующих в реакции, если значение теплового эффекта реакции при $298K$ равно $(-90{,}07) кДж/моль$. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 1-го знака после запятой.

30. Найти тепловой эффект реакции $2NO_2 = 2NO + O_2$, протекающей при постоянном давлении при температуре $500K$, используя табличные значения C_P для веществ, участвующих в реакции, если значение теплового эффекта реакции при $298K$ равно $114{,}14 кДж/моль$. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 1-го знака после запятой.

Рекомендованная литература

1. Кудряшева, Н. С. Физическая химия: [базовый курс]: учебник для бакалавров / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева ; Сиб. федер. ун-т. – Москва: Юрайт, 2012. – 340 с.
2. Умрихин, В. А. Физическая химия: учеб. пособие / В. А. Умрихин; Рос. гос. геологоразв. ун-т им. С.Орджоникидзе. – М. : КДУ, 2009. – 232 с.
3. http://www.chem.msu.su – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета
4. Физическая химия. В 2 кн.: Учеб. Для вузов / К.С.Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н.Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова. 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.

Тема №5. Энтропия. Второй закон термодинамики

Цель: формирование компетенций через знакомство с терминологией, физическими явлениями и физико-химическими характеристиками термодинамических процессов, освоение методики термодинамических преобразований.

Знать: терминологию, различные формулировки второго закона термодинамики

Уметь: использовать термодинамические преобразования, применять второе начало термодинамики к изопроцессам в идеальных газах; использовать основные законы термодинамики при решении практических задач физической химии; рационально организовывать свою работу.

Практическое занятие формирует следующие компетенции и/или их части: для направления подготовки 04.03.01 – Химия ОК-8 (способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций), ОПК-4 (Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков

решения математических и физических задач), ОПК-6 (Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе).

Теоретический материал

Второй закон термодинамики позволяет, опираясь на междисциплинарные связи, решать практические задачи разного уровня сложности в области материаловедения и технологии материалов.

Самопроизвольными называются процессы, происходящие сами собой (без воздействия извне) и приближающие систему к равновесию (к выравниванию интенсивных параметров: температуры, давления и т.п.). Примерами таких процессов, которые иногда называют *положительными*, являются переход теплоты от горячего тела к холодному, расширение газов, диффузия газов или жидкостей и т.п.

Обратные процессы самопроизвольно не идут и называются ***несамопроизвольными***, или *отрицательными*.

Второй закон термодинамики, как и первый, эмпирический и является одним из фундаментальных законов природы. Второй закон термодинамики обладает ограниченной областью применения. Он носит статистический характер и применим поэтому лишь к системам, состоящим из большого числа частиц.

Было предложено значительное число формулировок (постулатов) второго закона термодинамики. Приведем некоторые из них.

Постулат Клаузиуса: Никакая совокупность процессов не может приводить к самопроизвольному переходу тепла от холодного тела к горячему, тогда как самопроизвольный переход тепла от горячего тела к холодному может быть единственным результатом процесса.

Постулат Томсона: Никакая совокупность процессов не может приводить к полному превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процесса.

Постулат Оствальда: Невозможно построить *вечный двигатель второго рода*. Под вечным двигателем второго рода подразумевается такая периодически действующая тепловая машина, которая способна была бы полностью превращать теплоту в работу, т.е. без передачи части ее холодильнику.

Карно доказал, что в тепловых машинах теплота, полученная от теплоисточника, не может быть полностью переведена в механическую работу. Часть ее должна быть передана третьему телу – холодильнику (рис. 5.1) с более низкой температурой.

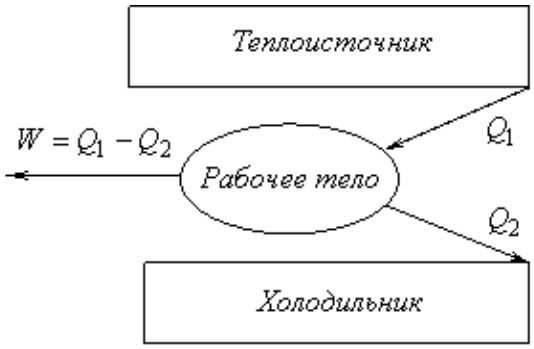


Рисунок 5.1 – Схема тепловой машины

Такие тепловые машины работают по так называемому «квазистатическому» или обратимому ***циклу Карно***.

Обратимый цикл Карно состоит из двух *изотерм*: 1 – 2 и 3 – 4 и двух *адиабат*: 2 – 3 и 4 – 1.

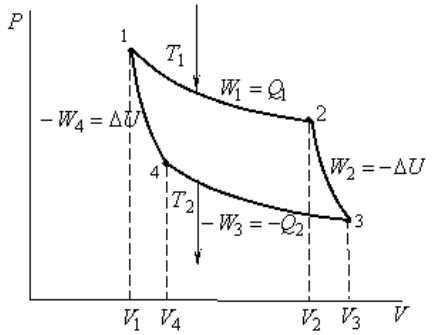


Рисунок 5.2 – Цикл Карно

Теорема Карно-Клаузиуса: Коэффициент полезного действия тепловой машины при работе по циклу Карно не зависит от природы рабочего тела, а определяется только интервалом температур, в котором совершается работа

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \qquad (5.1)$$

где Q_1 – количество теплоты, сообщенное рабочему телу при температуре T_1 от теплоисточника; Q_2 – количество теплоты, отданное рабочим телом при температуре T_2 холодильнику.

Для бесконечно малого квазистатического цикла Карно

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \text{ или } \sum \frac{\delta Q_{\text{квази}}}{T} = 0\,. \qquad (5.2)$$

Равенство Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{квази}}}{T} = 0. \qquad (5.3)$$

Величина $\frac{\delta Q}{T}$ называется *элементарной приведенной теплотой*.

Энтропия системы

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \qquad (5.4)$$

Уравнение (5.5) является ***аналитическим выражением второго закона термодинамики*** для любого квазистатического (*обратимого*) процесса.

Для нестатических (*необратимых*, *самопроизвольных*) процессов второй закон термодинамики записывается со знаком неравенства

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \qquad (5.5)$$

1. Энтропия является ***функцией состояния***.
2. Энтропия является ***экстенсивным свойством*** вещества и ***аддитивным свойством*** сложной системы, включающей несколько веществ.
3. Энтропия – ***мера хаотичности*** (беспорядка) системы.

4. ***Размерность*** энтропии [Дж/К] совпадает с размерностью теплоемкости.

5. Энтропия является ***критерием направленности и равновесия*** процессов в изолированной системе (рис. 5.3).

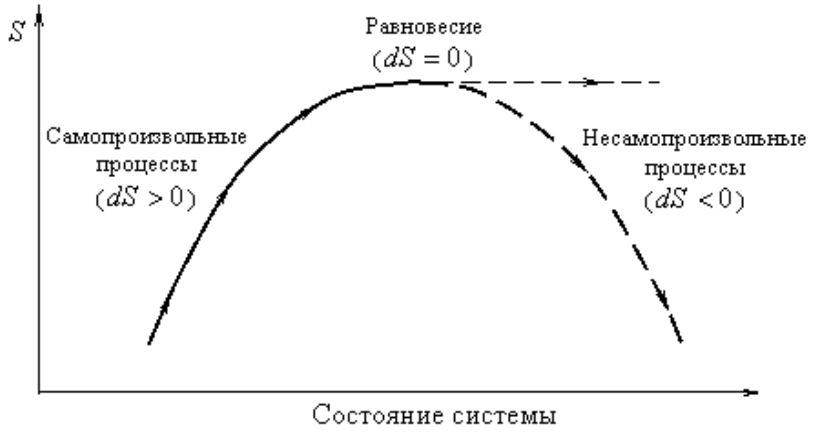


Рисунок 5.3 – Изменение энтропии изолированной системы при U = const, V = const

Фазовые переходы

Если две фазы, например вода и лед, вода и пар, находятся в равновесии при некоторых значениях температуры и давления, то при изотермическом превращении определенного количества одной фазы в другую изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 \delta Q_p = \frac{Q_p}{T},$$

или, поскольку при T, p = const: $Q_p = \Delta H$, то

$$\Delta S_{ф.п.} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}}, \qquad (5.6)$$

где индекс *ф.п.* означает фазовый переход.

Пример 5.7. Определить изменение энтропии при плавлении 1 моля льда, если дано $T_{пл}$ = 273,2 К и ΔH_m = 6008 Дж/моль.

Решение. В соответствии с уравнением (4.7) имеем:

$$\Delta S_{m.} = \frac{\Delta H_m}{T_m} = \frac{6008}{273{,}2} = 22{,}0 \text{ Дж/(моль К)}.$$

1) ***Изотермическое расширение идеальных газов.***

Изменение энтропии при *T=const*

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}. \qquad (5.7)$$

Пример 5.8. Определить изменение энтропии при изотермическом расширении 1 моля идеального газа от 1 до 0,1 атм.

Решение. Из уравнения (5.7) можно найти:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 1 \cdot 8.31 \cdot \ln 10 = 19{,}12 \text{ Дж/моль К}.$$

2) ***Изотермическое смешение идеальных газов.***

Пусть имеем V – общий объем смеси газов, V_i – объем i–го газа, n_i – количество вещества i–го газа. Суммарное изменение энтропии при смешении различных газов окажется равным:

$$\Delta S = \sum \Delta S_i = \sum n_i R \ln \frac{V}{V_i}. \qquad (5.8)$$

Пример 5.9. Определить изменение энтропии при изотермическом смешении 2 молей различных идеальных газов.

Решение. Согласно уравнению (5.8) находим:

$$\Delta S = R \ln \frac{2V}{V} + R \ln \frac{2V}{V} = 2R \ln 2 = 11.52 \text{Дж/(моль К)}$$

3) ***Изохорный или изобарный нагрев веществ***

В этих случаях вместо δQ в уравнении для расчета dS можно подставить эквивалентные значении dU или dH, так что уравнение (5.5) примет вид:

$$dS_V = \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{C_V}{T} dT \ , \qquad (5.9)$$

$$dS_p = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p}{T} dT. \qquad (5.10)$$

Если известна зависимость $C_x = f(T)$в явном виде, то уравнения (5.9) и (5.12) нетрудно проинтегрировать. Тогда, например, при V = const, находим:

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT. \qquad (5.11)$$

Для небольших интервалов температур можно воспользоваться значениями средних теплоемкостей, так что после интегрирования правой части уравнения (5.11) получим выражение

$$\Delta S_p = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \qquad (5.12)$$

Аналогично для изобарного процесса нагревания

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \qquad (5.13)$$

и

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \qquad (5.14)$$

В случае если в ходе процесса изменяются два параметра состояния одновременно, например, газ расширяется и нагревается, переходя из состояния с параметрами V_1, T_1 в состояние с параметрами V_2, T_2, то, учитывая независимость изменения энтропии от пути процесса, результат можно представить как сумму изменений на этапах изотермического расширения и изохорного нагревания или наоборот:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Если в процессе принимают участие ***n*** молей газа, то результат следует *увеличить* в ***n*** раз.

Пример 5.10. Определить изменение энтропии при нагреве 1 моля *Al* от 25 до 600 $^\circ C$, если для него в этом интервале температур атомная теплоемкость следующим образом зависит от температуры:

C_p=20.945+0.010728T Дж/(моль К).

Решение. Из уравнения (2.45а) оказывается, что

$$\Delta S = \int_{298}^{873} \frac{20.945}{T} dT + \int_{298}^{873} 0.010728 dT = 20.945 \ln \frac{873}{298} + 0.010728(873 - 298) = 28.685 \text{Дж/(моль К)},$$

Задачи для решения на практическом занятии и оценки уровня сформированности компетенций

1. Найти изменение энтропии при протекании реакции

$$CH_4 + 2CO = 3C(графит) + 2H_2O(г)$$

при температуре $298K$ и стандартном давлении. Результат выразить в $Дж/моль \cdot K$.

2. Найти изменение энтропии при протекании реакции

$$C_2H_2 + 2H_2O(ж) = CH_3COOH(ж) + H_2$$

при температуре $298K$ и стандартном давлении. Результат выразить в $Дж/моль \cdot K$.

3. Найти изменение энтропии при протекании реакции

$$C_4H_{10}(г) = C_3H_6(г) + CH_4(г)$$

пропен

при температуре $298K$ и стандартном давлении. Результат выразить в $Дж/моль \cdot K$.

4. Найти изменение энтропии при протекании реакции

$$ZnO(тв) + CO(г) = Zn(тв) + CO_2(г)$$

при температуре $298K$ и стандартном давлении. Результат выразить в $Дж/моль \cdot K$.

5. Найти изменение энтропии при протекании реакции

$$Fe_2O_3(тв) + 3H_2 = 2Fe(тв) + 3H_2O(г)$$

при температуре $298K$ и стандартном давлении. Результат выразить в $Дж/K$.

6. Определить изменение энтропии при плавлении $1 моля$ льда, используя значения стандартной энтальпии плавления и температуры фазового перехода. Результат выразить в $Дж/моль \cdot К$ и округлить до целого числа.

7. Вычислить изменение энтропии при испарении $1{,}5 молей$ воды при температуре кипения. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до второго знака после запятой.

8. Определить изменение энтропии при плавлении $0{,}75 моля$ серебра при температуре фазового перехода. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до второго знака после запятой.

9. Удельная теплота плавления железа равна $269{,}449 Дж/г$. Температура его плавления равна $1539 К$. Найти изменение энтропии при плавлении $2 молей$ железа. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до 1-го знака после запятой.

10. Вычислить изменение энтропии при плавлении $54 г$ серебра при температуре фазового перехода. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до 2-го знака после запятой.

11. Рассчитать изменение энтропии при нагревании $1 моля$ воды от $25°С$ до $30°С$ при давлении $1 атм$. Мольную теплоемкость воды считать неизменной в данном интервале температур. Результат выразить в $Дж/моль \cdot К$ и округлить до 2-го знака после запятой.

12. Рассчитать изменение энтропии при нагревании $0{,}5 моль$ ромбической серы от $25°С$ до $100°С$ при давлении $1 атм$. Мольную теплоемкость серы считать неизменной в данном интервале температур. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до 2-го знака после запятой.

13. Рассчитать изменение энтропии при нагревании $16 г$ моноклинной серы от $25°С$ до $70°С$ при давлении $1 атм$. Мольную теплоемкость серы считать неизменной в данном интервале температур. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до 2-го знака после запятой.

14. Рассчитать изменение энтропии при нагревании $1моля$ Fe_2O_3 от $40°C$ до $100°C$ при давлении $1атм$. Мольную теплоемкость Fe_2O_3 считать неизменной в данном интервале температур. Результат выразить в $Дж/моль \cdot K$ и округлить до 2-го знака после запятой.

15. Рассчитать изменение энтропии при нагревании $1{,}5моль$ ZnO от $30°C$ до $50°C$ при давлении $1атм$. Мольную теплоемкость ZnO считать неизменной в данном интервале температур. Результат выразить в $Дж/K$ и округлить до 2-го знака после запятой.

16. Рассчитать изменение энтропии при нагревании $56{,}7г$ ZnO от $10°C$ до $30°C$ при давлении $1атм$. Мольную теплоемкость ZnO считать неизменной в данном интервале температур. Результат выразить в $Дж/K$ и округлить до 2-го знака после запятой.

17. Рассчитать изменение энтропии при нагревании $30{,}8г$ CaO от $-5°C$ до $15°C$ при давлении $1атм$. Мольную теплоемкость CaO считать неизменной в данном интервале температур. Результат выразить в $Дж/K$ и округлить до 2-го знака после запятой.

18. Найти изменение энтропии при обратимом изотермическом расширении $1моля$ азота от объема $10л$ до объема $50л$. Результат выразить в $Дж/моль \cdot K$ и округлить до 2-го знака после запятой.

19. Найти изменение энтропии при обратимом изотермическом расширении $0{,}7моль$ идеального газа от объема $1л$ до объема $100л$. Результат выразить в $Дж/K$ и округлить до 2-го знака после запятой.

20. В емкости объемом $5л$ находится кислород массой $48г$. Найти изменение энтропии при изотермическом расширении кислорода до объема $10л$. Результат выразить в $Дж/K$ и округлить до 2-го знака после запятой.

21. В емкости при н. у. находится $1моль$ неона. Вычислить изменение энтропии при изотермическом расширении неона до объема $30л$. Результат выразить в $Дж/моль \cdot K$ и округлить до 2-го знака после запятой.

22. Определить изменение энтропии при изотермическом расширении $1моля$ идеального газа от $1атм$ до $0{,}1атм$. Результат выразить в $Дж/моль \cdot К$ и округлить до 1-го знака после запятой.

23. Определить изменение энтропии при изотермическом расширении $0{,}8моль$ азота от давления $10^5 Па$ до давления $10^4 Па$. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до 2-го знака после запятой.

24. Определить изменение энтропии при изотермическом расширении $19{,}2г$ кислорода от стандартного давления до давления $0{,}5*10^5 Па$. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до 2-го знака после запятой.

25. Идеальный газ при температуре $17°C$ и давлении $1{,}2*10^5 Па$ занимает объем $10л$. Вычислить изменение энтропии при изотермическом расширении до давления $1{,}1*10^5 Па$. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до 2-го знака после запятой.

26. Идеальный газ при температуре $25°C$ и стандартном давлении занимает объем $25л$. Вычислить изменение энтропии при изотермическом расширении до давления $0{,}5*10^5 Па$. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до целого числа.

27. Идеальный газ при температуре $25°C$ и стандартном давлении занимает объем $25л$. Вычислить изменение энтропии при изотермическом расширении до объема $50л$. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до 2-го знака после запятой.

28. Определить изменение энтропии при изотермическом смешении двух различных идеальных газов количеством по $1молю$. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до 2-го знака после запятой.

29. Вычислить изменение энтропии при изотермическом смешении $2молей$ азота с $2молями$ кислорода. Газы считать идеальными. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до 2-го знака после запятой.

30. Вычислить изменение энтропии при изотермическом смешении $3молей$ гелия с $1молем$ аргона. Газы считать идеальными. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до 2-го знака после запятой.

31. Вычислить изменение энтропии при изотермическом смешении $0{,}5 моль$ азота и $1 моля$ кислорода. Газы считать идеальными. Результат выразить в $Дж/К$ и округлить до 2-го знака после запятой.

Рекомендованная литература

1. Умрихин, В. А. Физическая химия: учеб. пособие / В. А. Умрихин; Рос. гос. геологоразв. ун-т им. С.Орджоникидзе. – М.: КДУ, 2009. – 232 с.
2. Гельфман, М.И. Практикум по физической химии: учеб. пособие/ М. И. Гельфман.- СПб: Лань, 2004.- 256 с.
3. http://www.chem.msu.su – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета
4. Физическая химия. В 2 кн.: Учеб. Для вузов / К.С.Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н.Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова. 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.

Тема №6. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла

Цель: формирование компетенций через знакомство с терминологией, физическими явлениями и физико-химическими характеристиками термодинамических процессов, освоение методики термодинамических преобразований.

Знать: термодинамические потенциалы, статистическую интерпретацию энтропии

Уметь: использовать термодинамические преобразования и соотношения Максвелла при решении практических задач; рационально использовать время при организации работы.

Практическое занятие формирует следующие компетенции и/или их части: для направления подготовки 04.03.01 – Химия ОК-8 (способен создавать и

поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций), ОПК-4 (Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач), ОПК-6 (Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе).

Теоретический материал

Знания и умения, полученные в ходе изучения данной темы, необходимы при дальнейшем изучении дисциплины, позволяют описывать многие термодинамические свойства материалов и систем и решать практические задачи в различных областях техники и технологии.

Термодинамическими потенциалами, или характеристическими функциями, называют термодинамические функции, которые содержат в себе всю термодинамическую информацию о системе.

Наибольшее значение имеют четыре основных термодинамических потенциала:

1) *внутренняя энергия* $U(S,V)$,

2) *энтальпия* $H(S,p) = U + pV$,

3) *энергия Гельмгольца* $A(T,V) = U - TS$,

4) *энергия Гиббса* $G(T,p) = H - TS = A + pV$.

В скобках указаны термодинамические параметры, которые получили название естественных переменных для термодинамических потенциалов. Все эти потенциалы имеют размерность энергии и все они не имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле.

Зная любой из четырех потенциалов как функцию естественных переменных, можно с помощью основного уравнения термодинамики найти все другие термодинамические функции и параметры системы.

Другой важный смысл термодинамических потенциалов состоит в том, что они позволяют предсказывать направление термодинамических процессов. Так, например, если процесс происходит при постоянных температуре и давлении, то неравенство, выражающее второй закон термодинамики:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

эквивалентно неравенству $dG_{p,T} \leq 0$ (при постоянном давлении $\delta Q_p = dH$), где знак равенства относится к обратимым процессам, а неравенства - к необратимым. Таким образом, при необратимых процессах, протекающих при постоянных температуре и давлении, энергия Гиббса всегда уменьшается. Минимум энергии Гиббса достигается при равновесии.

Аналогично, любой термодинамический потенциал в необратимых процессах *при постоянстве естественных переменных* уменьшается и достигает минимума при равновесии:

Потенциал	Естественные переменные	Условие самопроизвольности	Условия равновесия
U	S = const, V = const	$dU < 0$	$dU = 0$, $d^2U > 0$
H	S = const, p = const	$dH < 0$	$dH = 0$, $d^2H > 0$
A	T = const, V = const	$dA < 0$	$dA = 0$, $d^2A > 0$
G	T = const, p = const	$dG < 0$	$dG = 0$, $d^2G > 0$

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается основным *уравнением термодинамики*, которое объединяет первое и второе начала.

Объединенное уравнение первого и второго закона термодинамики для простых систем, в которых происходят обратимые процессы:

$$dU = TdS - pdV, \tag{6.1}$$

Фундаментальное уравнение Гиббса

$$dU = TdS - pdV - \delta W^{/}, \tag{6.2}$$

где $\delta W^{/}$ – работа против всех сил кроме сил внешнего давления (так называемая *максимальная полезная работа*).

Перепишем его в виде

$$TdS - dU - pdV \geq \delta W^{/}. \tag{6.3}$$

Здесь знак равенства относится к обратимым процессам, знак неравенства – к самопроизвольным (необратимым) процессам.

Для простых систем, совершающих только механическую работу ($\delta W^{/} = 0$) можно записать

$$TdS - dU - pdV \geq 0. \tag{6.4}$$

Свободная энергия или ***энергия Гельмгольца*** A:

$$A = U - TS, \tag{6.5}$$

и, *любой самопроизвольный изохорно-изотермический процесс в закрытой системе сопровождается убылью энергии Гельмгольца и завершается достижением равновесия при* $dA = 0$.

Если система совершает не только механическую, но и полезную работу, то в обратимом процессе убыль энергии Гельмгольца равна *максимальной полезной работе*:

$$-dA = \delta W^{/}. \tag{6.6}$$

В самопроизвольном (необратимом) процессе полезная работа меньше убыли энергии Гельмгольца

$$-dA > \delta W^{/}.$$

Из уравнения (6.6) следует, что

$$U = A + TS,$$

т.е. внутренняя энергия включает в себя наряду со свободной энергией A еще некоторую энергию TS, которая не может быть превращена в работу. Ее называют ***связанной энергией***. Таким образом, свободная энергия Гельмгольца представляет собой часть внутренней (полной) энергии системы, которая при равновесном изохорно-изотермическом процессе возникает за счет внешних немеханических форм работы.

Энергия Гиббса

$$G = H - TS. \qquad (6.7)$$

Возвращаясь к неравенствам, можно записать

$$dG \le 0,$$

и, *любой самопроизвольный изобарно-изотермический процесс в закрытой системе сопровождается убылью энергии Гиббса и завершается достижением равновесия при*

$$dG = 0.$$

Схематически сказанное выше показано на рисунке 6.1.



Рисунок 6.1 – Изменение энергии Гиббса закрытой системы при p = const, T = const

Если система в изобарно-изотермическом процессе совершает не только механическую, но и полезную работу, то получим

$$-dG \geq \delta W^{/}, \qquad (6.8)$$

т. е. полезная работа равна убыли энергии Гиббса. Для обратимого процесса полезная работа будет *максимальной*.

Определения направления самопроизвольных процессов и глубины их протекания чаще используется величина изменения энергии Гиббса.

1. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца являются ***экстенсивными функциями состояния***.

2. Взаимосвязь между энергиями G и A с учетом уравнений для одного моля вещества описывается следующим образом:

$$G = A + pV. \qquad (6.9)$$

В случае конденсированных фаз вследствие малости их молярного объема (по сравнению с газами) получим

$$G \approx A.$$

3. Поскольку уравнения, определяющие функции G и A, включают внутреннюю энергию, то ***по абсолютному значению*** энергия Гиббса и энергия Гельмгольца ***определены быть не могут***.

4. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца определяются значениями энтальпии и внутренней энергии с одной стороны, и энтропии – с другой, т. е. *энтальпийным* и *энтропийным факторами*. Энтальпийный фактор возрастает по мере агрегации частиц, т.е. отражает стремление частиц объединяться. Энтропийный же фактор характеризует противоположную тенденцию – стремление частиц к переходу от меньшего беспорядка к большему. В случае, когда энтальпийный и энтропийный факторы уравновешивают друг друга

$$\Delta H = T\Delta S,$$

выражает состояние равновесия.

5. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца являются ***термодинамическими потенциалами***, т. е. функциями убыль которых при постоянстве естественных переменных в условиях обратимости равна максимальной полезной работе.

6. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца являются ***характеристическими функциями***. Эти функции обладают двумя важными свойствами:

- характеристические функции обращаются в нуль при постоянстве относящихся к ним так называемых естественных переменных. Для энергии Гиббса естественными переменными являются p и T, для энергии Гельмгольца – V и T;
- через производные характеристических функций по естественным переменным можно в явной форме установить связь термодинамических свойств системы с основными термодинамическими параметрами.

Характеристической функцией называется термодинамическая функция, посредством которой или ее производных могут быть выражены в явном виде термодинамические свойства системы (p, V, T, S и др.).

Уравнения Гиббса-Гельмгольца.

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p, \qquad \Delta A = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V. \qquad (6.10)$$

Величины ΔG и ΔAимеют смысл максимальной работы химической реакции, когда она производится изотермически и обратимым путем, например, в электрохимическом элементе.

Величины ΔH и ΔU представляют собой тепловые эффекты химических реакций или физико-химических процессов, когда они осуществляются предельно необратимо.

Вторые слагаемые в правой части уравнений Гиббса-Гельмгольца имеют смысл теплоты обратимого процесса.

Например, известно, что любую химическую реакцию можно провести в электрохимическом элементе. Тогда максимальную работу этой химической реакции или, что то же самое, потенциал Гиббса этой реакции можно будет вычислить, измеряя разность потенциалов в этой ячейке:

$$\Delta G = -nFE,$$

где n – число электронов; F – число Фарадея; E – потенциал гальванической ячейки.

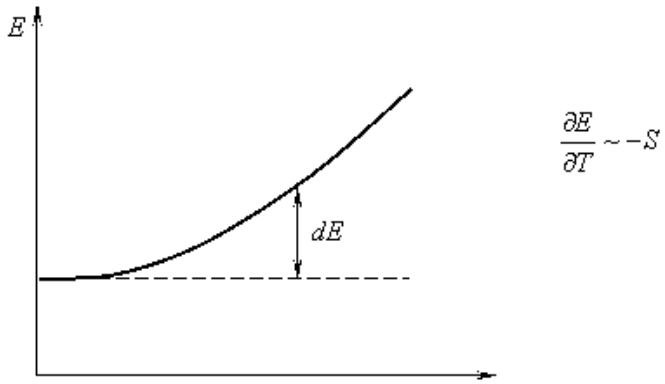


Рисунок 6.2 – Изменение потенциала гальванического элемента от температуры

Измеряя разность потенциалов при различных температурах, можно найти не только ΔG реакции, но и его составляющие согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца (рис. 6.2).

Если записать уравнения Гиббса-Гельмгольца для двух состояний системы, то после почленного вычитания получим уравнение Гиббса-Гельмгольца для химических реакций

$$\Delta G_{реакц} = G_2 - G_1, \qquad \left[\frac{\left(\Delta G_{реакц} / T\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H_{реакц}}{T^2}.$$

Здесь G_1 и G_2 – энергия Гиббса исходных веществ и продуктов реакции соответственно; $\Delta H_{реакц}$ – тепловой эффект реакции при постоянных давлении и температуре.

Связь между представленными термодинамическими функциями состояния легко запомнить с помощью схематичного рис. 4.6.

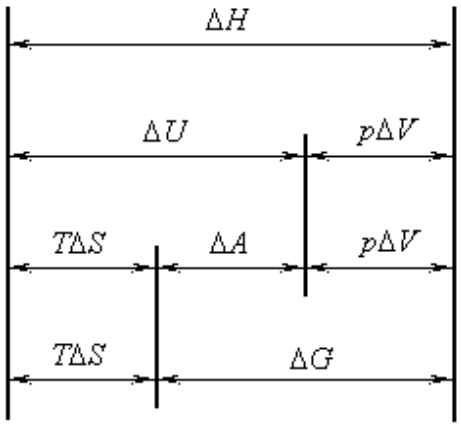


Рисунок 6.3 – Связь между термодинамическими функциями состояния

1) ***Фазовые переходы.***

Вещество подвергается фазовому превращению при $p = const$ и $T = const$, это означает, что согласно уравнению $dG = Vdp - SdT$ энергия Гиббса в этих превращениях не изменяется. Таким образом, в условиях равновесия энергии Гиббса сосуществующих фаз должны быть одинаковыми. Например, в случае равновесного парообразования:

$$\left(G_{p,T}\right)_l = \left(G_{p,T}\right)_g.$$

Пример 6.1. Вычислить значения ΔG и ΔA в процессе равновесного парообразования 1 моля водяного пара при p=0.15 атм, если при этом давлении $t_{кип}$=53.6 ^{0}C, $V_п$=10.209 м^3/кг и $V_ж$=1.0137 м^3/кг.

Решение. Из уравнения (5.21) оказывается, что

$$\Delta G = \int_1^2 dG = \int_1^2 \left(Vdp - SdT\right) = 0,$$

поскольку $p, T = const$ из условия задачи.

Из уравнения (6.3)

$$dA \le -SdT - pdV,$$

$$\Delta A = -\int_1^2 pdV = -2787 \text{ Дж/моль}.$$

2) ***Изотермическое сжатие газов***

Предположим, что при не очень высоких давлениях реальные газы подчиняются законам идеальных газов, для которых просто по уравнению (6.3) вычислить изменения ΔG и ΔA.

Пример 6.2. Вычислить ΔG и ΔA при сжатии 1 моля CO_2 от $p_1 = 0.05$ атм до $p_2 = 0.1$ атм 500 ^{0}C.

Решение. Из уравнения (6.4) находим

$$\Delta G = \Delta A = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 8.314 \cdot 773 \cdot \ln 2 = 4454 \text{ Дж/моль.}$$

3) ***Химические реакции.***

Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции равно разности сумм стандартных энергий Гиббса образования ΔG продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов ν_i, ν_j уравнения реакции.

$$\Delta G^0_{реакц,T} = \sum_j \left(\nu_j \Delta G^0_{f,T,j}\right)_{прод} - \sum_i \left(\nu_i \Delta G^0_{f,T,i}\right)_{исх}. \qquad (6.11)$$

Стандартную энергию Гиббса образования простого вещества принимают равной нулю.

Для определения $\Delta G^0_{реакц,T}$ химической реакции можно использовать и другие методы. Например, аналогично определению теплового эффекта реакции можно комбинировать уравнения химических реакций с известными значениями $\Delta G^0_{реакц,T}$ или вычислять изменение энергии Гиббса по формуле

$$\Delta G_{реакц} = \Delta H_{реакц} - T\Delta S_{реакц}. \qquad (6.12)$$

Пример 6.3. Вычислить величины ΔG и ΔA в процессе полиморфного превращения:

$$S_{ромб} \rightarrow S_{монокл}$$

при 25^0C, если при этой температуре и давлении 1 атм значения энтропии ромбической и моноклинной серы равны 31.38 Дж/(моль К) и 32.55 Дж/(моль К), а стандартные теплоты сгорания их равны, соответственно, -296813Дж/моль и -297148 Дж/моль. Какой вывод можно сделать об устойчивости модификаций серы?

Решение. Из уравнения (6.12) имеем:

$$\Delta G = \Delta_c H^0_{S(ромб)} - \Delta_c H^0_{S(монокл)} - 298(S_{S(ромб)} - S_{S(монокл)}) =$$

$$= -296813 + 297148 - 298(32.55 - 31.88) = 335 - 200 = 115 \text{Дж/моль}.$$

Учитывая, что при заданных условиях различием в плотностях обеих модификаций серы можно пренебречь, то будем считать, что объем серы в ходе реакции не изменился $\Delta V = 0$. Тогда получим:

$$\Delta G = \Delta A + p\Delta V \approx \Delta A.$$

Следовательно, $\Delta A = 115$ Дж/моль.

Поскольку $\Delta G = \Delta A > 0$, процесс пойдет самопроизвольно справа налево, т.е. при стандартных условиях (25 ^{0}C и 1 атм) более устойчивой модификацией будет ромбическая сера.

4) *Изобарный нагрев веществ*

Чтобы определить изменение энергии Гиббса при нагреве некоторого вещества, воспользуемся нижеприведенными уравнениями. В этом случае при давлении p = 1 атм найдем:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \qquad \Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT; \qquad \Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT;$$

$$\Delta G^0_{T_2} - \Delta G^0_{T_1} = \Delta H^0_{T_2} - \Delta H^0_{T_1} - \left(T_2 S^0_{T_2} - T_1 S^0_{T_1}\right) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT - (T_2 - T_1) S^0_{T_1} - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

В небольшом интервале температур, когда теплоемкости можно принять постоянными, последнее уравнение упростится до вида

$$\Delta G^0_{T_2} - \Delta G^0_{T_1} = \left(C_p - S^0_{T_1}\right)(T_2 - T_1) - T_2 C_p \ln\frac{T_2}{T_1}. \qquad (6.13)$$

Пример 6.4. Вычислить величины ΔG при изобарном нагреве 1 моля NH_3 от 300 до 400 К при давлении 1 атм, если для него стандартная энтропия $S^0_{298} = 192{,}5$ Дж/(моль К) , а средняя теплоемкость в этом интервале температур C_p=35,65 Дж/(моль К).

Решение. В соответствии с уравнением (6.13):

$$\Delta G^0 = \left(C_p - S^0_{298}\right)(400 - 300) - 400 C_p \ln\left(\frac{400}{300}\right) = (35.65 - 192.5)(400 - 300) -$$

$$- 400 \cdot 35.65 \ln\left(\frac{400}{300}\right) = -17.47 \text{ Дж/(моль К)}$$

5) *Смешивание идеальных газов.*

Допустим, что в двух сосудах, разделенных перегородкой, при одинаковой температуре содержатся n_1 и n_2 молей двух идеальных газов, имеющих одинаковое давление P. После смешивания общее давление газов останется неизменным, но их парциальные давления станут равными P_1 и P_2.

Для газовой смеси получим уравнение

$$\Delta G_{cm} = X_1 RT \ln X_1 + X_2 RT \ln X_2, \qquad (6.14)$$

показывающее, как изменяется энергия Гиббса при смешивании двух идеальных газов в расчете на один моль смеси.

Поскольку мольная доля компонента в смеси всегда меньше единицы, то при смешивании газов энергия Гиббса уменьшается, следовательно, процесс смешения идеальных газов протекает самопроизвольно.

Задачи для решения на практическом занятии и оценки уровня сформированности компетенций

1. Определить изменение изобарного потенциала реакции горения метана по величинам ΔG_f^0 реагентов $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O(г)$ при $25°C$ и стандартном давлении. Результат выразить в $кДж/моль$.

2. Определить изменение изобарного потенциала в реакции

$CH_4 + 2CO = 3C(графит) + 2H_2O(г)$

при $25°C$ и стандартном давлении по величинам ΔG_f^0 веществ, участвующих в реакции. Результат выразить в $кДж/моль$.

3. Определить изменение изобарного потенциала в реакции

$C_2H_2 + 2H_2O(ж) = CH_3COOH(ж) + H_2$

при $25°C$ и стандартном давлении по величинам ΔG_f^0 веществ, участвующих в реакции. Результат выразить в $кДж/моль$.

4. Определить изменение изобарного потенциала реакции разложения бутана на пропен и метан по схеме: $C_4H_{10} = C_3H_6 + CH_4$

при $25°C$ и стандартном давлении по величинам ΔG_f^0 веществ, участвующих в реакции. Результат выразить в $кДж/моль$.

5. Определить изменение изобарного потенциала в реакции

$ZnO + CO = Zn + CO_2$

при $25°C$ и стандартном давлении по величинам ΔG_f^0 веществ, участвующих в реакции. Результат выразить в $кДж/моль$.

6. Определить изменение изобарного потенциала в реакции

$Fe_2O_3(тв) + 3H_2 = 2Fe(тв) + 3H_2O(г)$

при $25°C$ и стандартном давлении по величинам ΔG_f^0 веществ, участвующих в реакции. Результат выразить в $кДж/моль$.

7. Определить изменение изобарного потенциала в реакции

$CaCO_3 = CaO + CO_2$

(кальцит)

при $25°C$ и стандартном давлении по величинам ΔG_f^0 веществ, участвующих в реакции. Результат выразить в $кДж/моль$.

8. Определить изменение изобарного потенциала в реакции

$4NH_3(г)+3O_2(г)=2N_2(г)+6H_2O(ж)$

при $25°C$ и стандартном давлении по величинам ΔG_f^0 веществ, участвующих в реакции. Результат выразить в $кДж/моль$.

9. Определить изменение изобарного потенциала в реакции

$SO_2(г)+2H_2S(г)=3S(ромбическая)+2H_2O(ж)$

при $25°C$ и стандартном давлении по величинам ΔG_f^0 веществ, участвующих в реакции. Результат выразить в $кДж/моль$.

10. Определите стандартное изменение термодинамического потенциала ΔG при $298K$ для реакции:

$ZnO+CO=Zn+CO_2 \qquad \Delta H^0_{298,реакции}=65{,}3кДж/моль$

Величины S^0_{298} найдите по справочнику. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 2-го знака после запятой.

11. Определите стандартное изменение термодинамического потенциала ΔG при $298K$ для реакции:

$C_2H_6(г)+H_2(г)=2CH_4(г) \qquad \Delta H^0_{298,реакции}=-64{,}94кДж/моль$

Величины S^0_{298} найдите по справочнику. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 2-го знака после запятой.

12. Определите стандартное изменение термодинамического потенциала ΔG при $298K$ для реакции:

$C_2H_2+2H_2O(ж)=CH_3COOH(ж)+H_2 \qquad \Delta H^0_{298,реакции}=-139{,}57кДж/моль$

Величины S^0_{298} найдите по справочнику. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 2-го знака после запятой.

13. Определите стандартное изменение термодинамического потенциала ΔG при $298K$ для реакции:

$Fe_2O_3(тв)+3H_2=2Fe(тв)+3H_2O(г)$ $\Delta H^0_{298,реакции}=98{,}74кДж/моль$

Величины S^0_{298} найдите по справочнику. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 2-го знака после запятой.

14. Определите стандартное изменение термодинамического потенциала ΔG при $298K$ для реакции:

$CaaC_3=Caa+CO_2$ $\Delta H^0_{298,реакции}=178{,}3кДж/моль$

(кальцит)

Величины S^0_{298} найдите по справочнику. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 2-го знака после запятой.

15. Определите стандартное изменение термодинамического потенциала ΔG при $298K$ для реакции:

$CO(г)+H_2O(г)=CO_2(г)+H_2(г)$ $\Delta H^0_{298,реакции}=-41{,}16кДж/моль$

Величины S^0_{298} найдите по справочнику. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 2-го знака после запятой.

16. Определите стандартное изменение термодинамического потенциала ΔG при $298K$ для реакции:

$NO+{}^1\!/_2\,O_2=NO_2$ $\Delta H^0_{298,реакции}=-57{,}1кДж/моль$

Величины S^0_{298} найдите по справочнику. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 2-го знака после запятой.

17. Определите стандартное изменение термодинамического потенциала ΔG при $298K$ для реакции:

$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$ $\Delta H^0_{298,реакции} = -285{,}16 кДж / моль$

Величины S^0_{298} найдите по справочнику. Результат выразить в $кДж / моль$ и округлить до 2-го знака после запятой.

18. Определите стандартное изменение термодинамического потенциала ΔG при $298K$ для реакции:

$S(ромбическая) + \frac{3}{2} O_2 = SO_3$ $\Delta H^0_{298,реакции} = -395{,}72 кДж / моль$

Величины S^0_{298} найдите по справочнику. Результат выразить в $кДж / моль$ и округлить до 2-го знака после запятой.

19. Вычислить ΔG при сжатии 1 моля CO_2 от давления P_1 = 0,05 атм. до давления P_2 = 0,1 атм. при $500°C$. Результат выразить в $Дж/моль$ и округлить до целого числа.

20. Вычислить ΔG при сжатии $66 г$ CO_2 от давления $P_1 = 0{,}01 атм$ до давления $P_2 = 0{,}1 атм$ при $400°C$. Результат выразить в $Дж$ и округлить до целого числа.

21. Вычислить ΔG при расширении $80 г$ кислорода от давления $P_1 = 2 атм$ до давления $P_2 = 1{,}6 атм$ при температуре $600°C$. Результат выразить в $Дж$ и округлить до целого числа.

22. Вычислить ΔG при расширении водорода от давления $P_1 = 1{,}5 атм$ до давления $P_2 = 1 атм$ при температуре $0°C$, если конечный объем водорода составил $11{,}2 л$. Результат выразить в $Дж$ и округлить до целого числа.

23. Рассчитать изменение энергии Гиббса в реакции $CO + 1/2 O_2 = CO_2$ при температуре $298 K$ и парциальных давлениях $3 атм$, если ΔG^0_{298} реакции при стандартном давлении равно $(-260) кДж/моль$. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 1-го знака после запятой.

24. Рассчитать изменение энергии Гиббса в реакции

$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O(ж)$

при температуре $298\,K$ и парциальных давлениях $2\,атм$, если ΔG^0_{298} реакции при стандартном давлении равно $(-800{,}8)\,кДж/моль$. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 1-го знака после запятой.

25. Вычислить стандартное изменение потенциала Гельмгольца при $298\,K$ для реакции:

$ZnO + CO = Zn + CO_2$

если $\Delta H^0_{298,\ р-ции} = 65{,}3\,кДж/моль$, а $\Delta S^0_{298,\ р-ции} = 14{,}1\,Дж/(K \cdot моль)$. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до 1-го знака после запятой.

26. Вычислить стандартное изменение потенциала Гельмгольца при $298\,K$ для реакции:

$CaCO_3(тв) = CaO(тв) + CO_2(г)$

если $\Delta H^0_{298,\ р-ции} = 178{,}3\,кДж/моль$, а $\Delta S^0_{298,\ р-ции} = 160{,}6\,Дж/(K \cdot моль)$. Результат выразить в $кДж/моль$ и округлить до целого числа.

27. Выразите внутреннюю энергию как функцию переменных *G*, *T*, *p*.

Используя основное уравнение термодинамики, найдите зависимость внутренней энергии от объема при постоянной температуре: а) для произвольной системы; б) для идеального газа.

28. Известно, что внутренняя энергия некоторого вещества не зависит от его объема. Как зависит давление вещества от температуры?

29. Выразите производные $\left(\frac{\partial P}{\partial G}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial P}{\partial G}\right)_T$ через другие термодинамические параметры и функции.

30. Напишите выражение для бесконечно малого изменения энтропии как функции внутренней энергии и объема. Найдите частные производные энтропии по этим переменным и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

31. Для некоторого вещества известно уравнение состояния $p(V, T)$. Как изменяется теплоемкость C_v с изменением объема? Решите задачу: а) в общем виде; б) для какого-либо конкретного уравнения состояния (кроме идеального газа).

32. Докажите тождество: $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$.

33. Энергия Гельмгольца одного моля некоторого вещества записывается следующим образом:

$F = a + T(b - c - b \ln T - d \ln V)$,

где a, b, c, d - константы. Найдите давление, энтропию и теплоемкость C_V этого тела. Дайте физическую интерпретацию константам a, b, d.

34. Нарисуйте график зависимости энергии Гиббса индивидуального вещества от температуры в интервале от 0 до $T > T_{кип}$.

35. Для некоторой системы известна энергия Гиббса:

$$G(T,p) = aT(1-\ln T) + RT \ln p - TS_0 + U_0,$$

где a, R, S_0, U_0 - постоянные. Найдите уравнение состояния $p(V,T)$ и зависимость $U(V,T)$ для этой системы.

36. Зависимость мольной энергии Гельмгольца некоторой системы от температуры и объема имеет вид:

$$F = -cT\ln T + dT - \frac{a}{V} - RT\ln(V-b) + F_0,$$

где a, b, c, d - константы. Выведите уравнение состояния $p(V,T)$ для этой системы. Найдите зависимость внутренней энергии от объема и температуры $U(V,T)$. Каков физический смысл постоянных a, b, c?

37. Найдите зависимость мольной внутренней энергии от объема для термодинамической системы, которая описывается уравнением состояния (для одного моля)

$$p = \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{B(T)}{V}\right),$$

где $B(T)$ - известная функция температуры.

38. Для некоторого вещества зависимость теплоемкости от температуры имеет вид: $C_V = aT^3$ при температуре 0 - 10 К. Найдите зависимость энергии Гельмгольца, энтропии и внутренней энергии от температуры в этом диапазоне.

39. Для некоторого вещества зависимость внутренней энергии от температуры имеет вид: $U = aT4 + U_0$ при температуре 0 - 10 К. Найдите зависимость энергии Гельмгольца, энтропии и теплоемкости C_V от температуры в этом диапазоне.

40. Выведите соотношение между теплоемкостями:

$$C_p - C_V = -T\left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V\right].$$

41. Исходя из тождества $C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T$, докажите тождество:

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

42. Один моль газа Ван-дер-Ваальса изотермически расширяется от объема V_1 до объема V_2 при температуре T. Найдите ΔU, ΔH, ΔS, ΔF и ΔG для этого процесса.

43. Вычислите изменение H, U, F, G, S при одновременном охлаждении от 2000 К до 200 К и расширении от 0.5 м^3 до 1.35 м^3 0.7 молей азота ($C_V = 5/2\ R$). Энтропия газа в исходном состоянии равна 150 Дж/(моль· К), газ можно считать идеальным.

44. Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии от 1 атм до 3 атм при 298 К: а) одного моля жидкой воды; б) одного моля водяного пара (идеальный газ).

45. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 95 °С и 1 атм равно 546 Дж/моль. Рассчитайте энтропию паров воды при 100 °С, если энтропия жидкой воды равна 87.0 Дж/(моль· К). При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при 95 °С?

46. Давление над одним молем твердой меди при температуре 25°С увеличили от 1 до 1000 атм. Найти ΔU, ΔH, ΔS, ΔF. Медь считать несжимаемой, плотность 8.96 г/см^3, изобарический коэффициент теплового расширения $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 5.01 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$.

47. Вычислите стандартную энергию Гиббса образования ($\Delta_f G^0_{298}$) жидкой и газообразной воды, если известны следующие данные: $\Delta_f H^0_{298}$ ($H_2O_{(г)}$) = -241.8 кДж/моль, $\Delta_f H^0_{298}$($H_2O_{(ж)}$) = -285.6 кДж/моль, S^0_{298}(H_2) = 130.6 Дж/(моль· К), S^0_{298} (O_2) = 205.0 Дж/(моль· К), S^0_{298}($H_2O_{(г)}$) = 188.5 Дж/(моль· К), S^0_{298}($H_2O_{(ж)}$) = 69.8 Дж/(моль· К).

48. Рассчитайте ΔG^o при 25 °С для химической реакции:

$4HCl_{(г)} + O_{2(г)} = 2Cl_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$.

Стандартные значения энтальпии образования и абсолютной энтропии при 25 °С равны: $\Delta_f H^o$(HCl) = -22.1 ккал/моль, $\Delta_f H^o$($H_2O_{(ж)}$) = -68.3 ккал/моль; S^o(HCl) = 44.6 кал/(моль· К), S^o(O_2) = 49.0 кал/(моль· К), S^o(Cl_2) = 53.3 кал/(моль· К), S^o($H_2O_{(ж)}$) = 16.7 кал/(моль· К).

49. Рассчитайте ΔG^o при 25 °С для химической реакции:

$CO_{2(г)} + 4H_{2(г)} = CH_{4(г)} + 2H_2O_{(ж)}$.

Стандартные значения энтальпии образования и абсолютной энтропии при 25 °С равны: $\Delta_f H^o$(CO_2) = -94.1 ккал/моль, $\Delta_f H^o$(CH_4) = -17.9 ккал/моль, $\Delta_f H^o$($H_2O_{(ж)}$) = -68.3 ккал/моль; S^o(CO_2) = 51.1 кал/(моль· К), S^o(H_2) = 31.2 кал/(моль· К), S^o(CH_4) = 44.5 кал/(моль· К), S^o($H_2O_{(ж)}$) = 16.7 кал/(моль· К).

50. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца ΔG^o и ΔF^o при 300 °С для химической реакции:

$CO_{(г)} + 3H_{2(г)} = CH_{4(г)} + H_2O_{(г)}$.

Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре? Теплоемкости веществ считать постоянными.

51. Найдите энергию Гиббса образования NH_3 при температурах 298 и 400 K, если известны следующие данные: $\Delta_f H^0_{298}(NH_3)$ = -46.2 кДж/моль,

Вещество	N_2	H_2	NH_3
$C_{p,298,}$ Дж/(моль·К)	29.1	28.8	35.7
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	191.5	130.6	192.5

Считать, что теплоемкости в указанном интервале температур постоянны.

52. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца ΔG^o и ΔF^o при 60 ^oC для химической реакции:

$CH_3COOH(ж) + 2H_2(г) = C_2H_5OH(ж) + H_2O(ж)$.

Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре? Теплоемкости веществ считать постоянными.

53. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца ΔG^o и ΔF^o при 700 ^oC для химической реакции:

$CaCO_{3(тв)} = CaO_{(тв)} + CO_{2(г)}$.

Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре? Теплоемкости веществ считать постоянными.

Рекомендованная литература

1. Кудряшева, Н. С. Физическая химия: [базовый курс]: учебник для бакалавров / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева ; Сиб. федер. ун-т. – Москва: Юрайт, 2012. – 340 с.
2. Умрихин, В. А. Физическая химия: учеб. пособие / В. А. Умрихин; Рос. гос. геологоразв. ун-т им. С.Орджоникидзе. – М. : КДУ, 2009. – 232 с.
3. Физическая химия. В 2 кн.: Учеб. Для вузов / К.С.Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н.Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова. 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.

Практическое занятие 7. Фазовые равновесия (диаграммы кипения, диаграммы плавкости)

Цель: формирование компетенций через освоение знаний основных терминов и определений темы, освоение методик построения и анализа фазовых диаграмм разных типов.

Знать: терминологию и основные законы, виды диаграмм, условия термодинамического равновесия в гетерогенных системах.

Уметь: строить и анализировать фазовые диаграммы разных типов, применяя фундаментальные законы естественнонаучных дисциплин; рационально распределять время, отведенное на решение конкретных задач.

Практическое занятие формирует следующие компетенции и/или их части: для направления подготовки 04.03.01 – Химия ОК-8 (способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций), ОПК-4 (Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач), ОПК-6 (Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе).

Теоретический материал

Знания и умения, приобретенные при изучении данной темы, необходимы при выборе материалов для создания объектов и систем микро- и наноэлектроники, а также при создании композиционных материалов.

7.1. Основные понятия и определения

Вещества, образующие термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях: газообразном, жидком, твердом.

Гомогенная система – термодинамическая система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих различающиеся либо по физическому строению, либо по химическим свойствам части системы.

Пример*:* смесь газов, ненасыщенный раствор соли в воде, смесь кристаллов чистого вещества, сплав серебра и золота.

Гетерогенная система – термодинамическая система, состоящая из различных по физическим или химическим свойствам частей, отделенных друг от друга поверхностями раздела.

Пример: смесь двух кристаллических веществ, насыщенный раствор соли в воде с избытком твердой соли, смесь нескольких жидкостей, ограниченно растворимых друг в друге, вода и водяной пар, сплав свинца и олова, состоящий из отдельных кристаллов Pb и Sn.

Любая гетерогенная система состоит из нескольких *фаз*. По числу фаз системы делятся на однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные.

Фаза – часть системы, обладающая явно выраженной поверхностью раздела и одинаковыми физическими, химическими и термодинамическими свойствами. (Или **фаза** – это гомогенная часть гетерогенной системы, имеющая границу раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачкообразно).

Пример: Насыщенный раствор сахара в воде – это гетерогенная система, двухфазная (1 – жидкая фаза – раствор, 2 – твердая фаза – кристаллы).

Диаграмма состояния – это диаграмма зависимости равновесного свойства от состава системы.

Число независимых компонентов системы равно числу индивидуальных веществ, входящих в его состав, за вычетом числа уравнений, связывающих эти вещества.

В гетерогенных системах бывает сложно рассчитать число независимых компонентов. Для решения этой задачи можно использовать *правило Бродского*:

Пример: т/д система состоит из трех веществ.

$CaO_{(тв)}$ $CO_{2(г)}$ $CaCO_{3(тв)}$

Чему равно число независимых компонентов данной системы

$CaO_{(тв)} + CO_{2(г)} \rightarrow CaCO_{3(тв)}$

1) если исходные вещества взяты не в стехиометрическом соотношении, то всего компонентов 1 моль $CaO_{(тв)}$ + 2 моль $CO_{2(г)}$ = 3 моль,

уравнений связывающих эти компоненты – 1.

Следовательно, число независимых компонентов 3–1=2.

2) если исходные вещества взяты в стехиометрическом соотношении, то всего компонентов 1 моль $CaO_{(тв)}$ + 1 моль $CO_{2(г)}$ = 2 (эквимолярная смесь), уравнений связывающих эти компоненты – 1.

Следовательно, число независимых компонентов 2–1=1.

Число термодинамических степеней свободы – это число независимых параметров состояния системы. Оно показывает число параметров ее состояния, которое можно изменять произвольно без изменения числа и природы фаз.

7.2. Условия термодинамического равновесия в гетерогенной системе Правило фаз Гиббса

Пусть есть система, состоящая из *K* независимых компонентов и *m* фаз. Условимся индексировать номера компонентов арабскими цифрами внизу и номера фаз вверху соответствующих букв.

Пример: через n_i^j обозначим число молей *i*–того компонента в *j*–той фазе.

При *p,T=const* равновесие в такой системе наступит при минимальном значении энергии Гиббса *dG=0.*

Энергия Гиббса будет складываться из значений этой энергии для фаз системы. Тогда

$$dG^{(1)} + dG^{(2)} + ... + dG^{(m)} = 0, \qquad (7.1)$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i. \qquad (7.2)$$

С учетом (7.2) уравнение (7.1) перепишем в следующем виде:

$$\mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_2^{(1)} dn_2^{(1)} + ... + \mu_k^{(1)} dn_k^{(1)} + \mu_1^{(2)} dn_1^{(2)} + \mu_2^{(2)} dn_2^{(2)} + ... + \mu_k^{(2)} dn_k^{(2)} + \qquad (7.3)$$
$$... + \mu_1^{(m)} dn_1^{(m)} + \mu_2^{(m)} dn_2^{(m)} + ... + \mu_k^{(m)} dn_k^{(m)} = 0$$

Предположим теперь, что без нарушения равновесия из I–ой фазы во II–ую перешло бесконечно малое количество 1–го компонента, а числа молей этого компонента во всех других фазах и числа молей всех компонентов в остальных фазах (от 3 до *K*) постоянны.

Тогда условие (7.3) перепишется в виде

$$\mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_1^{(2)} dn_1^{(2)} = 0.$$

В соответствии с законом сохранения массы $dn_1^{(2)} = -dn_1^{(1)}$.

Тогда $(\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}) dn_1^{(1)} = 0$, но согласно условию второй множитель не равен 0 ($dn_1^{(1)} \neq 0$). Следовательно, $\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)} = 0$ и тогда:

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}.$$

В отношении других компонентов во всех независимых парах фаз получим, что химический потенциал одинаков во всех фазах.

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = ... = \mu_1^{(m)} \qquad (7.4)$$
$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = ... = \mu_2^{(m)} \quad .$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots..$$
$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \mu_k^{(3)} = ... = \mu_k^{(m)}$$

Эти соотношения выражают условие термодинамического равновесия в гетерогенной системе и получили название теоремы равновесия Гиббса.

Теорема равновесия Гиббса: Условием термодинамического равновесия в гетерогенной системе является равенство химических потенциалов каждого из компонентов во всех фазах данной системы при постоянных p, T или V, T.

Правило фаз Гиббса

Это правило позволяет рассчитать число термодинамических степеней свободы для гетерогенных систем на основе данных о числе независимых компонентов, числе фаз и числе внешних параметров.

Правило фаз Гиббса – число термодинамических степеней свободы равно числу независимых компонентов плюс число внешних параметров (в данном случае оно равно 2) за вычетом числа фаз.

$$C = K - Ф + 2$$

7.3. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах

7.3.1 Диаграмма состояния воды

Правило фаз широко применяется для анализа гетерогенных систем.

Пример: применим правило фаз Гиббса к анализу диаграммы состояния однокомпонентной системы, в частности, воды. Известно, что вода в области обычных давлений и температур может существовать в твердом (лед), жидком (вода) и парообразном (водяной пар) состояниях. Запишем правило фаз Гиббса применительно к однокомпонентной системе:

$$C = K - Ф + 2$$

$K=1$, следовательно, $C=3-Ф$.

1) Если вода находится в однофазном состоянии ($Ф=1$), то число степеней свободы $C=3-1=2$ – система дивариантна.

На диаграмме состояния жидкой, твердой и парообразной воде отвечают три площади, в пределах каждой из которых можно произвольно менять и давление и температуру, без изменения числа и природы фаз.

2) Если вода находится в двухфазном состоянии ($Ф=2$), то число степеней свободы $C=3-2=1$ – система моновариантна.

На диаграмме это кривая линия. Поскольку для воды двухфазных равновесий три, то на диаграмме будет три линии (*oa, ob, oc*). Произвольно

можно менять только один параметр состояния (p или T), а второй изменяется зависимо.

3) Если вода находится в трехфазном состоянии (*Ф=3*), то число степеней свободы *С=3–3=0* – система нонвариантна.

Такому состоянию отвечает на диаграмме точка.

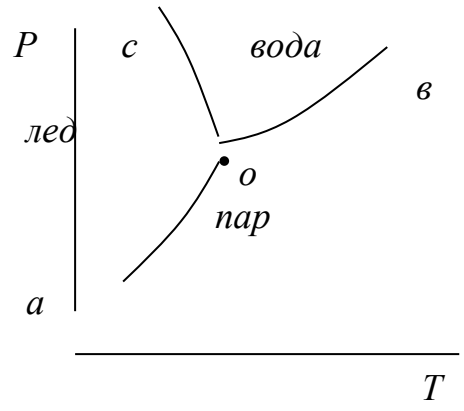


Рисунок 7.1 – Диаграмма состояния воды: оа – возгонка льда, ов – испарение жидкой воды, ос – плавление льда

Вывод: Диаграмма состояния воды включает в себя два различных поля, разделенных кривыми линиями, которые пересекаются в одной точке – тройной точке, которой соответствует определенное значение давления и температуры.

7.3.2. Уравнение состояния однокомпонентной двухфазной системы (уравнение Клаузиуса– Клапейрона)

Тогда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T(V_m^{//} - V_m^{/})}. \qquad (7.5)$$

Это уравнение Клаузиуса–Клапейрона – уравнение состояния однокомпонентной системы.

Оно позволяет рассчитать $\frac{dp}{dT}$, которое показывает, на сколько надо изменить давление системы для изменения температуры фазового превращения на один градус.

Если применить данное уравнение к процессам плавления веществ, то на основе справочных данных можно рассчитать величину $\frac{dp}{dT}$. Эти данные показывают, насколько устойчива температура фазового превращения.

Применим теперь это уравнение к процессам возгонки и испарения. Поскольку мольный объем пара значительно больше V_m жидкости или твердого тела

$$V_m^n >> V_m^{ж}, \qquad \text{то} \qquad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{TV_m^n}.$$

Если паровая фаза идеальна, то $V_n = \frac{RT}{p}$, тогда

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \tag{7.6}$$

Это уравнение Клаузиуса–Клапейрона для процессов возгонки испарения.

$$d\ln p = \frac{\Delta H}{RT^2}dT. \tag{7.7}$$

Проинтегрируем его в узком интервале температур, считая ΔH постоянной величиной (ΔH – теплота возгонки или испарения, зависит от температуры).

Получим

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}. \tag{7.8}$$

С помощью данного уравнения можно:

1) рассчитывать давление насыщенного пара p_2 при любой температуре T_2, если известно давление p_1 при какой-либо одной температуре T_1, а также известна мольная теплота парообразования.

2) рассчитывать температуру кипения жидкости T_2 при любом давлении p_2, если известна температура кипения вещества T_1 при каком-либо давлении p_1, а также известна мольная теплота парообразования ΔH.

3) рассчитывать среднюю теплоту испарения или возгонки ΔH, если известно давление насыщенного пара p по крайней мере при двух значениях температуры.

Проинтегрируем (7.9) в неопределенных пределах, учитывая зависимость ΔH от температуры. В соответствии с уравнением Кирхгоффа:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta c_p dT .$$

Получим:

$$d \ln p = \frac{\Delta H_0 + \int_0^T \Delta c_p dT}{RT^2} dT,$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{\int_0^T \Delta c_p dT}{T^2} dT + i, \qquad (7.9)$$

где i – химическая постоянная, которая является одной из важнейших характеристик вещества и является табличным значением.

Проинтегрируем (7.9) в неопределенных пределах, пренебрегая зависимостью ΔH от температуры.

Получим:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + c, \qquad (7.10)$$

где c – константа интегрирования.

Для случая испарения различных жидкостей при постоянном давлении.

$$\frac{\Delta H}{T} = \Delta S_{исп.} = Rc - R \ln p = K . \qquad (7.11)$$

где K – константа Трутона, имеет размерность энтропии.

При $p=const$ правая часть уравнения – постоянная величина.

Правило Трутона – мольная энтропия испарения различных жидкостей при $p=const$ есть величина постоянная.

Жидкости, которые подчиняются правилу Трутона, называются нормальными. Константа Трутона для таких жидкостей равна 88 – 92 *Дж/моль·град*.

Жидкости, молекулы которых склонны к образованию водородных связей (вода, спирт, амины и т. д.) обнаруживают отклонение от правила Трутона. Это аномальные жидкости. Для них $\Delta S > K$.

7.4. Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах

7.4.1. Физико–химический анализ. Термический анализ

В основе **физико–химического анализа** лежит изучение функциональной зависимости между физическими свойствами химической равновесной системы и факторами, определяющими ее равновесие (свойства – тепловые, электрические, механические, оптические и др.).

Термический анализ – один из наиболее распространенных видов физико–химического анализа, который представляет собой совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз.

Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных систем:

1) диаграммы с эвтектикой;

2) диаграммы с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями;

3) диаграммы с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах.

7.4.2. Системы с эвтектикой (первый тип фазовых диаграмм)

Такой тип фазовых диаграмм дают бинарные сплавы с полной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной нерастворимостью их в твердом состоянии.

Эвтектическая точка – показывает температуру и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с кристаллами веществ А и В.

Эвтектика – сплав, состав которого отвечает точке *E* на диаграммах плавкости и кристаллизуется при постоянной и самой низкой для данной системы температуре. (Другими словами, эвтектика – это смесь кристаллов веществ А и В, которая одновременно выпадает при температуре T_E (эвтектическая температура)).

Фигуративная точка – любая точка на диаграмме, характеризующая температуру и состав системы в целом.

Путь кристаллизации – линия, показывающая изменение состава жидкой фазы от начала процесса охлаждения расплава до ее исчезновения.

7.4.3. Системы с неограниченной растворимостью

Твердые растворы – это однородные системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов.

Различают *твердые растворы* следующих типов:



внедрения	*вычитания*	*замещения*
(ограниченная растворимость)		(неограниченная растворимость)

В **растворах внедрения** частицы (атомы, молекулы, ионы) одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента (например, при растворении в металлах неметаллов – бора, углерода, водорода, азота).

В **растворах замещения** частица (атомы или ионы) одного компонента замещают в узлах кристаллической решетки частицы другого компонента.

Изоморфизм – свойство атомов или ионов химических соединений замещать друг друга в кристаллической решетке (например, NaCl и KCl).

Бертоллиды – это твердые фазы переменного состава, которые характеризуются максимумом (или минимумом) на линиях ликвидуса и солидуса, не отвечающим определенному химическому соединению со стехиометрическим отношением компонентов.

Дальтониды – это твердые фазы, на диаграммах состояния которых присутствует сингулярная точка (дальтоновская точка), отвечающая определенному химическому соединению.

7.4.4. Системы с эвтектикой и перитектикой и с образованием твердых растворов (третий тип фазовых диаграмм)

Такой тип фазовых диаграмм дают бинарные сплавы с полной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной их растворимостью в твердом состоянии. Возможны два случая:

1) нонвариантная точка лежит ниже температур плавления обоих компонентов (диаграмма с эвтектикой);

2) нонвариантная точка лежит между температурами плавления компонентов (диаграмма с перитектикой).

Более сложным является случай (*b)*. Рассмотрим охлаждение сплава, отмеченного на диаграмме точкой *M*.

Кристаллы α, выделившиеся на первом участке, называют *первичными*, а на шестом участке – *вторичными*.

Конгруэнтно плавящиеся – соединения, плавящиеся без разложения, т. е. если состав жидкости совпадает с составом твердого химического соединения, из которого жидкость образовалась.

Инконгруэнтно плавящиеся – соединения, плавящиеся с разложением, т. е. если состав жидкости не совпадает с составом твердого химического соединения, из которого жидкость образовалась.

7.5. Применение правила фаз Гиббса к трехкомпонентным системам

Для трехкомпонентной системы, на равновесие которой оказывает влияние только давление и температура, правило фаз Гиббса выражается уравнением

$$C = 3 + 2 - Ф = 5 - Ф. \qquad (7.12)$$

При выбранных параметрах состояния системы (p, T, X_1, X_2) полная диаграмма состояния должна быть четырехмерной. В связи с этим состояние трехкомпонентной системы и равновесие фаз в ней рассматривают при $p=const$ и строят трехмерную пространственную диаграмму состояния в виде прямой трехгранной призмы, основанием которой служит равносторонний треугольник состава, а по высоте откладывается температура. При $p=const$

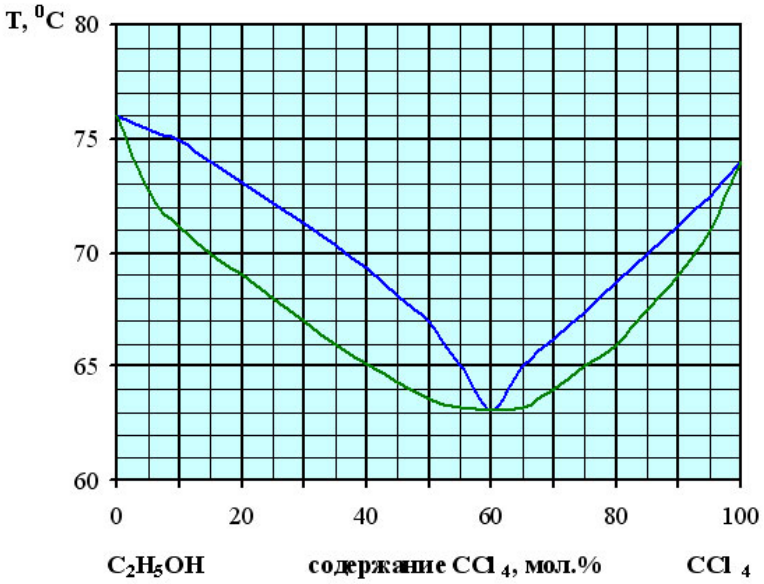
$$C_{усл} = 4 - Ф. \qquad (7.13)$$

Изучение равновесий в трехкомпонентной системе еще долее упрощается при постоянных давлении и температуре. В этом случае можно использовать плоскую диаграмму состояния, являющуюся сечением трехгранной призмы, параллельным основанию (диаграмма состава). При $p=const$ и $T=const$

$$C_{усл} = 3 - Ф. \qquad (7.14)$$

Задачи для решения на практическом занятии и оценки уровня сформированности компетенций

Диаграмма 1.



1. Указать состав первых капель конденсата, образующегося при охлаждении пара, полученного при нагревании жидкости, содержащей 20% CCl_4. Результат выразить в $мол.\%\ CCl_4$ и округлить до целого числа.

2. Жидкость неизвестного состава начинает кипеть при $70°C$. Определить ее состав, если при добавлении к ней нескольких *мл* спирта температура начала кипения понизилась до $67°C$. Результат выразить в $мол.\%\ CCl_4$ и округлить до целого числа.

3. При какой температуре начинает кипеть жидкость, содержащая $75\ мол.\%$ C_2H_5OH? Результат выразить в $°C$ и округлить до целого числа.

4. Укажите состав первых пузырьков пара, образующихся при кипении жидкости, содержащей $75\ мол.\%\ C_2H_5OH$. Результат выразить в $мол.\%\ CCl_4$ и округлить до целого числа.

5. Укажите состав азеотропной точки. Результат выразить в $мол.\%\ CCl_4$ и округлить до целого числа.

6. Укажите состав азеотропной точки. Результат выразить в $мол.\%\ C_2H_5OH$ и округлить до целого числа.

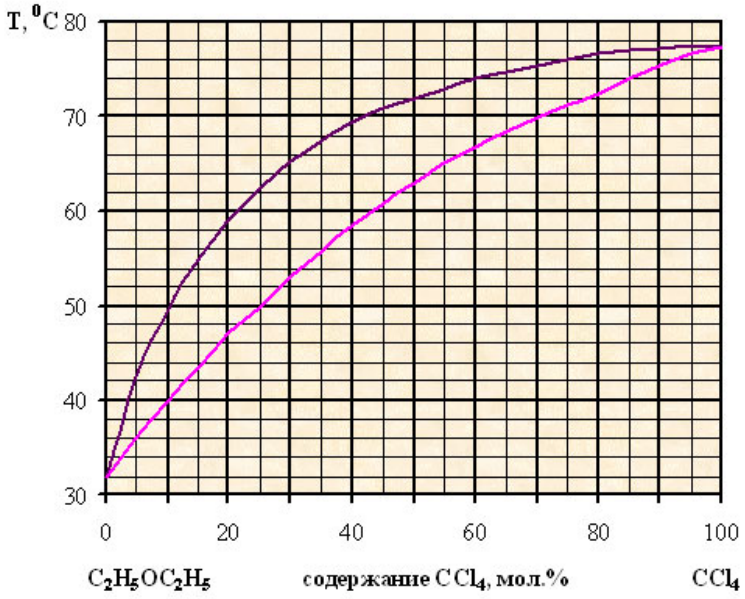
7. Укажите число компонентов, фаз и термодинамических степеней свободы для системы, содержащей $30\ мол.\%\ C_2H_5OH$ при $65°C$.

8. Какой состав будет иметь дистиллят после ректификации смеси, содержащей $40\,мол.\%\ CCl_4$. Результат выразить в $мол.\%\ CCl_4$ и округлить до целого числа.

9. Укажите число компонентов, фаз и термодинамических степеней свободы для системы, содержащей $40\,мол.\%\ C_2H_5OH$ при $63{,}1°C$ (точка минимума).

10. Определить массу пара и жидкости, если система, содержащая $35\,мол.\%\ CCl_4$, нагрета до температуры $67°C$. Общий вес системы $4\,кг$. Результат выразить в $кг$ и округлить до целого значения.

Диаграмма 2.



1. При какой температуре начинается кипение системы, содержащей $70\,мол.\%\ CCl_4$? Результат выразить в $°C$ и округлить до целого числа.

2. Укажите состав первых пузырьков пара, образующихся при кипении жидкости, содержащей $65\,мол.\%\ C_2H_5OC_2H_5$. Результат выразить в $мол.\%\ CCl_4$ и округлить до целого числа.

3. Определите число термодинамических степеней свободы системы, содержащей $40\,мол.\%\ CCl_4$ при $65°C$? Каков состав паров, находящихся в равновесии с жидкостью в данных условиях? Результат выразить в $мол.\%\ CCl_4$ и округлить до целого числа.

4. Определите состав жидкой и парообразной фаз, находящихся в равновесии при нагревании жидкости, содержащей $55\,мол.\%\ CCl_4$ до $70°C$? Результат выразить в $мол.\%\ C_2H_5OC_2H_5$ и округлить до целого числа.

5. Определите температуры кипения чистых компонентов $C_2H_5OC_2H_5$ и CCl_4.

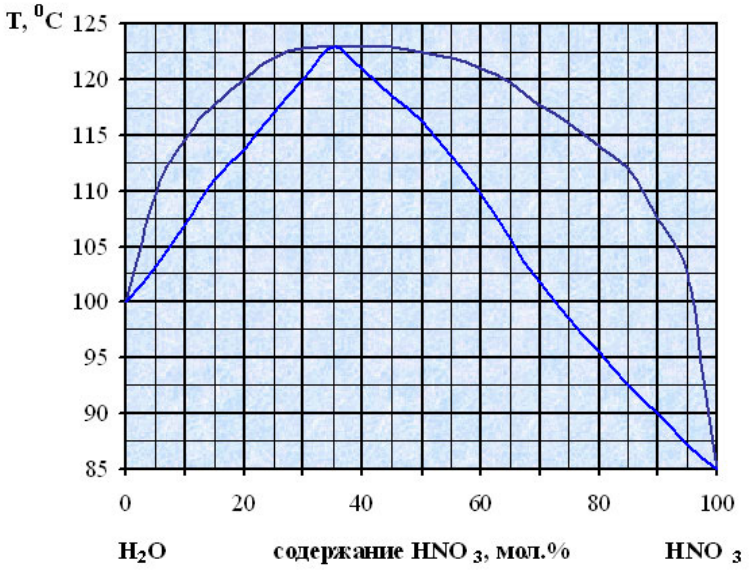
6. Результат выразить в $°C$ и округлить до целого числа.

7. При какой температуре и какого состава появятся первые пузырьки пара при нагревании жидкости, содержащей $15\,мол.\%\ C_2H_5OC_2H_5$? Результат выразить в $°C$ и в $мол.\%\ C_2H_5OC_2H_5$ и округлить до целого значения.

8. При какой температуре закончится кипение, и какого состава будут последние пузырьки пара при конденсации пара с исходным составом $90\,мол.\%$ $C_2H_5OC_2H_5$? Результат выразить в $°C$ и в $мол.\%\ C_2H_5OC_2H_5$ и округлить до целого значения.

9. Определить массу пара и жидкости, если система, содержащая $20\,мол.\%$ CCl_4, нагрета до температуры $50°C$. Общий вес системы $3\,кг$. Результат выразить в $кг$ и округлить до целого значения.

Диаграмма 3.



1. При какой температуре начинается конденсация пара, содержащего $10\,мол.\%\ H_2O$? Результат выразить в $°C$ и округлить до целого числа.

2. Каков состав первой капли жидкости при конденсации пара с исходным составом $10\,мол.\%\ H_2O$? Результат выразить в $мол.\%\ HNO_3$ и округлить до целого значения.

3. Определите состав жидкой и парообразной фаз, находящихся в равновесии при нагревании жидкости, содержащей $20\,мол.\%\ H_2O$ до $105°C$? Результат выразить в $мол.\%\ HNO_3$ и округлить до целого числа.

4. Какой состав будет иметь кубовый остаток после ректификации смеси, содержащей $70\,мол.\%\ HNO_3$. Результат выразить в $мол.\%\ HNO_3$ и округлить до целого числа.

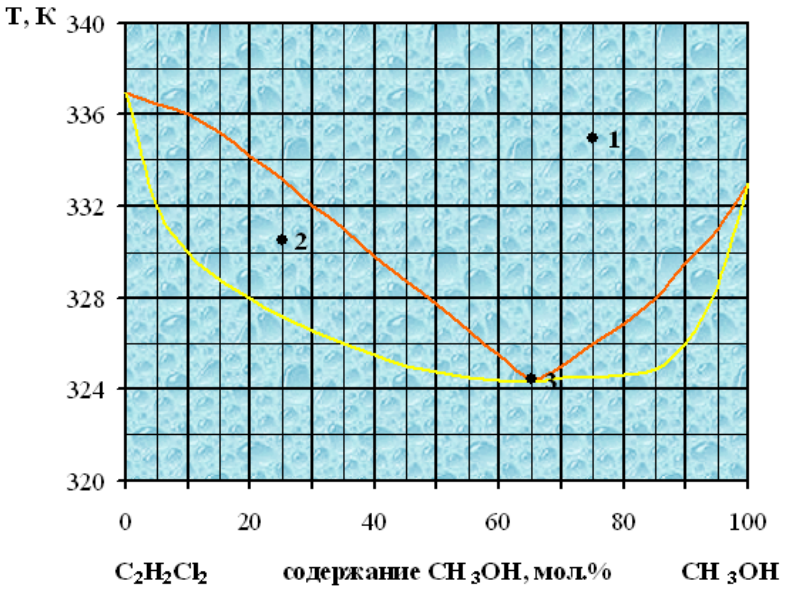
5. Укажите состав азеотропной точки. Результат выразить в $мол.\%\ HNO_3$ и округлить до целого числа.

6. Определите число термодинамических степеней свободы системы, содержащей $40\,мол.\%\ H_2O$ при $105°C$.

7. Определите число термодинамических степеней свободы системы, содержащей $100\,мол.\%\ H_2O$ при $100°C$.

8. Сколько жидкости можно получить при охлаждении от $130°C$ до $110°C$ $10\,кг$ пара, содержащего $35\,мол.\%\ H_2O$? Результат выразить в $кг$ и округлить до целого числа.

Диаграмма 4.



1. Укажите состав последних капель жидкости при образовании пара из жидкости с исходным составом $40\ мол.\%\ CH_3OH$. Результат выразить в $мол.\%\ CH_3OH$ и округлить до целого числа.

2. Сколько термодинамических степеней свободы в системах, обозначенных точками 1, 2 и 3?

3. Укажите, при какой температуре начнется кипение жидкости, содержащей 20% CH_3OH, и при какой температуре вся жидкость превратится в пар? Результат выразить в K и округлить до целого числа.

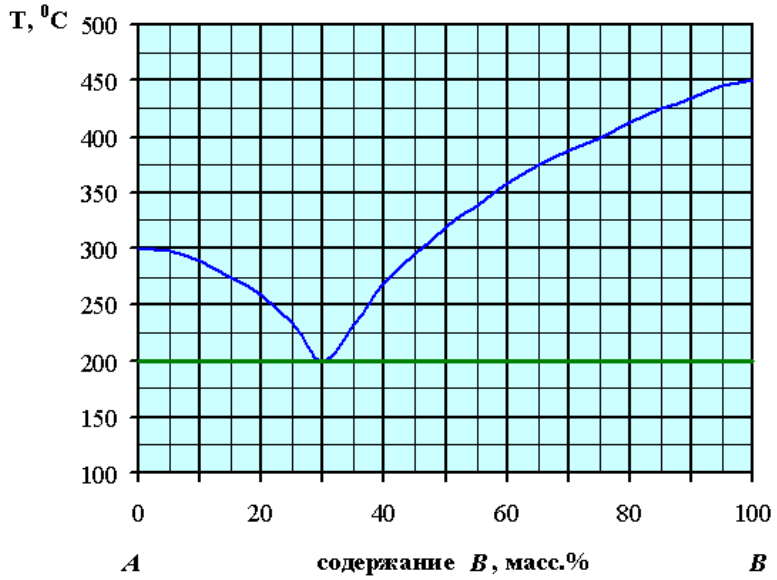
4. $10\ кг$ смеси, содержащей 25% CH_3OH, нагреты до $332K$. Определить массу образовавшегося пара. Результат выразить в $кг$ и округлить до целого числа.

5. Жидкость неизвестного состава начинает кипеть при $328\ K$. Определить ее состав, если при добавлении к ней нескольких $мл\ CH_3OH$ температура начала кипения понизилась на $1\ K$. Результат выразить в $мол.\%\ CH_3OH$ и округлить до целого числа.

6. Определите состав жидкой и парообразной фаз, находящихся в равновесии при нагревании жидкости, содержащей $80\ мол.\%\ CH_3OH$ до $326\ K$? Результат выразить в $мол.\%\ C_2H_2Cl_2$ и округлить до целого числа.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ (ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ)

Диаграмма 5.



1. Указать состав первых кристаллов, образующихся при охлаждении расплава, содержащего 20% вещества *B*. Результат выразить в масс. % вещества *A* и округлить до целого числа.

2. Расплав начинает кристаллизоваться при температуре $275°C$. Определить его состав, если при добавлении к нему небольшого количества вещества *B* температура начала кристаллизации понизилась до $265°C$. Результат выразить в *масс.*% вещества *B* и округлить до целого числа.

3. При какой температуре начинается кристаллизация расплава, содержащего 75 *масс.*% вещества *B*? Результат выразить в $°C$ и округлить до целого числа.

4. Укажите состав первых капель расплава, образующегося при плавлении механической смеси, содержащей 75 *масс.*% вещества *A*. Результат выразить в *масс.*% вещества *B* и округлить до целого числа.

5. Укажите состав эвтектической точки. Результат выразить в *масс.*% вещества *A* и округлить до целого числа.

6. Укажите состав эвтектической точки. Результат выразить в *масс.*% вещества *B* и округлить до целого числа.

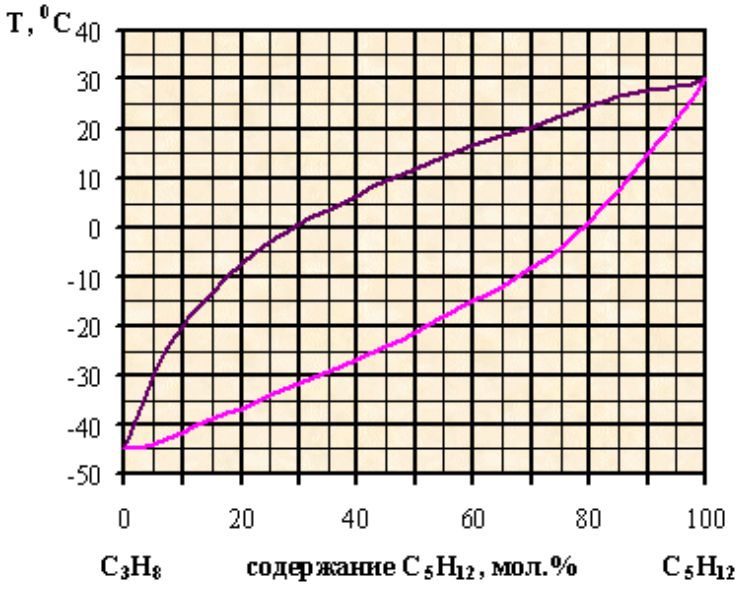
7. Укажите число компонентов, фаз и термодинамических степеней свободы для системы, содержащей 30 *масс.*% вещества *A* при $250°C$.

8. Укажите температуру начала и конца плавления для системы, содержащей 35 *масс.*% вещества *A*. Результат выразить в $°C$ и округлить до целого числа.

9. Укажите число компонентов, фаз и термодинамических степеней свободы для системы, содержащей 70 *масс.*% вещества *A* при температуре $200°C$ (точка эвтектики).

10. Определить массу твердой фазы и жидкости, если система, содержащая 90 *масс.*% вещества *B*, нагрета до температуры $400°C$. Общий вес системы 5 *кг*. Результат выразить в *кг* и округлить до целого значения.

Диаграмма 6.



1. При какой температуре начинается плавление системы, содержащей 90 *мол.*% C_5H_{12}? Результат выразить в $°C$ и округлить до целого числа.

2. Укажите состав первых капель жидкости, образующихся при плавлении твердого раствора, содержащего $67\ мол.\%\ C_3H_8$. Результат выразить в $мол.\%\ C_5H_{12}$ и округлить до целого числа.

3. Определите число термодинамических степеней свободы системы, содержащей $40\ мол.\%\ C_3H_8$ при $(-30°C)$?

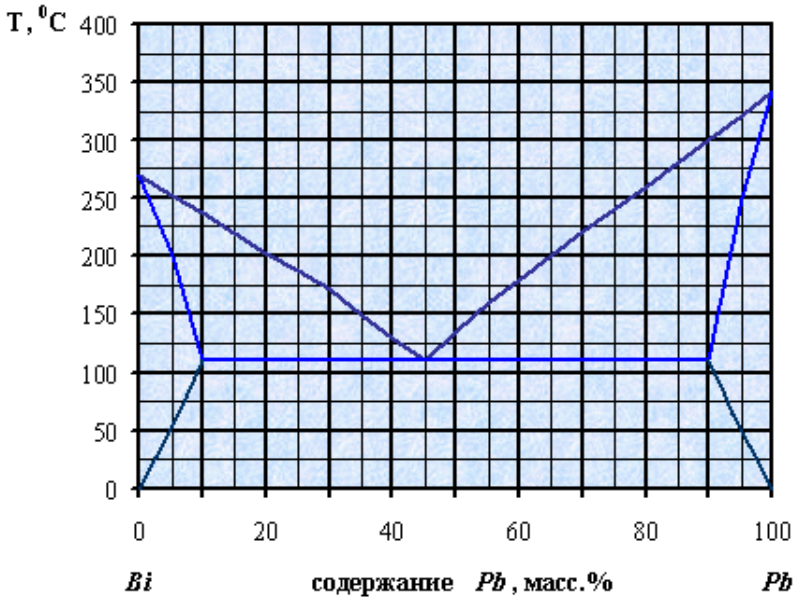
4. Определите состав жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии при нагревании твердого раствора, содержащего $55\ мол.\%\ C_5H_{12}$ до температуры $0°C$? Результат выразить в $мол.\%\ C_3H_8$ и округлить до целого числа.

5. Определите температуры плавления чистых компонентов C_3H_8 и C_5H_{12}. Результат выразить в $°C$ и округлить до целого числа.

6. При какой температуре и какого состава появятся первые капли жидкости при нагревании твердого раствора, содержащего $80\ мол.\%\ C_5H_{12}$? Результат выразить в $°C$ и в $мол.\%\ C_5H_{12}$ и округлить до целого значения.

7. При какой температуре и какого состава появятся кристаллы твердого раствора при охлаждении расплава, содержащего $90\ мол.\%\ C_3H_8$? Результат выразить в $°C$ и в $мол.\%\ C_5H_{12}$ и округлить до целого значения.

Диаграмма 7.



1. Определить температуры начала и конца кристаллизации расплава, содержащего $95\ масс.\%\ Pb$? Результат выразить в $°C$ и округлить до целого значения.

2. Определить массу твердой и жидкой фаз, если система, содержащая $15\ масс.\%\ Pb$, нагрета до температуры $200°C$. Общий вес системы $3\ кг$. Результат выразить в $кг$ и округлить до целого значения.

3. При какой температуре начинается плавление системы, содержащей $75\ масс.\%\ Pb$? Результат выразить в $°C$ и округлить до целого числа.

4. Каков состав первых кристаллов твердой фазы при кристаллизации жидкости с исходным составом $80\ масс.\%\ Bi$? Результат выразить в $масс.\%\ Bi$ и округлить до целого значения.

5. Определите состав твердой и жидкой фаз, находящихся в равновесии при охлаждении жидкости, содержащей $20\ масс.\%\ Bi$ до $200°C$? Результат выразить в $масс.\%\ Bi$ и округлить до целого числа.

6. Сколько фаз находится в равновесии в точке эвтектики?

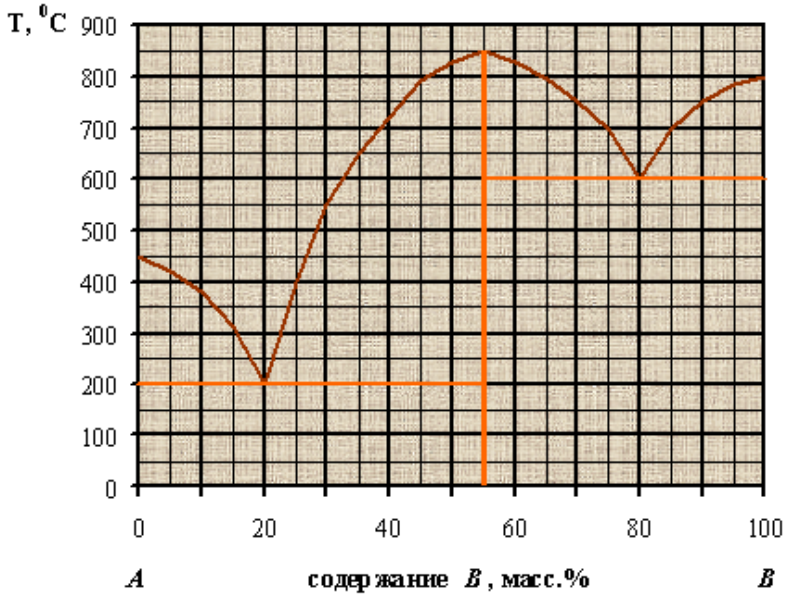
7. Укажите состав эвтектической точки. Результат выразить в $масс.\%\ Bi$ и округлить до целого числа.

8. Определите число термодинамических степеней свободы системы, содержащей $30\ масс.\%\ Pb$ при $150°C$.

9. Определите число термодинамических степеней свободы системы, содержащей $95\ масс.\%\ Pb$ при $100°C$.

10. Какое количество твердой фазы можно получить при охлаждении от $300°C$ до $200°C$ $9\ кг$ расплава, содержащего $90\ масс.\%\ Bi$? Результат выразить в $кг$ и округлить до целого числа.

Диаграмма 8.



1. Укажите число компонентов, фаз и термодинамических степеней свободы для системы, содержащей 40 *масс.*% вещества *B* при температуре $300°C$.

2. Укажите число компонентов, фаз и термодинамических степеней свободы для системы, содержащей 100 *масс.*% вещества *A* при температуре $400°C$.

3. Вычислить состав жидкости, которая начинает кристаллизоваться при температуре $400°C$, если при добавлении небольшого количества вещества *A* температура начала кристаллизации понижается до $350°C$? Результат выразить *масс.*% вещества *B* и округлить до целого числа.

4. Вычислить состав расплава, который кристаллизуется при температуре $850°C$. Результат выразить в *масс.*% вещества *A* и округлить до целого числа.

5. Укажите температуру начала плавления системы, содержащей 10 *масс.*% вещества *B*. Результат выразить в $°C$ и округлить до целого числа.

6. Определите состав жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии при охлаждении жидкости, содержащей 40 *масс.*% вещества *B* до $400°C$? Результат выразить в *масс.*% вещества *B* и округлить до целого числа.

7. Определите температуры плавления чистых компонентов *A* и *B*. Результат выразить в $°C$ и округлить до целого числа.

8. Определите температуру плавления чистого химического соединения A_nB_m.

9. Результат выразить в $^{\circ}C$ и округлить до целого числа.

Рекомендованная литература

1. Кудряшева, Н. С. Физическая химия: [базовый курс]: учебник для бакалавров / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева ; Сиб. федер. ун-т. – Москва: Юрайт, 2012. – 340 с.

2. Умрихин, В. А. Физическая химия: учеб. пособие / В. А. Умрихин; Рос. гос. геологоразв. ун-т им. С.Орджоникидзе. – М. : КДУ, 2009. – 232 с.

3. Гельфман, М.И. Практикум по физической химии: учеб. пособие/ М. И. Гельфман.- СПб: Лань, 2004.- 256 с.

4. Физическая химия. В 2 кн.: Учеб. Для вузов / К.С.Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н.Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова. 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 8.
СКОРОСТЬ И ПОРЯДОК РЕАКЦИИ
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Цель: освоение терминологии, основных законов химической кинетики, методами расчета тепловых эффектов различных процессов.

Знать: основные законы химической кинетики.

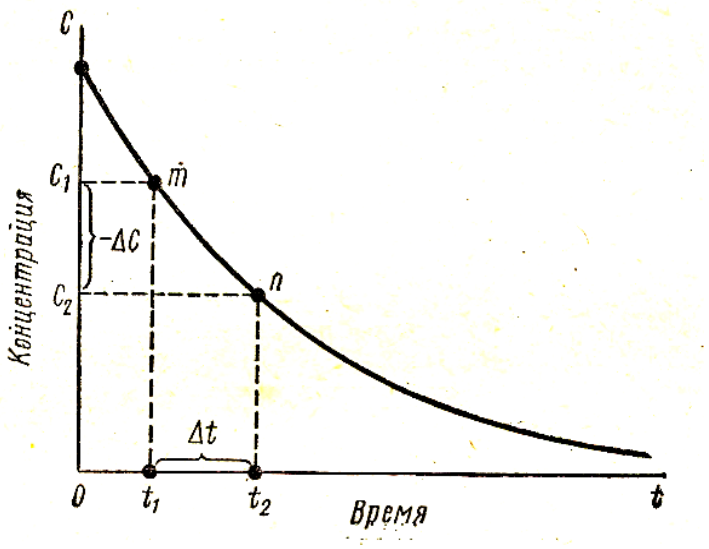
Уметь: применять фундаментальные законы естественнонаучных дисциплин при определении возможности и направления протекания рассматриваемого процесса или химической реакции, определять влияние различных параметров на ход химического процесса; уметь определять порядок химической реакции, рассчитывать константы скорости и равновесия, а также энергии активации простых химических процессов.

Практическое занятие формирует следующие компетенции и/или их части: для направления подготовки 04.03.01 – Химия ОК-8 (способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций), ОПК-4 (Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач), ОПК-6 (Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе).

Теоретический материал

О принципиальной осуществимости процесса судят по величине изменения энергии Гиббса системы. Однако эта величина ничего не говорит о реальной возможности протекания реакции в данных конкретных условиях, не дает никакого представления о скорости и механизме процесса. Для полного описания химической реакции необходимо знать также закономерность ее протекания во времени, т.е. ее скорость и механизм.

Раздел химии – **химическая кинетика** изучает скорость и механизм химических реакций. Одни химические реакции протекают быстро, а другие медленно. Графически изобразим зависимость концентрации исходного вещества от времени.



Химическая кинетика – это учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени.

Рассмотрим реакцию

$$H_2 + I_2 = 2HI,$$

которая до последнего времени рассматривалась как элементарная. Но теперь доказано, что она сложная и протекает через три последовательные элементарные стадии.

$$I_2 \rightarrow 2I^{\bullet} \qquad \text{(а)}$$

$$I^{\bullet} + H_2 + H_2 \rightarrow HI + H^{\bullet} \qquad \text{(б)}$$

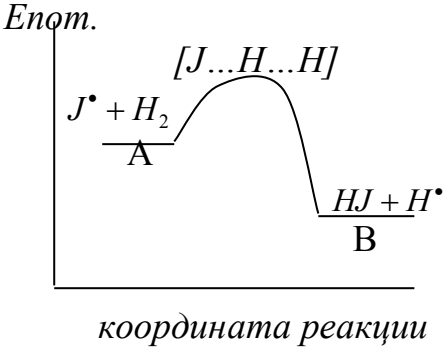
$$2H^{\bullet} \rightarrow H_2 \qquad \text{(в)}$$

В реакции участвуют пять компонентов: два – исходные вещества (H_2 и I_2), один продукт реакции (HI) и два промежуточных вещества ($H^{\bullet}$ и $I^{\bullet}$).

Таким образом, уравнение не отражает истинный механизм реакции, которая состоит из трех стадий.

Элементарная стадия состоит из суммы актов химического превращения одной или нескольких частиц. В ходе химического превращения достигается некоторое промежуточное состояние (**переходное состояние**), когда одни связи растянулись, но еще не разорвались, а новые только еще образуются – это **активированный комплекс**.

Элементарной стадией химической реакции называется сумма актов химического превращения при одновременном сближении (столкновении) нескольких (обычно двух) частиц; при этом энергия связей перераспределяется между атомами с образованием активированного комплекса с его последующим распадом и получением новых частиц.



C – вершина потенциального барьера.

Скорость и константа скорости химической реакции

Скоростью образования (или изменения содержания *i*-го вещества (компонента)) во время химической реакции или, другими словами, скоростью реакции $w^{(i)}$ – по данному *i*-му веществу называется изменение количества этого вещества m_i (в молях) в единицу времени t и в единице реакционного пространства.

$$w^{(i)} = \frac{1}{k} \cdot \frac{dm_i}{dt}. \qquad (8.1)$$

В **открытой системе** происходит обмен с окружающей средой не только энергией, но и веществом. **Замкнутая система** не обменивается веществом с окружающей средой, но энергией обменивается.

Кинетическая кривая – зависимость концентрации какого-либо компонента (*i*-го вещества) от времени (в координатах $c_i = f(t)$).

Пример: Предположим, что реакция протекает в закрытой системе при постоянном объеме.

Тогда

$$-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dc_3}{dt}. \qquad (8.2)$$

Формально, это можно записать так

$$\frac{1}{(-1)}\frac{dc_1}{dt}=\frac{1}{(-1)}\frac{dc_2}{dt_2}=\frac{1}{2}\cdot\frac{dc_3}{dt}, \qquad (8.3)$$

где -1, -1 и 2 – стехиометрические коэффициенты.

Так как $w(i)=\frac{dc_i}{dt}$**, то**

$$w=\frac{1}{(-1)}\cdot w^{(1)}=\frac{1}{(-1)}\cdot w^{(2)}=\frac{1}{(+2)}\cdot w^{(3)}, \qquad (8.4)$$

где w – скорость реакции, одинаковая для всех веществ, участвующих в данной реакции.

$w^{(1)}$, $w^{(2)}$ и $w^{(3)}$ – скорости образования H_2, I_2 и HI.

Закон действующих масс

Дана элементарная бимолекулярная реакция в закрытой системе:

1) $A + B \rightarrow Продукты$

$$w=\frac{1}{(-1)}\cdot w^{(A)}=\frac{1}{(-1)}\cdot w^{(B)}=k\cdot c_A\cdot c_B$$

где k – константа скорости

2) $2A \rightarrow Продукты$

$$w=b\cdot c_A\cdot c_B=k\cdot c_A{}^2$$

Закон действующих масс – скорость бимолекулярных элементарных реакций пропорциональна произведению концентраций реагентов в степени, равной абсолютному значению их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

То есть для любой элементарной реакции

$$a_1\cdot A_1 + a_2\cdot A_2 + a_3\cdot A_3 \rightarrow Продукты$$

где a_1, a_2, a_3 – стехиометрические коэффициенты

$$w=k\cdot c_{A1}^{a1}\cdot c_{A2}^{a2}\cdot c_{A3}^{a3}. \qquad (8.5)$$

Показатели степени a_1, a_2, a_3 в (8.5) называют **порядками реакции** по веществам A_1, A_2, A_3.

$$a = a_1 + a_2 + a_3 = \sum_i a_i \qquad (5.6)$$

это общий или суммарный порядок реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации называется **кинетическим уравнением**.

a = 1 А → Продукты, $w = k \cdot c_A$

a = 2 $A_1 + A_2 \rightarrow Продукты$, $w = k \cdot c_{A1} \cdot c_{A2}$

$2A \rightarrow Продукты$, $w = k \cdot c_A^2$

a = 3 $A_1 + A_2 + A_3 \rightarrow Продукты$, $w = k \cdot c_{A1} \cdot c_{A2} \cdot c_{A3}$

$2A_1 + A_2 \rightarrow Продукты$, $w = k \cdot c_{A1}^2 \cdot c_{A2}$

$3A \rightarrow Продукты$, $w = k \cdot c_A^3$

Способы определения порядка реакции

1. В способе подстановок подставляют зависимости концентраций от времени в выражение константы реакции предполагаемых порядков. Выбирают уравнение, по которому значение вычисленной константы близко к постоянному значению.

2. В графическом способе изображают зависимости *lnc, 1/c* или $1/c^2$ от времени при одинаковых начальных концентрациях c_0 всех реагентов. Если зависимости линейны, то реакции описываются уравнениями приведенными выше.

3. По времени t_x, для которого $c_x = c_0 \cdot x$ (здесь непрореагировавшая часть x<1). При одинаковых начальных концентрациях c_0 всех реагентов:

$t_x = c_0^{1-n}(x^{1-n} - 1) / (n-1) \cdot k = A \cdot c_0^{1-n}$

$\ln t_x = \ln A + (1-n) \cdot \ln c_0$

$$n = 1 - \frac{\ln(t_x^{'} / t_x^{''})}{\ln(c_x^{'} / c_c^{''})}.$$

Это уравнение применимо к реакциям первого порядка. У таких реакций $t_x = \frac{1}{k} \cdot \ln(1/x)$.

4. По скорости в начале реакции. Строят графики зависимости концентрации от времени и построением касательных к 2-3 кривым в один и тот же момент времени определяют скорость реакции при одинаковых начальных концентрациях всех реагентов.

Пусть $w_1 = k \cdot c_1^n$ и $w_2 = k \cdot c_2^n$. Делением одного выражения скорости на другое исключают константу скорости и после логарифмирования полученного отношения находят *n* и далее *k*. Этот способ дает суммарный порядок по всем компонентам.

5. По относительным концентрациям реагентов. Способ по смыслу такой же, что и (4). Только расчеты производят непосредственно с относительными концентрациями $r_i = c_i / c_0$.

Молекулярность

В элементарном акте реакции могут принимать участие одна, две или три молекулы. По этому признаку различают мономолекулярные (одномолекулярные), бимолекулярные (двумолекулярные) и тримолекулярные реакции.

Молекулярностью реакции называется число молекул, одновременно вступающих во взаимодействие. Примером мономолекулярной реакции могут быть реакции разложения и внутримолекулярных перегруппировок.

1) **мономолекулярная реакция** – в элементарном акте участвует одна молекула: например, диссоциация молекулярного иода на атомы

$$I_2 = 2I$$

кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = k \cdot C \qquad V = k \cdot C_{I_2}$$

2) **бимолекулярные реакции** – в элементарном акте участвуют 2 молекулы одного или различного вида.

Например:

$$I_2 + H_2 = 2HI$$

Кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = k \cdot C_1 \cdot C_2 \qquad V = k \cdot CH_2 \cdot CI_2$$

3) **тримолекулярные реакции** – в элементарном акте участвуют 3 молекулы одного или различных видов; такие реакции редки, так как вероятность одновременного соударения многих частиц очень мала.

Например:

$$2NO + H_2 = N_2O + H_2O$$

Кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = k \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3$$

Или для конкретного примера:

$$V = k \cdot C^2_1 \cdot C_2 \qquad V = k \cdot CNO^2 \cdot CH_2$$

По виду кинетического уравнения определяется порядок реакции, который равен сумме степеней концентраций в кинетическом уравнении.

Для простых гомогенных реакций, протекающих в одну стадию, молекулярность и порядок реакции совпадают, т.е. мономолекулярная реакция соответствует реакции первого порядка, бимолекулярная реакция – реакция 2-порядка, тримолекулярная – реакция 3-го порядка. Для сложных реакций, протекающих в несколько стадий, формальное представление о порядке не связано с истинной молекулярностью реакции.

Константы скорости для реакций первого и второго порядка

Для элементарной реакции (или стадии) первого порядка:

$A \rightarrow$ Продукты,

или $a_1 \cdot A_1 + a_2 \cdot A_2 \rightarrow Продукты$

выражение для скорости реакции (при порядке по веществу A_2 равном 0):

$$w = k \cdot c. \qquad (8.7)$$

Скорость элементарной реакции (1) связана со скоростью образования исходного вещества А соотношением:

$$w = \frac{1}{(-1)} \cdot \frac{dc_A}{dt}, \qquad (8.8)$$

где (-1) – стехиометрический коэффициент исходного вещества А в уравнении (1).

Подставим (8.8) в (8.7):

$$-\frac{dc}{dt} = kc. \qquad (8.9)$$

В общем виде скорость формально простой реакции выглядит так:

$$w = \frac{1}{(-a_1)} \cdot \frac{dc}{dt}. \qquad (8.10)$$

Подставим (8.10) в (8.7):

$$-\frac{dc}{dt} = k'c, \qquad (8.11)$$

где k`=a_1k.

Разделив переменные, получим

$$kdt = -\frac{dc}{c}. \qquad (8.12)$$

Проинтегрируем выражение в пределах 0 – t и c_0 – c:

$$kt = \ln\frac{c}{c_0}, \qquad k = \frac{1}{t}\ln\frac{c}{c_0}, \qquad c = c_0 e^{-kt}, \qquad (8.13)$$

где c_0 – начальная концентрация исходного вещества А; c – концентрация вещества А к моменту времени t.

Константа скорости реакции 1-го порядка имеет размерность (время)$^{-1}$. Пример: с$^{-1}$, мин$^{-1}$, с$^{-1}$.

Время полураспада или полупревращения $t_{1/2}$ равно промежутку времени, в течение которого реагирует половина взятого количества вещества.

Из уравнения (8.13) при $c = ½\ c_0$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}. \qquad (8.14)$$

Таким образом, $t_{1/2}$ для реакций 1-го порядка не зависит от количества и концентрации исходного вещества и обратно пропорционально скорости реакции.

Степень превращения α – доля распавшегося вещества

$$\alpha = \frac{(c_0 - c)}{c_0}$$

(для реакций 1-го порядка не зависит от начального количества вещества)

Выражение для k можно записать также в виде:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}, \qquad (8.15)$$

где $a = c_0 \cdot V$ – начальное количество вещества, $a - x = c \cdot V$ – количество вещества, которое осталось во всем объеме V к моменту времени t, x – количество прореагировавшего вещества.

Для элементарной реакции (или стадии) **второго порядка**:

$$2A \rightarrow Продукты \qquad (1)$$

$$a_1 \cdot A_1 + a_2 \cdot A_2 \rightarrow Продукты \qquad (2)$$

предположим, что по веществу A_2 порядок равен 0.

Тогда

$$\omega = k' \cdot c^2. \qquad (8.16)$$

$$w = \frac{1}{(-2)} \cdot \frac{dc}{dt}. \qquad (8.17)$$

Подставим (8.17) в (8.16) и получим:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2, \tag{8.18}$$

где $k=2k`$.

Для реакции (2) будет:

$$w = \frac{1}{(-a_1)} \cdot \frac{dc_{A1}}{dt}. \tag{8.19}$$

и соответственно

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2, \tag{8.20}$$

где $k=a_1k`$.

Проинтегрируем и получим:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0 - c}{c_0 c}. \tag{8.21}$$

Размерность константы скорости реакции II-го порядка

(концентрация)$^{-1}$ · (время)$^{-1}$

Пример: л/(моль·с)

Время полураспада

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}. \tag{8.22}$$

Таким образом, $t_{1/2}$ обратно пропорционально начальной концентрации исходного вещества.

2 случай – реагируют две различные частицы.

$$A_1 + \cdot A_2 \rightarrow Продукты$$

$$w = k \cdot c_1 \cdot c_2, \tag{8.23}$$

$$w = \frac{1}{(-1)} \cdot \frac{dc_1}{dt} = \frac{1}{(-1)} \cdot \frac{dc_2}{dt}, \tag{8.24}$$

$$-\frac{dc_1}{dt} = \frac{dc_2}{dt} = kc_1c_2. \qquad (8.25)$$

Учитывая, что $c_1 = c_{10} - x$ и $c_2 = c_{20} - x$ уравнение (8.25) примет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{10} - x)(c_{20} - x), \qquad (8.26)$$

где c_{10} и c_{20} – начальные концентрации A_1 и A_2

x – уменьшение концентрации A_1 или A_2 к моменту времени t.

$$kdt = \frac{dx}{(c_{10} - x)(c_{20} - x)}. \qquad (8.27)$$

Разделим переменные и проинтегрируем:

$$k = \frac{1}{t(c_{10} - c_{20})} \ln \frac{c_{20}(c_{10} - x)}{c_{10}(c_{20} - x)}, \qquad (8.28)$$

где $x = c_{10}$.

Влияние температуры на скорость реакции

***Закон Вант - Гоффа*:** при повышении температуры на каждые 10°С скорость гомогенной химической реакции увеличивается в 2-4 раза.

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{(t_2 - t_1)/10} \qquad (8.29)$$

Если температура повышается от t_1 до t_2, то скорость реакции при температуре t_2 (Vt_2) выразится через скорость при температуре t_1 (Vt_1), где ***γ – температурный коэффициент скорости реакции*** (изменяется обычно от 2 до 4) – это число, показывающее во сколько именно раз увеличивается скорость химической реакции при повышении температуры на 10^0С (это отношение константы скорости при температуре (t + 10) к константе при температуре t).

$$\gamma = k_{t+10} / k_{t.} \qquad (8.30)$$

Увеличение скорости реакции происходит с увеличением температуры и зависит от энергии активации молекул реагирующих веществ.

Энергия, которую надо придать молекулам реагирующих веществ, для того, чтобы сделать их активными, называется **энергией активации.** Она зависит от природы реагирующих веществ и является характеристикой любой реакции и обычно выражается в кДж/моль.

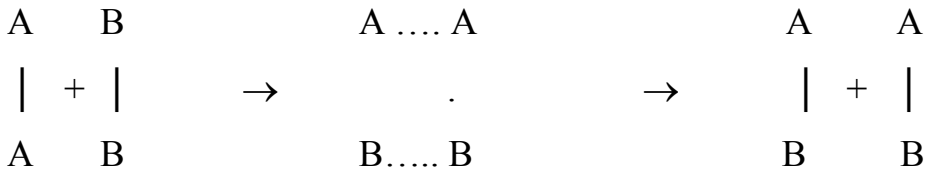
Чем больше энергия активации, тем меньше активных молекул при данной температуре и тем медленнее идет реакция.

Энергия активации – это своеобразный энергетический барьер, который отделяет исходные вещества от продуктов реакции.

При этом в ходе реакции из частиц реагирующих веществ образуется промежуточная неустойчивая группировка, называемая **переходным состоянием или активированным комплексом** (в точке С), последующий распад которого приводит к образованию конечного продукта АВ.

Активированный переходный комплекс представляет собой соединение, в котором ослаблены и удлинены связи, разрываемые в ходе данной реакции.

Механизм реакции можно изобразить схемой



исходные реагенты *активированный* *продукты реакции*

начальное состояние *комплекс* *конечное состояние*

Энергетические барьеры ограничивают протекание реакций. Благодаря этому многие, в принципе, возможные реакции (при $\Delta G < O$) задерживаются или практически не протекают.

Шведский ученый **Аррениус** предложил уравнение, выражающее более точно зависимость скорости реакции от температуры:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \qquad (8.31)$$

где K – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель, зависящий от числа столкновений молекул за единицу времени; E_a – энергия активации; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура.

Из уравнения видно, что чем больше энергия активации, тем меньше константа скорости реакции, т.е. тем меньше скорость реакции.

В логарифмической форме

$$ln\ k = ln\ A - E_a/RT\ . \qquad (8.32)$$

Если известны константы скорости k_{T1} и k_{T2} при двух температурах T_1 и T_2 можно найти значение Еа из уравнения Аррениуса в логарифмической форме:

$$\begin{gathered} ln\ k_{T1} = lnA\ - E_a/RT_1. \\ ln\ k_{T2} = lnA - E_a/RT_2 \end{gathered} \qquad (8.33)$$

Из уравнения 2 вычитаем уравнение 1:

$$\begin{gathered} ln\ k_{T2} - ln\ k_{T1}\ =\ -E_a/RT_2 + E_a/RT_1 \\ ln\ k_{T2}/k_{T1} = E_a/R(1/T_1 - 1/T_2). \end{gathered} \qquad (8.34)$$

Влияние катализатора

Одним из наиболее распространенных в химической практике методов ускорения химических реакций является катализ.

Катализатор – это вещество, изменяющее скорость химической реакции, но само в реакции не расходуется и в конечные продукты не входит.

При этом изменение скорости реакции происходит за счет изменения энергии активации, причем катализатор с реагентами образует активированный комплекс.

Катализатор после разрушения активированного комплекса не входит в состав продуктов реакции, поэтому общее уравнение процесса остается прежним.

Если энергия активации стадий процесса в присутствии катализатора ниже энергии активации процесса в отсутствии катализатора, то общая скорость

процесса значительно возрастает и такой катализ называется **положительным**, в противном случае скорость процесса уменьшится и катализ будет **отрицательным**, иначе называемый **ингибированием.** Отрицательные катализаторы – **ингибиторы,** которые отличаются от катализаторов тем, что входят в состав продуктов реакции.

В присутствии катализатора энергия активации реакции снижается на величину ΔE_K..

Влияние катализатора на снижение энергии активации процесса E_a можно показать на следующих данных для реакции

распада иодида водорода

$$2\,HJ = H_2 + J_2$$

	E_a, кДж/моль
без катализатора	168
катализатор Au	105
катализатор Pt	59

Катализаторы обладают **избирательностью** (селективностью) :

Al_2O_3 t= 350-360^{0}C

$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ дегидратация этанола

Cu t=200-250^{0}C

$C_2H_5OH \rightarrow CH_3COH + H_2$ дегидрирование

Подбирая катализатор получают необходимый продукт.

Различают два вида катализа – **гомогенный** (однородный) и **гетерогенный** (неоднородный). При гомогенном катализе реагенты и катализатор образуют

однородную систему – газовую или жидкую и между реагентами и катализатором отсутствует поверхность раздела.

Если катализатор и реагенты находятся в разных фазах и процесс протекает на поверхности их раздела, то это гетерогенный катализ. Распространенными кристаллическими катализаторами являются металлы и их оксиды.

Как в гомогенном, так и в гетерогенном катализе действие положительных катализаторов сводится к уменьшению энергии активации реакции, к снижению высоты энергетического барьера. В присутствии катализатора образуется **активированный комплекс** с более низким уровнем энергии, чем без катализатора, и поэтому скорость реакции очень возрастает. Реакции с участием катализатора протекают при более низкой температуре, чем без него.

Механизм гетерогенного катализа более сложен.

Некоторые вещества снижают активность или полностью дезактивируют твердый катализатор. Такие вещества называются **каталитическими ядами.** Вещества, которые усиливают действие катализаторов данной реакции, хотя сами катализаторами не являются, называются **промоторами.** Биологические катализаторы называются **ферментами (энзимами)**. Они участвуют в химических процессах в растительных, животных организмах.

Ферменты – это особый класс белков, присутствие которых в небольших количествах жизненно необходимо для всех биологических организмов. Лучшие неорганические катализаторы по своей активности уступают ферментам в десятки тысяч раз и более.

Основные *особенности ферментов как катализаторов следующие:*

1) **исключительно большая каталитическая активность**
2) **высокая химическая специфичность**
3) **инактивация**

Этим ферментативный катализ существенно отличается от неорганического.

Сложные реакции

Реальные химические процессы редко описываются простым механизмом и, как правило, представляют собой **сложные реакции**, в которых помимо молекул, могут участвовать и такие неустойчивые промежуточные образования как ионы, свободные радикалы, активные комплексы и т.п. Сложные реакции подразделяются на **параллельные, последовательные и сопряженные**.

Особо выделяются **цепные реакции**, которые рассматриваются как комбинация трех основных типов.

Параллельными реакциями называется связанная система реакций, имеющих одни и те же исходные реагенты, но различные продукты реакции.

Например, термическое разложение хлората калия может одновременно протекать в двух направлениях

$$4\,KClO_3 \rightarrow 4\,KCl + 6\,O_2$$

$$4\,KClO_3 \rightarrow 3\,KClO_4 + KCl$$

Каждая реакция мономолекулярна (участвует 1 молекула $KClO_3$).

Скорости параллельных реакций определяются выражениями:

$$V_1 = k_1 \cdot C_{KClO3} \qquad V_2 = k_2 \cdot C_{KClO3}$$

Суммарная скорость процесса, которая также представляет собой мономолекулярное взаимодействие, равна:

$$V = V_1 + V_2 = (k_1 + k_2)\, C_{KClO3}$$

т.е. **скорость системы параллельных реакций равна сумме скоростей отдельных стадий.**

Последовательными реакциями называется связанная система реакций, в которых продукты предыдущих стадий расходуются в последующих.

Наиболее простой вариант в общем виде можно представить

$$A \xrightarrow{V_1} B\ (I) \qquad B \xrightarrow{V_2} C\ (II)$$

Обычно различные стадии серии последовательных реакций протекают с различными скоростями, поэтому общая скорость этого сложного

взаимодействия определяется стадией, протекающей с наименьшей скоростью. Эта стадия реакции называется **лимитирующей**.

Сложное химическое взаимодействие возможно и тогда, когда протекание одной реакции индуцирует протекание другой реакции в той же системе. Это явление называется **химической индукцией.**

Сопряженными реакциями называют реакции, которые происходят только при условии одновременного протекания некоторой другой реакции, т.е. когда протекание одной реакции вызывает протекание другой реакции.

Например, если к раствору иодоводородной кислоты добавить пероксид водорода, то окисление HJ с образованием J_2 по термодинамически возможной реакции

$$H_2O_2 + 2HJ = J_2 + 2H_2O$$

не произойдет. Однако, если ввести в раствор $FeSO_4$, то одновременно с окислением Fe(II) до Fe(III) будет происходить и окисление иодид иона до свободного иода

$$6FeSO_4 + 3H_2O_2 + 6HJ = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeJ_3 + 6H_2O$$

индуктор актор акцептор

В этом сопряжении пероксид водорода играет роль **актора,** $FeSO_4$-**индуктора,** HJ, окисление которого оказалось в зависимости от взаимодействия актора с индуктором, выполняет роль **акцептора.**

Многие реакции протекают по радикально-цепному механизму. Особенность цепных реакций заключается в образовании на промежуточных этапах свободных радикалов. *Свободными радикалами называются электронейтральные частицы, содержащие неспаренные электроны, которые и обусловливают их высокую реакционную способность.* Их можно представить как осколки молекул.

OH от H_2O; $\cdot CH_3$ от CH_4; $\cdot NH_2$ от NH_3; $\cdot SH$ от H_2S,

а также свободные атомы $\cdot H$, $\cdot Cl$, $\cdot O$.

В химических реакциях радикал приобретает недостающий электрон присоединяясь к молекулам или отрывая от них атом с одиночным электроном. В результате образуются новые свободные радикалы, которые могут реагировать с другими молекулами – это ведет к цепным реакциям.

Связанная система сложных реакций, протекающих последовательно, параллельно и сопряженно с участием свободных радикалов, называется цепной реакцией.

Различают 2 типа цепных реакций: с неразветвленными и разветвленными цепями.

Задачи для решения на практическом занятии и оценки уровня сформированности компетенций

1. Скорость реакции $A+2B\to C$ при концентрации вещества A $0{,}5 моль/л$ и вещества B $0{,}6 моль/л$ равна $0{,}018 моль/(л\cdot с)$. Вычислить константу скорости реакции.
2. Скорость реакции $A+B\to C$ при концентрации вещества A $1{,}5 моль/л$ и вещества B $2{,}5 моль/л$ равна $1{,}2\cdot 10^{-3} моль/(л\cdot с)$. Вычислить константу скорости реакции. Результат представить в стандартном виде.
3. Скорость реакции $2A\to C$ при концентрации вещества A $1{,}2 моль/л$ равна $0{,}0144 моль/(л\cdot с)$. Вычислить константу скорости реакции.
4. Скорость реакции $3A\to C$ при концентрации вещества A $0{,}7 моль/л$ равна $1{,}2\cdot 10^{-3} моль/(л\cdot с)$. Вычислить константу скорости реакции. Результат округлить до 4-го знака после запятой.
5. Скорость реакции $2A+B\to C$ при концентрации вещества A $0{,}3 моль/л$ и вещества B $0{,}5 моль/л$ равна $2{,}52\cdot 10^{-3} моль/(л\cdot с)$. Вычислить константу скорости реакции.
6. Константа скорости реакции $A+2B\to C$ равна $0{,}5\cdot 10^{-3} л^2/(моль^2\cdot с)$. Определить скорость реакции при концентрациях вещества A $0{,}8 моль/л$ и

вещества B $0{,}6 моль/л$. Результат выразить в $моль/(л \cdot с)$ и представить в стандартном виде.

7. Константа скорости реакции $2A + B \to C$ равна $0{,}6 л^2/(моль^2 \cdot с)$. Определить скорость реакции при концентрациях веществ: $C_A = 2{,}0 моль/л$ и $C_B = 2{,}5 моль/л$. Результат выразить в $моль/(л \cdot с)$.

8. Разложение N_2O на поверхности золота при высоких температурах протекает по уравнению $2N_2O = 2N_2 + O_2$

9. Константа скорости данной реакции равна $5 \cdot 10^{-4} л/(моль \cdot мин)$ при $1173K$. Начальная концентрация N_2O $3{,}2 моль/л$. Определить скорость реакции при заданной температуре в начальный момент времени. Результат выразить в $моль/(л \cdot мин)$.

10. Константа скорости реакции второго порядка

$CH_3COOCH_3 + NaOH = CH_3COONa + CH_3OH$

равна $5{,}4 л/(моль \cdot мин)$. Определить скорость реакции, если концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны $0{,}05 моль/л$. Результат выразить в $моль/(л \cdot мин)$.

11. В некоторой химической реакции первого порядка исходная концентрация вещества составляла $0{,}48 моль/л$. Вычислить скорость этой реакции в начальный момент времени, если константа скорости реакции равна $0{,}0985 мин^{-1}$. Результат выразить в $моль/(л \cdot мин)$ и округлить до 3-го знака после запятой.

12. В реакции $2A + B \to C$ константа скорости реакции равна $0{,}7 л^2/(моль^2 \cdot с)$, а начальные концентрации веществ *A* и *B* равны соответственно $5 моль/л$ и $3 моль/л$. Вычислить скорость химической реакции в момент, когда концентрация вещества *B* станет равной $1{,}5 моль/л$. Результат выразить в $моль/(л \cdot с)$.

13. В реакции $A + B \to C$ константа скорости реакции равна $0{,}05 л/(моль \cdot с)$, а начальные концентрации веществ A и B равны соответственно $0{,}5 моль/л$ и $0{,}7 моль/л$. Вычислить скорость химической реакции в момент, когда

концентрация вещества A станет равной $0{,}3 моль/л$. Результат выразить в $моль/(л \cdot с)$.

14. В реакции $A + 2B \to C$ константа скорости реакции равна $0{,}6 л^2/(моль^2 \cdot с)$, а начальные концентрации веществ A и B равны соответственно $0{,}6 моль/л$ и $0{,}9 моль/л$. Вычислить скорость химической реакции в момент, когда прореагирует 50% вещества A. Результат выразить в $моль/(л \cdot с)$.

15. В реакции $A + B \to C$ константа скорости реакции равна $0{,}2 л/(моль \cdot с)$, а начальные концентрации веществ A и B равны соответственно $2 моль/л$ и $3 моль/л$. Вычислить скорость химической реакции в момент, когда прореагирует 40% вещества A. Результат выразить в $моль/(л \cdot с)$.

16. В реакции $2A + B \to C$ константа скорости реакции равна $0{,}3 л^2/(моль^2 \cdot с)$, а начальные концентрации веществ A и B равны соответственно $5 моль/л$ и $4 моль/л$. Вычислить скорость химической реакции в момент, когда прореагирует 60% вещества A. Результат выразить в $моль/(л \cdot с)$.

17. Определить константу скорости реакции $A + 2B \to C$, если начальные концентрации веществ A и B равны соответственно $0{,}5 моль/л$ и $1 моль/л$, а скорость реакции к моменту, когда концентрация вещества A уменьшится на 60%, будет равна $0{,}0048 моль/(л \cdot с)$. Результат выразить в $л^2/(моль^2 \cdot с)$.

18. Определить константу скорости реакции $3A \to C$, если начальная концентрация вещества A равна $0{,}7 моль/л$, а скорость реакции к моменту, когда концентрация вещества A уменьшится на $0{,}2 моль/л$, будет равна $0{,}002 моль/(л \cdot с)$. Результат выразить в $л^2/(моль^2 \cdot с)$.

19. Во сколько раз увеличится скорость реакции $2H_2 + O_2 \to 2H_2O$ в газовой фазе, если давление увеличить в 3 раза.

20. Во сколько раз увеличится скорость реакции $2A \to C$ в газовой фазе, если давление увеличить в 3 раза.

21. Во сколько раз увеличится скорость реакции $A + B \to C$ в газовой фазе, если давление увеличить в 2 раза.

22. Во сколько раз увеличится скорость реакции $A + 2B \to C$ в газовой фазе, если давление увеличить в 2 раза.

23. В гомогенной системе протекает химическая реакция $2A + B \to C$. Определить общий порядок реакции и порядок по веществу *B*. Реакцию считать идущей в одну стадию.

24. В гомогенной системе протекает химическая реакция $2NO(г) \to N_2(г) + O_2(г)$. Определить порядок реакции. Реакцию считать идущей в одну стадию.

25. В гомогенной системе протекает химическая реакция $2NO + O_2 \to 2NO_2$. Определить общий порядок реакции и порядок по кислороду. Реакцию считать идущей в одну стадию.

26. В некоторой химической реакции первого порядка исходная концентрация вещества составляла $0{,}48 моль/л$, а его концентрация через $15 мин$ составила $0{,}11 моль/л$. Вычислить константу скорости реакции. Результат выразить в $мин^{-1}$ и округлить до 3-го знака после запятой.

27. В реакции первого порядка $A \to B + C$ начальная концентрация вещества *A* составляла $0{,}2 моль/л$, а его концентрация через 1 час составила $0{,}17 моль/л$. Вычислить константу скорости реакции. Результат выразить в $мин^{-1}$, представить в стандартном виде и округлить до 1-го знака после запятой.

28. В реакции первого порядка $A \to B + C$ начальная концентрация вещества *A* составляла $0{,}2 моль/л$, а его концентрация через 1 час составила $0{,}17 моль/л$. Вычислить константу скорости реакции. Результат выразить в $с^{-1}$, представить в стандартном виде и округлить до 1-го знака после запятой.

29. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с $20°C$ до $100°C$, если температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

30. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3,2. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если повысить температуру на $40°C$? Результат округлить до целого числа.

31. Вычислить, во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с $20°C$ до $40°C$, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

32. При повышении температуры на 70 К скорость реакции увеличилась в $3 \cdot 10^3$ раз. Вычислить температурный коэффициент скорости. Результат округлить до 2-го знака после запятой.

33. Вычислить температурный коэффициент скорости, если повышение температуры на 38 К вызвало возрастание скорости реакции в 140 раз. Результат округлить до 2-го знака после запятой.

34. Вычислить температурный коэффициент скорости, если повышение температуры на 65 К вызвало возрастание скорости реакции в 200 раз. Результат округлить до 2-го знака после запятой.

35. Рассчитать константу скорости реакции $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2O_2$ при температуре $(-10°C)$, используя табличные данные кинетических параметров реакции. Результат выразить в c^{-1}, представить в стандартном виде и округлить до 2-го знака после запятой.

36. Рассчитать константу скорости реакции $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$ при температуре 300К, используя табличные данные кинетических параметров реакции. Результат выразить в c^{-1}, представить в стандартном виде и округлить до 1-го знака после запятой.

37. Рассчитать константу скорости реакции второго порядка $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ при температуре $100°C$, используя табличные данные кинетических параметров реакции. Результат выразить в $см^3/(моль \cdot с)$, представить в стандартном виде и округлить до 2-го знака после запятой.

38. Рассчитать константу скорости реакции $H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$ при температуре $20°C$, используя табличные данные кинетических параметров реакции. Результат выразить в $см^3/(моль \cdot с)$, представить в стандартном виде и округлить до 2-го знака после запятой.

Рекомендованная литература

1. Кудряшева, Н. С. Физическая химия: [базовый курс]: учебник для бакалавров / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева ; Сиб. федер. ун-т. – Москва: Юрайт, 2012. – 340 с.

2. Гельфман, М.И. Практикум по физической химии: учеб. пособие/ М. И. Гельфман.- СПб: Лань, 2004.- 256 с.

3. http://www.chem.msu.su – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета

Практическое занятие 9. Химическое равновесие

Цель: формирование компетенций через освоение основной терминологии, определений и законов, освоение методик расчета химических равновесий и влияния на него различных факторов.

Знать: факторы, влияющие на химическое равновесие.

Уметь: определять константу химической реакции для различных процессов; применять законы естественнонаучных дисциплин при решении практических задач физической химии.

Практическое занятие формирует следующие компетенции и/или их части: для направления подготовки 04.03.01 – Химия ОК-8 (способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций), ОПК-4 (Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач), ОПК-6 (Способен представлять

результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе).

Теоретический материал

Знания и умения, приобретенные в ходе изучения данной темы, необходимы при решении технологических задач для оптимального подбора факторов, влияющих на протекание химической реакции.

Условие химического равновесия в системе

Предположим, имеется некоторая термодинамическая система в которой протекает химическая реакция

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... \leftrightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + ...$$

Пусть эта реакция протекает при p, T=const.

В момент установившегося равновесия скорости прямой и обратной реакции одинаковы. Таким образом, химическое равновесие – это динамическое равновесие, но к нему применимы законы термодинамического равновесия.

При равновесии в системе соблюдается условие минимума

$$dG=0$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0 .$$

где μ_i – химический потенциал i-того компонента, n_i – число молей i-того компонента в системе.

При химическом взаимодействии изменение чисел молей веществ осуществляется в стехиометрических соотношениях, поэтому величину dn_i можно представить

$$dn_i = \nu_i d\lambda,$$

где $d\lambda$ – приращение числа молей продукта реакции, стехиометрический коэффициент которого равен 1.

λ – химическая переменная реакции. При этом стехиометрические коэффициенты для исходных веществ берутся со знаком “-”, а для продуктов реакции со знаком “+”.

Подставляя в предыдущее выражение вместо dn_i его значение, получим

$$d\lambda\sum_i \nu_i\mu_i = 0.$$

Если произведение равно 0, то должен быть равен 0 по крайней мере один из двух сомножителей, но $d\lambda$ не равно 0 согласно начальному условию. Поэтому обязан быть равен 0 второй сомножитель. Получим уравнение, которое выражает условие химического равновесия в системе:

$$\sum_i \nu_i\mu_i = 0. \qquad (9.1)$$

Данное условие применимо к любым химическим равновесиям в любых системах, поскольку при выводе записанного уравнения не вводилось никаких ограничений.

Закон действия масс

При установившемся равновесии

$$\nu_1^{/}\mu_1^{/} + \nu_2^{/}\mu_2^{/} + ... - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2 - ... = 0. \qquad (9.2)$$

Выразим теперь химические потенциалы компонентов

$$\mu_i = \varphi_i(T) + RT\ln p_i. \qquad (9.3)$$

где p_i – парциальное давление i-того компонента в равновесной смеси

Подставим (9.3) в (9.2):

$$\sum_i \nu_i\varphi_i(T) + RT\ln\frac{p_{A_1^{/}}^{\nu_1^{/}}\cdot p_{A_2^{/}}^{\nu_2^{/}}}{p_{A_1}^{\nu_1}\cdot p_{A_2}^{\nu_2}} = 0.$$

Преобразуем его к виду:

$$\ln \frac{p_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot p_{A_2'}^{\nu_2'}}{p_{A_1}^{\nu_1} \cdot p_{A_2}^{\nu_2}} = -\frac{\sum_i \nu_i \varphi_i(T)}{RT} = \ln K_p .$$

Правая часть записанного уравнения при постоянной температуры есть постоянная величина (K_p).

Отсюда получим уравнение, выражающее закон действия масс для химических реакций в идеальной газовой смеси:

$$K_p = \frac{p_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot p_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{p_{A_1}^{\nu_1} \cdot p_{A_2}^{\nu_2} \ldots} . \qquad (9.4)$$

2) Для идеальной газовой фазы

$$p_i = RTc_i$$

где c_i – молярная концентрация i-того компонента системы

Подставляя вместо p_i его значение, получим:

$$K_p = \frac{c_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot c_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{c_{A_1}^{\nu_1} \cdot c_{A_2}^{\nu_2} \ldots} \cdot (RT)^{\sum_i \nu_i}$$

где $K_c = \frac{c_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot c_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{c_{A_1}^{\nu_1} \cdot c_{A_2}^{\nu_2} \ldots}$, то есть

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\sum_i \nu_i} . \qquad (9.5)$$

3) Известно, что в соответствии с законом Дальтона в идеальной газовой смеси $p_i = x_i \cdot p$, где p – общее давление газовой смеси, x_i – мольная доля $_i$-того компонента

$$K_p = \frac{x_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot x_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{x_{A_1}^{\nu_1} \cdot x_{A_2}^{\nu_2} \ldots} \cdot (p)^{\sum_i \nu_i}, \qquad K_x = \frac{x_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot x_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{x_{A_1}^{\nu_1} \cdot x_{A_2}^{\nu_2} \ldots},$$

то есть

$$K_p = K_p \cdot (p)^{\sum_i \nu_i}. \qquad (9.6)$$

$$K_c = K_x \left(\frac{p}{RT} \right)^{\sum_i \nu_i}. \qquad (9.7)$$

где *Kp, Kc, Kx* – константы химического равновесия

Значение константы химического равновесия дает возможность рассчитать максимальный выход продуктов реакции по заданному составу исходной смеси.

4) Если химическая реакция (1) протекает в реальной газовой смеси, то химические потенциалы компонентов можно выразить через их парциальные фугитивности:

$$\mu_i = \varphi_i(T) + RT \ln f_i$$

и получим еще одну формулу уравнения закона действия масс:

$$K_f = \frac{f_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot f_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{f_{A_1}^{\nu_1} \cdot f_{A_2}^{\nu_2} \ldots}$$

5) Если химическая реакция (1) протекает в реальном растворе, то химические потенциалы веществ можно выразить через их термодинамические активности с помощью

$$\mu_i = \varphi_i(T) + RT \ln a_i$$

Подставим μ_i и получим:

$$K_a = \frac{a_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot a_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{a_{A_1}^{\nu_1} \cdot a_{A_2}^{\nu_2} \ldots}$$

так как $a_i = x_i \cdot \gamma_i$, то

$$K_a = \frac{x_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot x_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{x_{A_1}^{\nu_1} \cdot x_{A_2}^{\nu_2} \ldots} \cdot \frac{\gamma_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot \gamma_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{\gamma_{A_1}^{\nu_1} \cdot \gamma_{A_2}^{\nu_2} \ldots}$$

6) Если раствор идеален или бесконечно разбавлен, то коэффициенты активности или равны 1 или имеют постоянные значения и тогда последнее уравнение приобретает вид:

$$K_x = \frac{x_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot x_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{x_{A_1}^{\nu_1} \cdot x_{A_2}^{\nu_2} \ldots}$$

Если выразить термодинамические активности через **молярность** веществ, то:

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i \qquad K_a = \frac{c_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot c_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{c_{A_1}^{\nu_1} \cdot c_{A_2}^{\nu_2} \ldots} \cdot \frac{\gamma_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot \gamma_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{\gamma_{A_1}^{\nu_1} \cdot \gamma_{A_2}^{\nu_2} \ldots}$$

Если раствор идеален или разбавлен, то

$$K_c = \frac{c_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot c_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{c_{A_1}^{\nu_1} \cdot c_{A_2}^{\nu_2} \ldots}$$

Выразим через моляльности:

$$a_i = m_i \cdot \gamma_i \qquad K_a = \frac{m_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot m_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{m_{A_1}^{\nu_1} \cdot m_{A_2}^{\nu_2} \ldots} \cdot \frac{\gamma_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot \gamma_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{\gamma_{A_1}^{\nu_1} \cdot \gamma_{A_2}^{\nu_2} \ldots}$$

А для идеального или предельно-разбавленного:

$$K_m = \frac{m_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot m_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{m_{A_1}^{\nu_1} \cdot m_{A_2}^{\nu_2} \ldots}$$

Если химическая реакция (обратимая) протекает с участием твердых веществ, то химические потенциалы последних при постоянной температуре остаются постоянными и не меняются в ходе химической реакции. Учитывая данное обстоятельство и преобразуя уравнение (4), получают формы закона действия масс, в которые не входят твердые вещества.

Пример: Пусть протекает следующая химическая реакция в гетерогенной системе

$CaO_{тв.}+CO_{2г}\leftrightarrow CaCO_{3тв}$

если газовая фаза идеальна, то $K_p = \frac{1}{p_{CO_2}}$.

Максимальная работа химической реакции как мера химического сродства

По современным представлениям мерой химического сродства является убыль соответствующего термодинамического потенциала или максимальная работа процесса.

Если система способна совершать max работу (если при протекании реакции термодинамический потенциал будет уменьшаться), то реакция будет протекать в предполагаемом направлении, т.е. слева направо и выход продукта реакции будет тем больше, чем больше значение имеет max работа химической реакции.

Рассчитаем теперь величину максимальной работы химической реакции при *p, T=const* в газовой фазе.

Для такой реакции $dG = d\lambda \sum_i \nu_i \mu_i$

Преобразуем $\frac{dG}{d\lambda} = \sum_i \nu_i \mu_i$

Заменим дифференциалы частными приращениями

$$\frac{\Delta G}{\Delta \lambda} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Для $\Delta\lambda=1$ ΔG^0

$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i$ (в дальнейшем изложении “0” будет опущен, так как речь пойдет только о стандартных значениях ΔG)

Применим последнее уравнение к (1) в газовой фазе:

$$\Delta G = \nu_1^{/}\mu_1^{/} + \nu_2^{/}\mu_2^{/} + ... - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2 - ...$$

$$\mu_i = \varphi_i(T) + RT\ln p_i \qquad \text{и} \qquad \Delta G = \sum_i \nu_i \varphi_i(T) + RT\ln \frac{p_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot p_{A_2'}^{\nu_2'}}{p_{A_1}^{\nu_1} \cdot p_{A_2}^{\nu_2}}$$

Из материала предыдущего раздела

$$\sum_i \nu_i \varphi_i(T) = -RT\ln K_p \qquad \text{и} \qquad \Delta G = -RT\ln K_p + RT\ln \frac{p_{A_1'}^{\nu_1'} \cdot p_{A_2'}^{\nu_2'}}{p_{A_1}^{\nu_1} \cdot p_{A_2}^{\nu_2}}$$

так как A_{max}=-ΔG, то

$$A_{\max} = RT\ln K_p - RT\sum_i \nu_i \ln p_i . \qquad (9.8)$$

- это уравнение для максимальной работы химической реакции при p=const.

Совершенно аналогично для процессов, протекающих при V или T=const.

$$A_{\max} = RT\ln K_c - RT\sum_i \nu_i \ln c_i . \qquad (9.9)$$

- это уравнение для максимальной работы химической реакции при V=const.

Уравнения (9.8) и (9.9) являются уравнениями **изотермы химической реакции.** Оно используется для определения направления протекания химической реакции и условий химического равновесия системы.

$A_{max}>0$ $\rightarrow$

$A_{max}<0$ $\leftarrow$

$A_{max}=0$ $\leftrightarrow$

Для характеристики химического сродства широко используется стандартная величина максимальной работы, а именно величина A_{max} при парциальных давлениях всех реагирующих веществ равных 1 ($p=const$) или при концентрациях реагирующих веществ равных 1 ($V=const$). Т.е. стандартная величина A_{max} равна:

$A_{\max}^0 = RT\ln K_p$ (p=const)

$A_{\max}^0 = RT\ln K_c$ (V=const)

Влияние температуры на состояние химического равновесия

Уравнение изобары и изохоры химической реакции

Уравнение изобары Вант-Гоффа

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}. \qquad (9.10)$$

Уравнение изохоры Вант-Гоффа

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}. \qquad (9.11)$$

Уравнения (9.10) и (9.11) выражают влияние температуры на константу химического равновесия.

Анализ уравнения изобары:

1. Применение данного уравнения к эндотермической обратимой реакции ($\Delta H>0$) дает значение $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p >0$. Это означает, что с увеличением температуры константа химического равновесия увеличивается, то есть равновесие смещается слева направо в сторону увеличения продуктов реакции (с увеличением Т выход продуктов растет).

2. Для экзотермической реакции ($\Delta H<0$) $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p <0$. Следовательно, с увеличением температуры константа химической реакции уменьшается, то есть равновесие смещается справа налево и выход продуктов с повышением температуры падает.

На основе данных о температурной зависимости константы химического равновесия можно рассчитать величину теплового эффекта реакции. Уравнение (4) легко преобразуется в уравнение:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_p = \frac{\Delta H}{R} \qquad \text{и} \qquad \Delta H = -R\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_p \qquad \text{если } \ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$tg\alpha = -\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_p \qquad \text{и} \qquad \Delta H = Rtg\alpha\,.$$

Температурная зависимость константы химического равновесия для узкого интервала температур

Разделим переменные в уравнении Вант-Гоффа:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \tag{9.12}$$

В широком интервале температур необходимо учитывать зависимость теплового эффекта реакции ΔH от температуры. Однако для узкого интервала температур задачу можно упростить, пренебрегая зависимостью ΔH от T, то есть, считая $\Delta H = const$.

Тогда интегрирование последнего уравнения дает:

$$\ln \frac{K_p^2}{K_p^1} = \frac{\Delta \overline{H}(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}.$$

С помощью последнего уравнения можно:

1. Рассчитывать константу химического равновесия K_p^2 при любой заданной температуре T_2 (из выбранного узкого интервала), если известно значение K_p^1 для какой-то одной температуры T_1, а также известно среднее значение теплового эффекта реакции ΔH для заданного интервала температур.
2. Рассчитывать среднюю величину ΔH, если известна величина константы равновесия, по крайней мере, двух значений температуры заданного интервала:

$$\Delta\overline{H} = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{K_p^2}{K_p^1}}{T_2 - T_1}.$$

Температурная зависимость константы химического равновесия для широкого интервала температур

Для решения этой задачи необходимо учесть зависимость теплового эффекта ΔH от температуры $\Delta H=f(T)$.

Эта зависимость выражается уравнением Кирхгоффа:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta c_p, \qquad d\Delta H = \Delta c_p dT$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta c_p dT$$

Подставляя полученное значение ΔH в уравнение (1), получим:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H_0 + \int_0^T \Delta c_p dT}{RT^2} dT$$

Интегрируя его в неопределенных пределах, получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R}\int \frac{\int_0^T \Delta c_p dT}{T^2} dT + J \qquad (9.13)$$

где J – константа интегрирования.

Расчет константы интегрирования J был произведен на основе тепловой теоремы Нернста. Нернст изучал вопросы химического равновесия в области температур, прилегающей к абсолютному нулю, и нашел, что для реакции в конденсированных системах (конденсированными называются такие системы, которые не меняют своего агрегатного состояния при охлаждении до абсолютного нуля) существуют предельные значения:

$$\lim\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \lim\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \text{ при } T \to 0$$

Проведем ряд математических преобразований, используя вышеприведенные уравнения, и получим, что $J=0$, а уравнение (2) будет иметь вид:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R}\int \frac{\int_0^T \Delta c_p dT}{T^2} dT \qquad (9.14)$$

В общем случае

$$J = \sum_{i=1}^{k} \nu_i i_i ,$$

где ν_i - стехиометрический коэффициент, i_i - химическая постоянная.

Расчеты химических равновесий

1) Энтропийный метод

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \qquad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta c_p dT \qquad \Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} \qquad \ln K_p = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} - \frac{\int_{298}^{T} \Delta c_p dT}{RT} + \frac{\int_{298}^{T} \frac{\Delta c_p}{T} dT}{R}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} - \frac{1}{R}\left(\frac{1}{T}\int_{298}^{T} \Delta c_p dT - \int_{298}^{T} \frac{\Delta c_p}{T} dT \right)$$

Отсюда $\ln K_p = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} - \frac{\Phi}{R},$

где $\Phi = \frac{1}{T}\int_{298}^{T} \Delta c_p dT - \int_{298}^{T} \frac{\Delta c_p}{T} dT$

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c^{/} T^{-2},$$

$$\Phi = \mu_0 \Delta a + \mu_1 \Delta b + \mu_2 \Delta c + \mu_3 \Delta c^{/},$$

причем μ_i – функция только температуры.

Значения функций μ_i для разных температур, так же как и значения *a, b, c, c/* для расчета $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c^{/}$ приведены в справочниках.

2) Статистический метод

Речь идет о гипотетической реакции, протекающей в газовой фазе при Т=0.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p,$$

$$\Delta G^0 = \Delta G^0 - \Delta H_0^0 + \Delta H_0^0,$$

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \Delta\left(\frac{G^0 - H_0^0}{T}\right) + \frac{\Delta H_0^0}{T},$$

где $\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ - приведенная энергия Гиббса

$$\frac{G^0 - H_0^0}{T} = \frac{G^0 П - H_{0\,П}^0}{T} + \frac{G^0 B}{T} + \frac{G^0 K - H_{0\,K}^0}{T},$$

$$\Delta\left(\frac{G^0 - H_0^0}{T}\right) = -R\Delta \ln Z,$$

где Z – сумма по состояниям $Z = Z_{пост.} \cdot Z_{вр.} \cdot Z_{кол.} \cdot Z_{эл.}$

Значения приведенной энергии Гиббса для важнейших веществ при различных температурах определены из спектроскопических данных и приведены в справочниках.

$$\ln K_p = -\frac{1}{R}\Delta\left(\frac{G^0 - H_0^0}{T}\right) - \frac{\Delta H_0^0}{RT}$$

Значение ΔH_0^0 находится:

1) при известном значении K_p и приведенной энергии Гиббса для какой-то одной температуры.
2) $\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta H_T^0 + \Delta H_0^0,$ $\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_0^0)$

Значение функции $(H_T^0 - H_0^0)$ находится по спектроскопическим данным и приводится в справочнике, а значение ΔH_T^0 рассчитывается по закону Кирхгоффа.

Расчет состава равновесной смеси

Для практики важно найти состав равновесной смеси или выход продукта при равновесии (равновесный выход). Такие расчеты выполняют на основании закона действующих масс.

Пример 9.1. Пусть требуется найти состав равновесной смеси, участвующей в реакции

$$H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2HI\,,$$

если $K_p = 1$, давление p, температура T; число молей каждого исходного компонента равно его стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции.

Обозначим x – число молей HI, образовавшихся к моменту установления равновесия. Так как вещества реагируют в стехиометрических соотношениях, то для получения x молей HI требуется $x/2$ молей H_2 и $x/2$ молей I_2. Следовательно, в равновесной смеси окажется $(1–x/2)$ молей H_2 и $(1–x/2)$ молей I_2. Для удобства восприятия занесем все вышесказанное в таблицу 9.1.

Таблица 9.1 – Данные для расчета состава равновесной смеси

Пояснения	$n(H_2)$	$n(I_2)$	$n(HI)$
до начала реакции	1	1	0
Прореагировало (образовалось) к моменту наступления равновесия	$x/2$	$x/2$	X
в равновесии	$1–x/2$	$1–x/2$	X

Поскольку для рассматриваемой реакции $\Delta n = 0$, то $K_p = K_c = K_x$ и, следовательно,

$$K_p = \frac{p_{HI}^2}{P_{H_2} P_{I_2}} = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2} n_{I_2}} = \frac{4x^2}{(2-x)^2}.$$

При K_p=1имеем x=0.67 молей *HI*, следовательно, в равновесной смеси будут находиться 1–*x*/2=1–0,67/2=0,665 молей H_2 и столько же молей I_2.

Так как общее число молей в равновесной смеси равно двум

$$\sum n_i = n_{H_2} + n_{I_2} + n_{HI} = (1 - x/2) + (1 - 1x/2) + x = 2,$$

то состав равновесной смеси следующий:

$$\frac{0.665}{2} 100\% = 33.25 мол\% H_2,$$

$$\frac{0.665}{2} 100\% = 33.25 мол\% I_2,$$

$$\frac{0.665}{2} 100\% = 33.25 мол\% HI.$$

2) Равновесные парциальные давления реагентов могут быть выражены и через степень диссоциации α.

Степень диссоциации – это отношение числа молей прореагировавших молекул к их исходному числу.

Задачи для решения на практическом занятии и оценки уровня сформированности компетенций

Указание: во всех задачах считать газы идеальными.

1. При 1273 К и общем давлении 30 атм в равновесной смеси

$$CO_2(г) + C(тв) = 2CO(г)$$

содержится 17% (по объему) CO_2. Сколько процентов CO_2 будет содержаться газе при общем давлении 20 атм? При каком давлении в газе будет содержаться 25% CO_2?

2. При 2000°С и общем давлении 1 атм 2% воды диссоциировано на водород и кислород. Рассчитать константу равновесия реакции

$$H_2O(г) = H_2(г) + 1/2O_2(г)$$ при этих условиях.

3. Константа равновесия реакции

$$CO(г) + H_2O(г) = CO_2(г) + H_2(г)$$

при 500°C равна K_p = 5.5. Смесь, состоящая из 1 моль CO и 5 моль H_2O, нагрели до этой температуры. Рассчитать мольную долю H_2O в равновесной смеси.

4. Константа равновесия реакции

$$N_2O_4(г) = 2NO_2(г)$$

при 25°C равна K_p = 0.143. Рассчитать давление, которое установится в сосуде объемом 1 л, в который поместили 1 г N_2O_4 при этой температуре.

5. Сосуд объемом 3 л, содержащий 1.79×10^{-2} моль I_2, нагрели до 973 K. Давление в сосуде при равновесии оказалось равно 0.49 атм. Считая газы идеальными, рассчитать константу равновесия при 973 K для реакции

$$I_2\ (г) = 2I\ (г).$$

6. Для реакции

$$PCl_5(г) = PCl_3(г) + Cl_2(г)$$

при 250°C $\Delta_r G^0$ = –2508 Дж моль$^{-1}$. При каком общем давлении степень превращения PCl_5 в PCl_3 и Cl_2 при 250° C составит 30%?

7. Для реакции

$$2HI(г) = H_2(г) + I_2(г)$$

константа равновесия $K_P = 1.83 \times 10^{-2}$ при 698.6 K. Сколько граммов HI образуется при нагревании до этой температуры 10 г I_2 и 0.2 г H_2 в трехлитровом сосуде? Чему равны парциальные давления H_2, I_2 и HI?

8. Сосуд объемом 1 л, содержащий 0.341 моль PCl_5 и 0.233 моль N_2, нагрели до 250°C. Общее давление в сосуде при равновесии оказалось равно 29.33 атм. Считая все газы идеальными, рассчитать константу равновесия при 250°C для протекающей в сосуде реакции

$$PCl_5\ (г) = PCl_3\ (г) + Cl_2(г)$$

9. Константа равновесия реакции

$$CO(г) + 2H_2(г) = CH_3OH(г)$$

при 500 K равна $K_P = 6.09 \times 10^{-3}$. Рассчитать общее давление, необходимое для получения метанола с 90% выходом, если CO и H_2 взяты в соотношении 1: 2.

10. При 25°C $\Delta_f G^o$ (NH_3) = –16.5 кДж· моль$^{-1}$. Рассчитать $\Delta_r G$ реакции образования NH_3 при парциальных давлениях N_2, H_2 и NH_3, равных 3 атм, 1 атм и 4 атм соответственно. В какую сторону реакция будет идти самопроизвольно при этих условиях?

11. Экзотермическая реакция

$$CO(г) + 2H_2(г) = CH_3OH(г)$$

находится в равновесии при 500 K и 10 бар. Если газы идеальные, как повлияют на выход метанола следующие факторы: а) повышение T; б) повышение P; в) добавление инертного газа при V = const; г) добавление инертного газа при P = const; д) добавление H_2 при P = const?

12. Константа равновесия газофазной реакции изомеризации борнеола ($C_{10}H_{17}OH$) в изоборнеол равна 0.106 при 503 K. Смесь 7.5 г борнеола и 14.0 г изоборнеола поместили в сосуд объемом 5 л и выдерживали при 503 K до достижения равновесия. Рассчитать мольные доли и массы борнеола и изоборнеола в равновесной смеси.

13. Равновесие в реакции

$$2NOCl(г) = 2NO(г) + Cl_2(г)$$

устанавливается при 227°C и общем давлении 1.0 бар, когда парциальное давление NOCl равно 0.64 бар (изначально присутствовал только NOCl). Рассчитать $\Delta_r G^o$ для реакции. При каком общем давлении парциальное давление Cl_2 будет равно 0.10 бар?

14. Рассчитать общее давление, которое необходимо приложить к смеси 3 частей H_2 и 1 части N_2, чтобы получить равновесную смесь, содержащую 10% NH_3 по объему при 400°C. Константа равновесия для реакции

$$N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г)$$

при 400°C равна $K = 1.60 \times 10^{-4}$.

15. При 250°C и общем давлении 1 атм PCl_5 диссоциирован на 80% по реакции

$$PCl_5\ (г) = PCl_3\ (г) + Cl_2(г).$$

Чему будет равна степень диссоциации PCl_5, если в систему добавить N_2, чтобы парциальное давление азота было равно 0.9 атм? Общее давление поддерживается равным 1 атм.

16. При 2000°С для реакции

$$N_2(г) + O_2(г) = 2NO(г)$$

$K_p = 2.5 \times 10^{-3}$. В равновесной смеси N_2, O_2, NO и инертного газа при общем давлении 1 бар содержится 80% (по объему) N_2 и 16% O_2. Сколько процентов по объему составляет NO? Чему равно парциальное давление инертного газа?

17. Рассчитать стандартную энтальпию реакции, для которой константа равновесия а) увеличивается в 2 раза, б) уменьшается в 2 раза при изменении температуры от 298 К до 308 К.

18. Оксид ртути диссоциирует по реакции

$$2HgO(тв) = 2Hg(г) + O_2(г).$$

При 420°С давление газов равно 5.16×10^4 Па, а при 450°С 10.8×10^4 Па. Рассчитать константы равновесия при этих температурах и энтальпию диссоциации на моль HgO.

19. Для реакции

$$Ag_2CO_3(тв) = Ag_2O(тв) + CO_2(г)$$

получены следующие данные по зависимости константы равновесия от температуры:

T, K	350	400	450	500
K_p	$3.98 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-2}$	$1.86 \cdot 10^{-1}$	1.48

Определить стандартную энтальпию реакции в этом температурном интервале.

20. Зависимость константы равновесия реакции $2C_3H_6(г)=C_2H_4(г)+C_4H_8(г)$ от температуры между 300 К и 600 К описывается уравнением

$$\ln K = -1.04 - 1088/T + 1.51 \times 10^5/T^2.$$

Рассчитать $\Delta_r G^o$, $\Delta_r H^o$ и $\Delta_r S^o$ реакции при 400 К.

Рекомендованная литература

1. Кудряшева, Н. С. Физическая химия: [базовый курс]: учебник для бакалавров / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева ; Сиб. федер. ун-т. – Москва: Юрайт, 2012. – 340 с.
2. Умрихин, В. А. Физическая химия: учеб. пособие / В. А. Умрихин; Рос. гос. геологоразв. ун-т им. С.Орджоникидзе. – М. : КДУ, 2009. – 232 с.
3. Гельфман, М.И. Практикум по физической химии: учеб. пособие/ М. И. Гельфман.- СПб: Лань, 2004.- 256 с.
4. Физическая химия. В 2 кн.: Учеб. Для вузов / К.С.Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н.Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова. 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.

Практическое занятие 10. Растворы

Цель: формирование компетенций через освоение основной терминологии, определений и законов, описывающих физико-химические свойства растворов.

Знать: физико-химические характеристики растворов.

Уметь: оценивать физико-химические характеристики растворов на основании фундаментальных законов естественных наук; рационально организовывать собственную работу.

Практическое занятие формирует следующие компетенции и/или их части: для направления подготовки 04.03.01 – Химия ОК-8 (способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций), ОПК-4 (Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач), ОПК-6 (Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе).

Теоретический материал

На практике чаще всего применяются именно растворы. Следовательно, возникает необходимость в описании и прогнозировании их состава и физико-химических свойств.

Состав растворов обычно выражают в весовых процентах, в молях растворенного вещества на литр раствора (молярность) или на килограмм растворителя (моляльность), а также в мольных долях.

Согласно *закону Рауля*, давление пара растворителя P_1 над раствором пропорционально мольной доле растворителя X_1 в растворе:

$$P_1 = P_1^* X_1,$$

где P_1^* – давление пара чистого растворителя при данной температуре. Для бинарного раствора закон Рауля можно представить в следующем виде:

$$\frac{P_1^* - P_1}{P_1^*} = 1 - X_1 = X_2,$$

то есть относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле X_2 растворенного вещества.

Если оба компонента раствора летучи, то закон Рауля выполняется для каждого из компонентов:

$$P_1 = P_1^* X_1,$$

$$P_2 = P_2^* X_2.$$

Общее давление пара над раствором равно сумме *парциальных давлений* P_1 и P_2:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* X_1 + P_2^* X_2 = P_2^* + \left(P_1^* - P_2^*\right)X_1,$$

то есть давление пара линейно зависит от состава раствора.

В *идеальных* растворах закон Рауля выполняется для обоих компонентов во всем интервале составов.

В *реальных предельно разбавленных* растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества выполняется *закон Генри*:

$$P_2 = K_2 X_2,$$

где K_2 – константа Генри. В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля ($K_2 = P_2^*$).

Для описания свойств реальных растворов вводится понятие *активности*. Активность a_i выражается в виде произведения мольной доли X_i компонента на его *коэффициент активности* γ_i:

$$a_i = \gamma_i X_i.$$

Коэффициенты активности растворителя можно рассчитать на основании отклонений от закона Рауля:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{X_i P_i^*}.$$

При $X_i \to 1$ $\gamma_i \to 1$, то есть $a_i \to X_i$.

Коэффициенты активности растворенного вещества можно рассчитать на основании отклонений от закона Генри:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{X_i K_i}.$$

При $X_i \to 0$ $\gamma_i \to 1$, то есть $a_i \to X_i$.

Вклад компонента в любое экстенсивное свойство Z раствора определяется его *парциальной мольной величиной*. Парциальная мольная величина i-го компонента отражает изменение свойства Z при изменении количества i-го компонента на dn_i при постоянных P, T и составе в расчете на 1 моль:

$$\overline{Z_i} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}.$$

Общее значение свойства Z выражается суммой вкладов всех компонентов:

$$Z = \sum_i n_i \overline{Z_i}.$$

Парциальная мольная энергия Гиббса называется химическим потенциалом μ:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}.$$

Парциальные мольные величины компонентов при постоянных P и T связаны *уравнением Гиббса-Дюгема*:

$$\sum_i n_i d\overline{Z} = 0.$$

Примеры решения задач

Пример 10.1. Рассчитать состав раствора бензол – толуол, который при нормальном давлении кипит при температуре 100° С, а также состав образующегося пара. Раствор считать идеальным. Давления пара чистых бензола и толуола при 100° С равны 1350 Торр и 556 Торр соответственно.

Решение. Мольную долю бензола в растворе находим по закону Рауля:

$760 = 556 + (1350 – 556) \cdot X_1$, откуда $X_1 = 0.257$.

Мольная доля толуола в растворе равна $X_2 = 1 – X_1 = 0.743$.

Мольная доля бензола в паре равна

$$Y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{X_1 P_1^*}{P} = \frac{0.257 \cdot 1350}{760} = 0.456.$$

Соответственно, мольная доля толуола в паре равна $Y_2 = 1 – Y_1 = 0.544$.

Пример 10.2. Мольные объемы CCl_4 и C_6H_6 равны 0.09719 и 0.08927 л· моль$^{-1}$ соответственно, а их парциальные мольные объемы в эквимолярном растворе равны 0.10010 и 0.10640 л· моль$^{-1}$. Рассчитать мольный объем эквимолярного раствора и изменение объема при смешении.

Решение. Объем раствора равен

$V = n_1\overline{V_1} + n_2\overline{V_2} = 0.5 \cdot 0.10010 + 0.5 \cdot 0.10640 = 0.10325$ (л· моль$^{-1}$).

Общий объем до смешения

$V_0 = 0.5 \cdot 0.09719 + 0.5 \cdot 0.08927 = 0.09323$ (л· моль$^{-1}$).

$\Delta V_{\text{смеш.}} = V – V_0 = 0.10325 – 0.09323 = 0.01002$ (л· моль$^{-1}$).

Задачи для решения на практическом занятии и оценки уровня сформированности компетенций

1. Давления пара чистых $CHCl_3$ и CCl_4 при 25° С равны 26.54 и 15.27 кПа. Полагая, что они образуют идеальный раствор, рассчитать давление пара и состав (в мольных долях) пара над раствором, состоящим из 1 моль $CHCl_3$ и 1 моль CCl_4.
2. Дибромэтилен и дибромпропилен при смешении образуют почти идеальные растворы. При 80° С давление пара дибромэтилена равно 22.9 кПа, а дибромпропилена 16.9 кПа. Рассчитать состав пара, находящегося в равновесии с раствором, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0.75. Рассчитать состав раствора, находящегося в равновесии с паром, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0.50.
3. Этанол и метанол при смешении образуют почти идеальные растворы. При 20° С давление пара этанола равно 5.93 кПа, а метанола 11.83 кПа. Рассчитать давление пара раствора, состоящего из 100 г этанола и 100 г метанола, а также состав (в мольных долях) пара над этим раствором при 20° С.
4. Давления пара чистых бензола и толуола при 60° С равны 51.3 и 18.5 кПа. При каком давлении закипит при 60° С раствор, состоящий из 1 моля бензола и 2 молей толуола? Каков будет состав пара?
5. Давления пара чистых C_6H_5Cl и C_6H_5Br при 140° С равны 1.237 бар и 0.658 бар. Рассчитать состав раствора C_6H_5Cl – C_6H_5Br, который при давлении 1 бар кипит при температуре 140° С, а также состав образующегося пара. Каково будет давление пара над раствором, полученным конденсацией образующегося пара?
6. Константа Генри для CO_2 в воде при 25° С равна 1.25×10^6 Торр. Рассчитать растворимость (в единицах моляльности) CO_2 в воде при 25° С, если парциальное давление CO_2 над водой равно 0.1 атм.
7. Константы Генри для кислорода и азота в воде при 25° С равны 4.40×10^9 Па и 8.68×10^9 Па соответственно. Рассчитать состав (в %) воздуха, растворенного

в воде при 25° С, если воздух над водой состоит из 80% N_2 и 20% O_2 по объему, а его давление равно 1 бар.

8. Константы Генри для кислорода и азота в воде при 0° С равны 2.54×10^4 бар и 5.45×10^4 бар соответственно. Рассчитать понижение температуры замерзания воды, вызванное растворением воздуха, состоящего из 80% N_2 и 20% O_2 по объему при давлении 1.0 бар. Криоскопическая константа воды равна 1.86 К· кг· моль$^{-1}$.

9. При 25° С давление пара хлорметана над его раствором в углеводороде при разных мольных долях следующее:

X_{CH3Cl} (р-р)	0.005	0.009	0.019	0.024
P_{CH3Cl}, Торр	205	363	756	946

Показать, что в этом интервале мольных долей раствор подчиняется закону Генри и рассчитать константу Генри.

10. При 57.2° С и давлении 1.00 атм мольная доля ацетона в паре над раствором ацетон-метанол с мольной долей ацетона в растворе $X_A = 0.400$ равна $Y_A = 0.516$. Рассчитать активности и коэффициенты активности обоих компонентов в этом растворе на основе закона Рауля. Давления пара чистых ацетона и метанола при этой температуре равны 786 и 551 Торр соответственно.

11. Для раствора этанол – хлороформ при 35° С получены следующие данные:

$X_{этанола}$ (р-р)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$Y_{этанола}$ (пар)	0	0.1382	0.1864	0.2554	0.4246	1.0000
$P_{общее}$, кПа	39.345	40.559	38.690	34.387	25.357	13.703

Рассчитать коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе закона Рауля.

12. Для раствора CS_2 – ацетон при 35.2° С получены следующие данные:

X_{CS2} (р-р)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

P_{CS2}, кПа	0	37.3	50.4	56.7	61.3	68.3
$P_{ацетона}$, кПа	45.9	38.7	34.0	30.7	25.3	0

Рассчитать коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе закона Рауля.

13. *Для раствора вода – *н*-пропанол при 25° С получены следующие данные:

$X_н$-пропанола (р-р)	0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$P_{воды}$, кПа	3.17	3.13	3.09	3.03	2.91	2.89	2.65	1.79	0.00
$P_н$-пропанола, кПа	0.00	0.67	1.44	1.76	1.81	1.89	2.07	2.37	2.90

Рассчитать активности и коэффициенты активности обоих компонентов в растворе с мольной долей *н*-пропанола 0.20, 0.40, 0.60 и 0.80 на основе законов Рауля и Генри, считая воду растворителем.

14. Парциальные мольные объемы воды и метанола в растворе с мольной долей метанола 0.4 равны 17.35 и 39.01 $см^{3}\cdot моль^{-1}$ соответственно. Рассчитать объем раствора, содержащего 0.4 моль метанола и 0.6 моль воды, а также объем до смешения. Плотности воды и метанола равны 0.998 и 0.791 $г\cdot см^{-3}$ соответственно.

15. Парциальные мольные объемы воды и этанола в растворе с мольной долей этанола 0.2 равны 17.9 и 55.0 $см^{3}\cdot моль^{-1}$ соответственно. Рассчитать объемы воды и этанола, необходимые для приготовления 1 л такого раствора. Плотности воды и этанола равны 0.998 и 0.789 $г\cdot см^{-3}$ соответственно.

16. Парциальные мольные объемы ацетона и хлороформа в растворе с мольной долей хлороформа 0.4693 равны 74.166 и 80.235 $см^{3}\cdot моль^{-1}$ соответственно. Рассчитать объем такого раствора, имеющего массу 1 кг.

17. Плотность 50% (по массе) раствора этанола в воде при 25° С равна 0.914 г·см$^{-3}$. Рассчитать парциальный мольный объем этанола в этом растворе, если парциальный мольный объем воды равен 17.4 см^{3}· моль$^{-1}$.

18. Общий объем раствора этанола, содержащего 1.000 кг воды, при 25° С описывается выражением

$$V(\text{мл}) = 1002.93 + 54.6664\ m - 0.36394\ m^2 + 0.028256\ m^3,$$

где m – моляльность раствора. Рассчитать парциальные мольные объемы воды и этанола в растворе, состоящем из 1.000 кг воды и 0.500 кг этанола.

19. Парциальный мольный объем K_2SO_4 в водном растворе при 25° С описывается выражением

$$V(\text{см}^{3}\cdot\ \text{моль}^{-1}) = 32.28 + 18.216\ m^{1/2},$$

где m – моляльность раствора. Используя уравнение Гиббса-Дюгема, получите выражение для парциального мольного объема воды в этом растворе. Мольный объем чистой воды при 25° С равен 18.079 см^{3}· моль$^{-1}$.

Практическое занятие 11. Коллигативные свойства растворов. Растворимость

Знать: терминологию и основные законы темы.

Уметь: практически использовать фундаментальные законы естественнонаучных дисциплин при оценке коллигативных свойств растворов; стремиться к самообразованию в области профессиональной деятельности.

Практическое занятие формирует следующие компетенции и/или их части: для направления подготовки 04.03.01 – Химия ОК-8 (способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций), ОПК-4 (Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач), ОПК-6 (Способен представлять

результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе).

Теоретический материал

Разбавленные растворы находят широкое практическое применение в технологии материалов электронной техники и в области материаловедения наносистем и наноматериалов. Возникает необходимость изучения, описания, анализа и прогнозирования их свойств и поведения в тех или иных условиях.

Свойства разбавленных растворов, зависящие только от количества нелетучего растворенного вещества, называются *коллигативными свойствами*. К ним относятся понижение давление пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, а также осмотическое давление.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = = K_{\text{К}} \cdot m_2, \tag{11.1}$$

$$\frac{RT_{зам}^2 X_2}{\Delta H_{пл}} = \frac{RT_{зам}^2 M_1 m_2}{\Delta H_{пл}}, \tag{11.2}$$

$$\Delta T_{кип} = \frac{RT_{кип}^2 X_2}{\Delta H_{ис}} = \frac{RT_{кип}^2 M_1 m_2}{\Delta H_{ис}} = K_{\text{Э}} m_2 \cdot \tag{11.3}$$

где m_2 – моляльность раствора, $K_{\text{К}}$ и $K_{\text{Э}}$ – криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные растворителя, X_2 – мольная доля растворенного вещества, $\Delta H_{\text{пл.}}$ и $\Delta H_{\text{исп.}}$ – энтальпии плавления и испарения растворителя, $T_{\text{пл.}}$ и $T_{\text{кип.}}$ – температуры плавления и кипения растворителя, M_1 – молярная масса растворителя.

Осмотическое давление π в разбавленных растворах можно рассчитать по уравнению

$$\pi = \frac{RT}{\overline{V_1}} X_2, \tag{11.4}$$

где X_2 – мольная доля растворенного вещества, $\overline{V_1}$ – мольный объем растворителя. В очень разбавленных растворах это уравнение преобразуется в *уравнение Вант-Гоффа*:

$$\pi = CRT, \tag{11.5}$$

где C – молярность раствора.

Уравнения, описывающие коллигативные свойства неэлектролитов, можно применить и для описания свойств растворов электролитов, введя поправочный коэффициент Вант-Гоффа i, например:

$$\pi = iCRT \quad \text{или} \quad \Delta T_{\text{зам.}} = iK_K \cdot m_2.$$

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации α электролита:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1), \tag{11.6}$$

где ν – количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы.

Растворимость твердого вещества в идеальном растворе при температуре T описывается *уравнением Шредера*:

$$\ln X = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{пл.}}} - \frac{1}{T}\right), \tag{11.7}$$

где X – мольная доля растворенного вещества в растворе, $T_{\text{пл.}}$ – температура плавления и $\Delta H_{\text{пл.}}$ – энтальпия плавления растворенного вещества.

Коллигативные свойства растворов электролитов

Обнаружено, что $\Delta T_{кип.}$, $\Delta T_{зам.}$ и осмотическое давление в растворах электролитов больше, чем у неэлектролитов.

1) Осмотическое давление в растворах электролитов

Вант–Гофф обнаружил, что

$$\Pi = icRT, \tag{11.8}$$

где Π – осмотическое давление; i – изотонический коэффициент Вант–Гоффа.

Изотонический коэффициент (i) приближенно показывает число ионов, на которое распадается молекула сильного электролита.

У слабых электролитов изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации α. Если электролит концентрации c (моль/л) имеет степень диссоциации α и из его молекулы при диссоциации образуется ν ионов, то

$$i = \frac{c(1-\alpha) + \nu c\alpha}{c} = 1 + \alpha(\nu - 1). \qquad (11.9)$$

Из этого уравнения следует, что при $\alpha = 0$ (раствор неэлектролита) $i=1$, а при $\alpha = 1$ (раствор полностью диссоциированного электролита) $i=\nu$.

2) Закон Рауля для растворов электролитов выглядит следующим образом:

$$p_1 = ip_1^* x_1, \qquad p_2 = ip_2^* x_2, \qquad (11.10)$$

Где p_1^* – давление пара над жидким растворителем; p_2^* – давление пара над (чистым) жидким растворителем; i – изотонический коэффициент.

3) *понижение температуры замерзания* раствора электролита:

$$\Delta T_з = -\frac{iRT_{з,1}T_з}{\Delta H^*_{пл,1}} \ln x_1. \qquad (11.11)$$

Где $T_{з,1}$ – температура замерзания чистого растворителя, $T_з$ – температура замерзания раствора, $\Delta H^*_{пл,1}$ – теплота плавления чистого растворителя, i – изотонический коэффициент.

4) *повышение температуры кипения* раствора электролита:

$$\Delta T_к = -\frac{iRT_{к,1}T_к}{\Delta H^*_{исп,1}} \ln x_1, \qquad (11.12)$$

Где $T_{к,1}$ – температура кипения чистого растворителя, $\Delta H^*_{исп,1}$ – теплота испарения чистого растворителя, $T_к$ – температура кипения раствора, i – изотонический коэффициент.

Примеры решения задач

Пример 11.1. Рассчитать растворимость висмута в кадмии при 150 и 200° С. Энтальпия плавления висмута при температуре плавления (273° С) равна 10.5

кДж· моль$^{-1}$. Считать, что образуется идеальный раствор и энтальпия плавления не зависит от температуры.

Решение. Воспользуемся формулой $\ln X = \frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)$.

При 150° С $\ln X = \frac{10500}{8.314}\left(\frac{1}{546} - \frac{1}{423}\right)$, откуда $X = 0.510$

При 200° С $\ln X = \frac{10500}{8.314}\left(\frac{1}{546} - \frac{1}{473}\right)$, откуда $X = 0.700$

Растворимость увеличивается с температурой, что характерно для эндотермического процесса.

Пример 11.2. Раствор 20 г гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление 7.52×10^{-3} атм при 25°С. Определить молярную массу гемоглобина.

Решение.

$$M = \frac{mRT}{V\pi} = \frac{20\times10^{-3}\ \text{кг}\cdot 0.08206\ \text{л}\cdot\text{атм}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot 298.15\ \text{К}}{1\ \text{л}\cdot 7.52\times10^{-3}\ \text{атм}} = 65\ \text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Задачи для решения на практическом занятии и оценки уровня сформированности компетенций

1. Рассчитать минимальную осмотическую работу, совершаемую почками для выделения мочевины при 36.6° С, если концентрация мочевины в плазме 0.005 моль· л$^{-1}$, а в моче 0.333 моль· л$^{-1}$.
2. 10 г полистирола растворено в 1 л бензола. Высота столбика раствора (плотностью 0.88 г· см$^{-3}$) в осмометре при 25° С равна 11.6 см. Рассчитать молярную массу полистирола.
3. Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу 69 кг· моль$^{-1}$. Рассчитать осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 см^3 воды при 25° С в Па и в мм столбика раствора. Считать плотность раствора равной 1.0 г· см$^{-3}$.

4. При 30°С давление пара водного раствора сахарозы равно 31.207 мм рт. ст. Давление пара чистой воды при 30°С равно 31.824 мм рт. ст. Плотность раствора равна 0.99564 $г \cdot см^{-3}$. Чему равно осмотическое давление этого раствора?

5. Плазма человеческой крови замерзает при –0.56°С. Каково ее осмотическое давление при 37°С, измеренное с помощью мембраны, проницаемой только для воды?

6. *Молярную массу фермента определяли, растворяя его в воде и измеряя высоту столбика раствора в осмометре при 20° С, а затем экстраполируя данные к нулевой концентрации. Получены следующие данные:

C, $мг \cdot см^{-3}$	3.211	4.618	5.112	6.722
h, см	5.746	8.238	9.119	11.990

Рассчитать молярную массу фермента.

7. Молярную массу липида определяют по повышению температуры кипения. Липид можно растворить в метаноле или в хлороформе. Температура кипения метанола 64.7°С, теплота испарения 262.8 $кал \cdot г^{-1}$. Температура кипения хлороформа 61.5°С, теплота испарения 59.0 $кал \cdot г^{-1}$. Рассчитайте эбулиоскопические постоянные метанола и хлороформа. Какой растворитель лучше использовать, чтобы определить молярную массу с максимальной точностью?

8. Рассчитать температуру замерзания водного раствора, содержащего 50.0 г этилен-гликоля в 500 г воды.

9. Раствор, содержащий 0.217 г серы и 19.18 г CS_2, кипит при 319.304 К. Температура кипения чистого CS_2 равна 319.2 К. Эбулиоскопическая постоянная CS_2 равна 2.37 $К \cdot кг \cdot моль^{-1}$. Сколько атомов серы содержится в молекуле серы, растворенной в CS_2?

10. 68.4 г сахарозы растворено в 1000 г воды. Рассчитать: а) давление пара, б) осмотическое давление, в) температуру замерзания, г) температуру кипения раствора. Давление пара чистой воды при 20°С равно 2314.9 Па. Криоскопическая

и эбулиоскопическая постоянные воды равны 1.86 и 0.52 К· кг· моль$^{-1}$ соответственно.

11. Раствор, содержащий 0.81 г углеводорода $H(CH_2)_nH$ и 190 г бромистого этила, замерзает при 9.47°С. Температура замерзания бромистого этила 10.00°С, криоскопическая постоянная 12.5 К· кг· моль$^{-1}$. Рассчитать n.

12. При растворении 1.4511 г дихлоруксусной кислоты в 56.87 г четыреххлористого углерода точка кипения повышается на 0.518 град. Температура кипения CCl_4 76.75°С, теплота испарения 46.5 кал· г$^{-1}$. Какова кажущаяся молярная масса кислоты? Чем объясняется расхождение с истинной молярной массой?

13. Некоторое количество вещества, растворенное в 100 г бензола, понижает точку его замерзания на 1.28°С. То же количество вещества, растворенное в 100 г воды, понижает точку ее замерзания на 1.395°С. Вещество имеет в бензоле нормальную молярную массу, а в воде полностью диссоциировано. На сколько ионов вещество диссоциирует в водном растворе? Криоскопические постоянные для бензола и воды равны 5.12 и 1.86 К· кг· моль$^{-1}$.

14. Рассчитать идеальную растворимость антрацена в бензоле при 25° С в единицах моляльности. Энтальпия плавления антрацена при температуре плавления (217° С) равна 28.8 кДж· моль$^{-1}$.

15. Рассчитать растворимость *n*-дибромбензола в бензоле при 20 и 40° С, считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления *n*-дибромбензола при температуре его плавления (86.9° С) равна 13.22 кДж· моль$^{-1}$.

16. Рассчитать растворимость нафталина в бензоле при 25° С, считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления нафталина при температуре его плавления (80.0° С) равна 19.29 кДж· моль$^{-1}$.

17. Рассчитать растворимость антрацена в толуоле при 25° С, считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления антрацена при температуре плавления (217° С) равна 28.8 кДж· моль$^{-1}$.

18. Рассчитать температуру, при которой чистый кадмий находится в равновесии с раствором Cd – Bi, мольная доля Cd в котором равна 0.846. Энтальпия плавления кадмия при температуре плавления (321.1° C) равна 6.23 кДж· моль$^{-1}$.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 12. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ. АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Цель: формирование компетенций через знакомство с терминологией, основными понятиями и законами электрохимии, выработку навыков физико-химических характеристик электролитов и гальванических элементов.

Знать: основные электрохимические законы, механизмы коррозионных процессов, способы борьбы с коррозией, условия их применения, механизмы действия защитных средств на характеристики конструкций.

Уметь: практически использовать фундаментальные знания о закономерностях коррозионных процессов в профессиональной деятельности.

Практическое занятие формирует следующие компетенции и/или их части: для направления подготовки 04.03.01 – Химия ОК-8 (способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций), ОПК-4 (Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач), ОПК-6 (Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе).

Теоретический материал

Электрохимия имеет большое значение в науке и технике. Знание данного раздела необходимо для создания источников питания, защиты материалов от коррозии и решения других прикладных задач.

12.1. Основные понятия и определения

Электрохимия – это раздел физической химии, в котором изучают физико–химические свойства ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов).



Электрохимическая система состоит из:

1) ***Проводники i–го рода*** – вещества, обладающие электронной проводимостью, находящиеся в контакте с электролитом;

2) ***Проводники ii–го рода*** – вещества, обладающие ионной проводимостью – электролиты.

Электролиты – это вещества, которые в растворе или в расплаве самопроизвольно частично или полностью распадаются на ионы – заряженные частицы, способные к самостоятельному существованию.

Электролиты, молекулы которых распадаются на два иона, называются **бинарными** или **симметричными**.

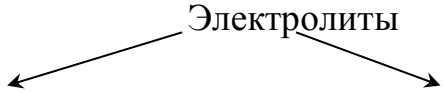
Степень диссоциации (α) – доля продиссоциировавших молекул из числа первоначально взятых.

$$\alpha = N_{дисс} / N_o \qquad (12.1)$$

Где $N_{дисс}$ – число продиссоциировавших молекул; N_o – общее число молекул.

1) α растет с увеличением разбавления раствора;

2) α растет при повышении температуры.



сильные	***слабые***
(α~*1*) Диссоциируют в растворе на ионы практически полностью (*NaOH, HCl,* HNO_3, неорг. и орг. соли)	(α<*0,03*) Частично диссоциируют в растворе на ионы (органические кислоты и основания и некоторые неорганические соединения)

В растворах электролитов наблюдается большее отклонение от идеальности, чем в растворах неэлектролитов. Это объясняется электростатическим взаимодействием между ионами.

Рассмотрим сильный электролит:

$$A^{v+}B^{v-} \leftrightarrow v_+A^{z+} + v_-B^{z-},$$

где

$$v = v_+ + v_-.$$

Химический потенциал электролита

$$\mu_2 = v_+\mu_+ + v_-\mu_-. \qquad (12.2)$$

Мы знаем, что $\mu_2 = \mu_2^0 + RT\ln a_2.$

Тогда

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT\ln a_+ \qquad \mu_- = \mu_-^0 + RT\ln a_- \qquad (12.3)$$

Подставим (12.3) в (12.2):

$$\mu_2^0 + RT\ln a_2 = (v_+\mu_+^0 + v_-\mu_-^0) + RT(v_+\ln a_+ + v_-\ln a_-).$$

Выбрав стандартное состояния

$$\ln a_2 = v_+\ln a_+ + v_-\ln a_-$$

или $$a_2 = a_+^{v+}a_-^{v-}. \qquad (12.4)$$

Так как активности отдельных ионов мы не можем определить из опыта, то введем понятие ***средняя ионная активность ионов электролита*** – среднее геометрическое из активностей катиона и аниона электролита.

$$a_{\pm} = (a_{+}^{v+} a_{-}^{v-})^{1/v}, \qquad (12.5)$$

$$v = v_{+} + v_{-}.$$

Подставим (12.4) в (12.5):

$$a_2 = a_{\pm}^{y} \qquad (12.6)$$

$$a_{+} = \gamma_{+} m_{+},$$

$$a_{-} = \gamma_{-} m_{-}, \qquad (12.7)$$

где γ_{+} и γ_{-} – коэффициенты активности катиона и аниона, m_{+} и m_{-} – моляльность катиона и аниона в растворе электролита:

$$m_{+} = m v_{+},$$

$$m_{-} = m v_{-}.$$

Преобразовав (12.6) и (12.7) получим:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}, \qquad (12.8)$$

где $\gamma_{\pm}$ – ***средний коэффициент активности электролита*** – он представляет собой среднее геометрическое из коэффициентов активности катиона и аниона, а средняя концентрация электролита m± – среднее геометрическое из концентраций катиона и аниона (помним, что среднее геометрическое – $\sqrt[n]{a_1 a_2 a_3 \ldots a_n}$).

В разбавленных растворах $\gamma_{\pm}$ – зависит от общей концентрации всех присутствующих в растворе электролитов и зарядов ионов, т. е. $\gamma_{\pm}$ зависит от ионной силы раствора, которая рассчитывается:

$$I = 1/2 \sum m_i z_i^2, \qquad (12.9)$$

где m_i – мольная концентрация *i*–того иона; z_i – заряд иона.

Пример: Рассчитаем ионную силу $CaBr_2$:

$$I_{CaBr_2} = 1/2(m_{Ca^{2+}} z^2_{Ca^{2+}} + m_{Br^-} z^2_{Br^-}) = 1/2(m_{Ca^{2+}} 2^2 + m_{Br^-} 1^2) = 3m_{CaBr_2}$$

Правило постоянства ионной силы (Льюис и Рендал) – В разбавленных растворах коэффициент активности сильного электролита одинаков для всех растворов с одной и той же ионной силой независимо от природы электролитов.

Правило справедливо при концентрациях не более 0,02М.

Пример: Рассчитаем ионную силу растворов электролитов:

1) 0,1М раствор $CaCl_2$, $CoBr_2$, $CuCl_2$,

$$I = 1/2(0{,}1 \cdot 2^2 + 0{,}2 \cdot 1^2) = 0{,}3.$$

2) 1М раствор $CaCl_2$, $CoBr_2$, $CuCl_2$,

$$I = 1/2(1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 1^2) = 3.$$

12.2. Электролитическая диссоциация

Теория электролитической диссоциации была создана в 1884 – 1887 гг. шведским химиком Аррениусом.

Электролитическая диссоциация – процесс распада веществ в расплаве или растворе на ионы.

Молекулы кислот, оснований и солей при растворении распадаются на противоположно заряженные ионы. Наряду с *диссоциацией* происходит образование молекул из ионов (*ассоциация*).

Раствор электролита по аррениусу – смесь молекул растворителя, молекул и ионов электролита, в которой отсутствует взаимодействие между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя.

Пример: Электролит $AB = A^+ + B^-$

$$K_{дис.} = \frac{c_{A^+} c_{B^-}}{c_{AB}},$$

где c – концентрация электролита, причем

$$c_{A^+} = \alpha \cdot c, \qquad c_{B^-} = \alpha \cdot c,$$

$$c_{AB} = c(1 - \alpha),$$

и α – степень диссоциации.

Тогда

$$K_{дис.} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \tag{12.10}$$

Это ***закон разбавления Оствальда***.

При *1–* $\alpha \approx 1$ (если α – мало)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{дис.}}{c}}.$$

$K_{дис}$ зависит от природы растворителя и температуры и не зависит от концентрации электролита в растворе.

12.4. Основные понятия электростатической теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля

В основу теории положены следующие допущения:

1) между ионами в растворе действуют только силы электростатического взаимодействия. Всеми другими видами межмолекулярных, ионных и других взаимодействий теория пренебрегает;

2) в соответствии с теорией каждый ион в растворе (центральный) окружен ионной атмосферой, то есть скоплением из противоположно заряженных ионов;

3) в своей теории Дебай и Хюккель заменили дискретное поле электрических зарядов непрерывным электрическим полем, что позволило им применять более простые законы электростатики непрерывного поля;

4) Дебай и Хюккель пренебрегли собственными размерами ионов в растворе и рассматривали ионы, как точечные электрические заряды;

5) диэлектрическую проницаемость раствора принимают равной диэлектрической проницаемости чистого растворителя.

Теория не учитывает сольватацию ионов, особенности их строения, поляризуемость и т. д.

Для среднего $\gamma_{\pm}$:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} \cdot |z_k \cdot z_a| \cdot I^{1/2}. \qquad (12.14)$$

Это ***предельный закон Дебая***, где A_{γ} – предельный коэффициент (табл. величина); I – ионная сила.

Во втором приближении теории Дебая–Хюккеля конечные размеры ионов учитываются с помощью параметра a, определяемого как среднее расстояние при максимальном сближении ионов (некоторая эмпирическая константа).

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A_{\gamma} \cdot |z_k \cdot z_a|}{1 + B \cdot a \cdot I^{1/2}} \cdot I^{1/2}, \qquad (12.15)$$

где B – табличная величина.

Применимость теории Дебая–Хюккеля не ограничивается только вычислением коэффициентов активности. На основе этих соотношений можно получить выражение для осмотического коэффициента, относительной парциальной молярной энтальпии и других свойств растворов.

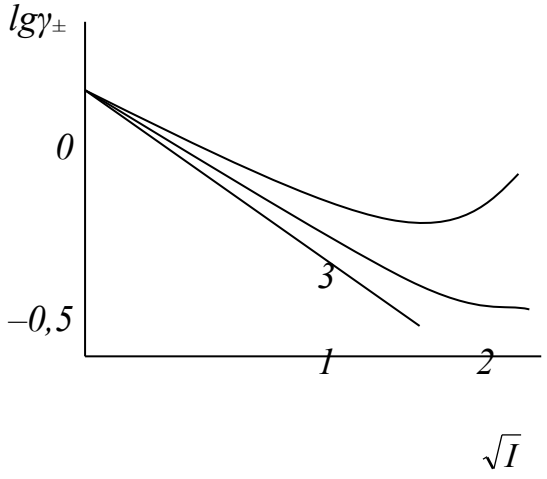


Рисунок 12.1 – Зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ *от* $\sqrt{I}$ *для LiCl: 1 – предельный закон (8.15),2– по уравнению второго приближения (12.16), 3 – экспериментальная кривая*

В области невысоких и средних значений ионной силы (I<2) γ электролита обычно меньше 1, поэтому $\beta < \beta_0$ (т. е. концентрационная константа равновесия меньше термодинамической).

В случае слабых кислот уменьшение γ приводит к увеличению β, а в системах с малорастворимыми соединениями уменьшение γ вызывает увеличение растворимости. Эти и другие влияния электролитов, т. е. ионной силы на термодинамические характеристики реакции в растворе, называют *солевым эффектом*.

12.5. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ДВИЖЕНИЕ ИОНОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ. ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНОВ

При наложении электрического поля беспорядочное тепловое движение ионов в растворе переходит в упорядоченное движение к противоположно заряженным электродам – *миграция (перенос)*. Одновременно с возрастанием скорости движения ионов возрастает сопротивление среды – *электрофоретическое и релаксационное торможение*. Поэтому через некоторый промежуток времени скорость становится постоянной.

$$v_i = \frac{e \cdot z_i \cdot U}{R \cdot l},$$

Где e – элементарный электрический заряд; z_i – количество элементарных электрических зарядов (зарядность иона); u – разность потенциалов между электродами; l – расстояние между электродами.

Абсолютная скорость (электрическая подвижность ионов):

$$u_i = e \cdot z_i / R, \qquad м^2 / В \cdot с, \tag{12.16}$$

Где r – фактор, характеризующий сопротивление среды, зависящий от температуры, природы иона и растворителя.

Каждый ион переносит определенное количество электричества, зависящее от заряда, концентрации ионов и скорости их движения в электрическом поле.

Число переноса ионов *i*–го вида – отношение количества электричества q_i, перенесенного данным видом ионов, к общему количеству электричества q, перенесенному всеми ионами, находящимися в растворе:

$$t_i = \frac{q_i}{q}. \qquad (12.17)$$

Таким образом, сумма чисел переноса всех видов ионов в растворе равна 1.

Пример: для бинарного электролита $KA \rightarrow K^+ + A^-$

$$q_+ = ez_+c_+u_+,$$

$$q_- = ez_-c_-u_-,$$

$$t_+ = \frac{q_+}{q} = \frac{\mathbf{ez_+c_+u_+}}{\mathbf{ez_+c_+u_+ + ez_-c_-u_-}}.$$

так как раствор электронейтрален, то

$$z_+c_+ = z_-c_-$$

и $$t_+ = \frac{\mathbf{u_+}}{\mathbf{u_+ + u_-}}, \qquad t_- = \frac{\mathbf{u_-}}{\mathbf{u_+ + u_-}}. \qquad (12.18)$$

это **числа переноса катионов (анионов).**

таким образом, число переноса данного вида ионов зависит от электрической подвижности обоих видов ионов, то есть оно различно для разных электролитов.

Электрическая проводимость растворов электролитов

1) Удельная электрическая проводимость

Электрическая проводимость – мера способности веществ проводить электрический ток (L) , она обратна электрическому сопротивлению.

Так как

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

то

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \cdot \frac{S}{l}, \qquad (12.19)$$

где ρ – удельное сопротивление, Ом·м; S – поперечное сечение, $м^2$; l – длина проводника, м); χ – удельная электрическая проводимость, См/м (Сименс=1/Ом).

Удельная электрическая проводимость раствора электролита – это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 $м^2$ и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

она определяется количеством ионов, переносящих электричество и скоростью их миграции.

$$I = F \cdot S \cdot \sum z_i \cdot c_i \cdot v_i,$$

где I – количество электричества, проходящее через проводник за 1 секунду; z_i – зарядность; v_i – скорость движения в электрическом поле; F – сила, действующая на ион; c_i – концентрация; U – разность потенциалов между электродами.

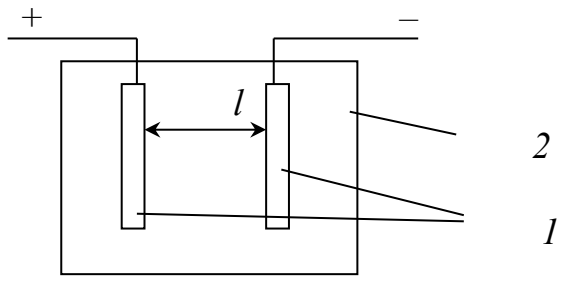


Рисунок 12.2 – Электролизер: 1 – электроды, 2 – раствор электролита

Так как

$$v_i = \frac{u_i \cdot U}{l},$$

учитывая подвижность ионов u, получим:

$$I = F \cdot S \cdot \frac{U}{l} \sum z_i \cdot c_i \cdot u_i .$$

Тогда

$$\chi = F \sum z_i \cdot c_i \cdot u_i .$$

При повышении температуры возрастают скорость движения ионов и удельная электрическая проводимость:

$$\chi_2 = \chi_1[1 + a(T_2 + T_1)], \qquad (12.20)$$

где a – температурный коэффициент электрической проводимости (для сильных кислот a=0,016, для сильных оснований a=0,019, для солей a=0,022).

Для бинарных электролитов

$$\chi = \alpha \cdot z \cdot F \cdot c(u_+ + u_-) \cdot 10^3. \qquad (12.21)$$

Зависимость удельной электрической проводимости растворов некоторых электролитов от концентрации представлена на рис. 12.3.

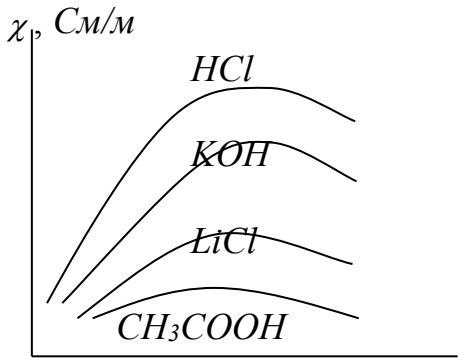


Рисунок 12.3 – Зависимость удельной электрической проводимости некоторых электролитов от концентрации

2) Молярная электрическая проводимость

Молярная электрическая проводимость – мера электрической проводимости всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моль электролита при данной концентрации.

Она численно равна электрической проводимости объема V ($м^3$) раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, с межэлектродным расстоянием 1 м, причем каждый электрод имеет такую площадь, что бы в этом объеме содержался 1 моль растворенного вещества.

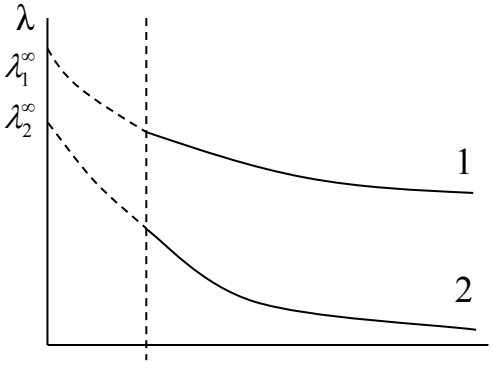


Рисунок 12.4 – Зависимость молярной электрической проводимости растворов сильных (1) и слабых (2) электролитов от концентрации

(12.22)

$$\lambda = \chi \cdot V = \chi / c,$$

где λ – молярная проводимость, $См \cdot м^2 / моль$; χ – удельная электрическая проводимость, См/м; V – разведение раствора, $м^3 / моль$; c – концентрация, $моль / м^3$.

Если [c]=моль/л, то

$$\lambda = \frac{\chi}{\mathbf{c}} \cdot 10^{-3} = \alpha \cdot z \cdot F(u_+ + u_-).$$

λ с разведением возрастает и стремится к λ^∞ – электрическая проводимость гипотетического бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатичесого взаимодействия.

$$\lambda^\infty = z \cdot F \cdot (u_+^\infty + u_-^\infty). \qquad (12.23)$$

Произведение $\lambda_i^\infty = z \cdot F \cdot u_i^\infty$ называется предельной молярной электрической проводимостью иона. Тогда

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty. \qquad (12.24)$$

Это **закон Кольрауша** (закон независимого движения ионов).

Разделим (12.25) на (12.26):

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty} = \alpha \cdot f_\lambda,$$

где $f_\lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}$ – коэффициент электрической проводимости.

Константу диссоциации бинарного электролита можно рассчитать по уравнению:

$$K_\partial = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)}. \qquad (12.25)$$

Это **закон разбавления Оствальда.**

Теория электрической проводимости растворов

Дебаем и Онзагером предложена теория электрической проводимости растворов, представляющая собой развитие основных положений электростатической теории растворов Дебая – Хюккеля.

По теории Дебая–Онзагера снижение молярной электрической проводимости при переходе от бесконечно разбавленного раствора к растворам конечных концентраций связано с уменьшением скорости движения ионов. Это

объясняется появлением эффектов торможения движения ионов, возникающих за счет сил электростатического взаимодействия между ионом и его ионной атмосферой.

Эффекты электрофоретического и релаксационного торможения



(а) *(б)*

Рисунок 12.7 – Движение центрального иона и его ионной атмосферы в электрическом поле

(а) При наложении на раствор электрического поля ион, рассматриваемый как центральный, и его ионная атмосфера, обладающие обратными по знаку зарядами, движутся в противоположных направлениях. Поскольку ионы гидратированы, то движение центрального иона происходит не в неподвижной среде, а в среде, перемещающейся ему навстречу. Поэтому движущийся ион находится под влиянием дополнительной тормозящей силы (*силы электрофоретического торможения*), что приводит к снижению его скорости.

(б) При движении иона в электрическом поле симметрия ионной атмосферы нарушается. Это связано с тем, что перемещение иона сопровождается разрушением ионной атмосферы в одном положении иона и формированием ее в другом, новом. Этот процесс происходит с конечной скоростью в течение некоторого времени, которое называется *временем релаксации*.

Сила, действующая на ионы и определяющая их скорость:

$$F = F_0 - (F_э + F_p),$$

где F_0 – сила поля; $F_э$ и F_p – силы электрофоретического и релаксационного торможения.

Таким образом,

$$\lambda_c = \lambda^{\infty} - (\Delta\lambda_э + \Delta\lambda_p), \qquad (12.26)$$

где λ_c – молярная электрическая проводимость при данной концентрации; $\Delta\lambda_э$ и $\Delta\lambda_p$ – уменьшение электрической проводимости за счет эффектов электрофоретического и релаксационного торможения.

Пример: Для 1,1–валентного электролита

$$\lambda_c = \lambda^{\infty} - (A + B \cdot \lambda^{\infty})\sqrt{c}. \qquad (12.27)$$

Это **уравнение Онзагера**, где А и В – константы, полученные с учетом сил релаксационного и электрофоретического торможения и зависящие от диэлектрической проницаемости ε и вязкости η растворителя и температуры.

$$A = 82{,}4/(\varepsilon T)^{1/2}\eta$$
$$B = 8{,}20 \cdot 10^5/(\varepsilon T)^{3/2'}$$

где ε – диэлектрическая проницаемость; η – вязкость растворителя.

12.6. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

При переходе заряженных частиц (ионы, электроны) через границу раздела двух фаз, например раствор электролита – металл, возникает *электрохимическая реакция*.

В результате металл и раствор приобретают электрический заряд, и на границе их раздела создается *двойной электрический слой*, которому соответствует *скачок потенциала*.

Электродные процессы представляют собой окислительно-восстановительные реакции, которые можно записать в виде:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ze^- \leftrightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 \text{ (Или ox+ze}^-\leftrightarrow\text{red)}$$

электроды → обратимые (cu в растворе cu^{2+})

необратимые (cu в растворе hcl)

Из обратимых электродов можно составить *обратимые электрохимические цепи*.

$Ox_1 + red_2 \leftrightarrow red_1 + ox_2$

Элемент даниэля-якоби $zn|zn^{2+}||cu^{2+}|cu$

$Zn+cu^{2+}\leftrightarrow zn^{2+}+cu$

Электрохимические системы

Электрохимическая система состоит из:

3) *Проводники i-го рода* - вещества, обладающие электронной проводимостью, находящиеся в контакте с электролитом;

4) *Проводники ii-го рода* - вещества, обладающие ионной проводимостью – электролиты.

На границе раздела двух фаз происходит перенос электрического заряда, то есть протекает электрохимическая реакция.

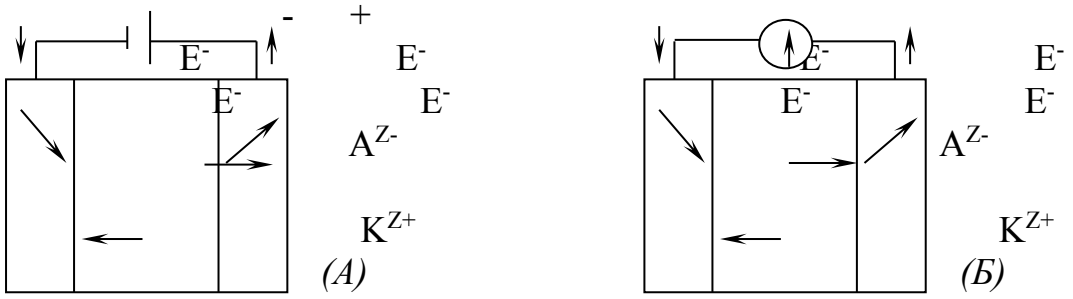


Рис. 12.8. Схематическое изображение электрохимических систем

(а) при *электролизе* за счет внешней электрической энергии в системе возникают химические превращения.

На границах i – ii идут процессы:

Восстановления: $k^{z+} + ze^- \rightarrow k$

Окисления: $a^{z-} \rightarrow a + ze^-$

(б) в химическом источнике электрического тока – *гальваническом элементе* – энергия химического процесса переходит в электрическую.

В обоих случаях обеспечивается протекание электрического тока в цепи. На катоде идет восстановление (катодный процесс). На аноде – окисление (анодный процесс)

Движение ионов в электрическом поле. Числа переноса ионов

При наложении электрического поля беспорядочное тепловое движение ионов в растворе переходит в упорядоченное движение к противоположно заряженным электродам – *миграция (перенос)*. Одновременно с возрастанием скорости движения ионов возрастает сопротивление среды (электрофоретическое и релаксационное торможение). Поэтому через некоторый промежуток времени скорость становится постоянной.

$$v_i = \frac{e \cdot z_i \cdot U}{R \cdot l}, \qquad (12.28)$$

Где e - элементарный электрический заряд, z_i – количество элементарных электрических зарядов (зарядность иона), u – разность потенциалов между электродами, l – расстояние между электродами.

Абсолютная скорость (*электрическая подвижность* ионов):

$$u_i = e \cdot z_i / R, \qquad \text{м}^2/\text{в}\cdot\text{с}, \qquad (12.29)$$

Где r - фактор, характеризующий сопротивление среды, зависящий от температуры, природы иона и растворителя.

Каждый ион переносит определенное количество электричества, зависящее от заряда, концентрации ионов и скорости их движения в электрическом поле.

Число переноса ионов i-го вида – отношение количества электричества q_i, перенесенного данным видом ионов, к общему количеству электричества q, перенесенному всеми ионами, находящимися в растворе:

$$t_i = \frac{q_i}{q}. \qquad (12.30)$$

Таким образом, сумма чисел переноса всех видов ионов в растворе равна 1.

Пример: для бинарного электролита

$$К\ а \rightarrow к^+ + а^-$$

$$Q+ = ez_+c_+u_+ \qquad q- = ez_-c_-u_-$$

$$t_+ = \frac{q_+}{q} = \frac{\mathbf{ez_+c_+u_+}}{\mathbf{ez_+c_+u_+ + ez_-c_-u_-}}. \qquad (12.31)$$

А так как раствор электронейтрален, то $z_+c_+ = z_-c_-$

$$t_+ = \frac{\mathbf{u_+}}{\mathbf{u_+ + u_-}} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{\mathbf{u_-}}{\mathbf{u_+ + u_-}} \qquad (12.32)$$

Число переноса катионов (анионов).

Таким образом, число переноса данного вида ионов зависит от электрической подвижности обоих видов ионов, то есть оно различно для разных электролитов.

Эдс и электродный потенциал

Электрической характеристикой электрода является **потенциал**, а электрохимической цепи – *электродвижущая сила (эдс),* равная алгебраической сумме скачков потенциала, возникающих на границах раздела фаз, входящих в состав цепи.

Если электрохимический элемент работает термодинамически обратимо при *p,t=const*, то согласно второму началу термодинамики уменьшение Δg равно максимальной полезной работе, которая равна электрической энергии *zfe*, получаемой от элемента:

$$-\Delta g = zfe, \qquad (12.33)$$

Где e – электродвижущая сила элемента (эдс)

$$E = \frac{\Delta G}{zF} \qquad (12.34)$$

Эдс элемента называется разность потенциалов на полюсах обратимого электрохимического элемента. Эдс измеряют компенсационным методом: эдс вспомогательного элемента e_0 сравнивается с неизвестной эдс e. В качестве вспомогательного элемента используется элемент вестона, который длительное время сохраняет постоянное значение $(hg)cd|cdso_4||hg_2so_4,hg$.

Стандартный потенциал (e^0) представляет собой величину, характерную для данного электродного процесса и зависит от температуры и природы растворителя (таблица стандартных электродных потенциалов).

Пример: в стандартных условиях $e^0_{h+,h2}=0$

Для системы na^+,na можем рассчитать $(2na+2h^+ \leftrightarrow 2na^+ + h_2)$

$$E^0 = e^0_{h+,h2} - e^0_{na+,na} = - e^0_{na+,na}$$

12.8. Электрохимические цепи

Химические цепи

Источником электрической энергии служит химическая реакция (с двумя и одним электролитом).

А) с двумя электролитами

Пример: элемент даниэля-якоби

Б) с одним электролитом (2 вида)

1 вид

На одном электроде протекает реакция с участием катиона электролита (электрод i-го рода), а на другом – с участием аниона электролита (электрод ii-го рода).

Пример:

$(-)\ zn|zncl_{2aq}|hg_2cl_2,hg\ (+)$

На аноде *(+)* $hg_2cl_{2(m)}+2e^-\leftrightarrow 2hg_{(m)}+2cl^-$

На катоде *(-)* $zn^{2+}+2e^-\leftrightarrow zn_{(m)}$

Суммарная реакция $hg_2cl_{2(m)} - zn^{2+}\leftrightarrow 2hg_{(m)}+2cl^- - zn_{(m)}$

Тогда $hg_2cl_{2(m)}+ zn_{(m)} \leftrightarrow 2hg_{(m)}+2cl^-+ zn^{2+}$

$$E_+ = E^0_{Cl^-|Hg_2Cl_2,\mathbf{Hg}} - b_0 \ln a_{Cl^-}$$

$$E_- = E^0_{Zn^{2+}|Zn} + \frac{b_0}{2} \ln a_{Zn^{2+}}$$

$$E = E_+ - E_- = E^0_{\pm} - 3\frac{b_0}{2} \ln a_{\pm},$$

Где $E^0_{\pm} = E^0_{Cl^-|Hg_2Cl_2,\mathbf{Hg}} - E^0_{Zn^{2+}|Zn}$

$$a_{Zn^{2+}} \cdot a^2_{Cl^-} = a^3_{\pm}$$

2 вид

Протекают реакции с участием одного и того же аниона электролита.

Пример: *(-) hg, $hg_2cl_2|kcl_{aq}|cl_2$, pt (+)*

На аноде *(+)* $cl_2+2e^-\leftrightarrow 2cl^-$

На катоде *(-)* $hg_2cl_{2(m)}+2e^-\leftrightarrow 2cl^-+2hg_{(m)}$

Суммарная реакция $2hg_{(m)}+cl_{2(m)} \leftrightarrow hg_2cl_{2(m)}$

$$E_+ = E^0_{Cl^-|Cl_2} - b_0 \ln a_{Cl^-}$$

$$E_- = E^0_{Cl^-|Hg_2Cl_2,\mathbf{Hg}} - b_0 \ln a_{Cl^-}$$

$$E = E_+ - E_- = E^0_{Cl^-|Cl_2} - E^0_{Cl^-|Hg_2Cl_2,Hg} = \mathbf{E^0}$$

В этом элементе э.д.с. Не зависит от концентрации электролита (*kcl*) и равна стандартной э.д.с.

12.9. Электролиз

Прохождение постоянного электрического тока через расплавы и растворы солей, кислот и щелочей обусловлено окислительно-восстановительными реакциями, протекающими на электродах. Это явление называется электролизом.

I закон фарадея: масса вещества (m), претерпевшего химическое превращение под действием электрического тока, пропорциональна количеству протекшего электричества (q):

$$M = k_э \cdot q \qquad (12.35)$$

Где $k_э$ – электрохимический эквивалент – масса прореагировавшего вещества при протекании единицы количества электричества, г/кл, г/а·ч.

Ii закон фарадея: при прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества массы различных веществ, участвующих в электродных реакциях, пропорциональны их молярным массам эквивалентов ($м_{экв.}$):

$$M_1 : m_2 : m_3 = m_{экв.1} : m_{экв.2} : m_{экв.3} \qquad (12.36)$$

Следствие из законов фарадея:

Для электрохимического превращения 1 моль-экв любого вещества требуется одинаковое количество электричества f, называемое постоянной фарадея. Оно составляет 96485 кл/моль-экв.

Уравнение, объединяющее оба закона фарадея:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}, \qquad (12.37)$$

Где $м$ – молярная масса вещества, i – сила тока, t – время процесса, z – число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Количество электричества Q равно произведению силы тока на время:

$$Q = I \cdot t, \qquad (12.38)$$

где Q–количество электричества в Кл; I–сила тока в А; t– время в с.

Каждому кулону электричества, прошедшему через электролит, соответствует определенное количество выделяющегося вещества.

Явления электролиза положены в основу метода измерения силы тока и определения практической единицы такой силы – ампера.

12.10. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрия (от лат. potentia - сила, мощность и греч. metreo- измеряю), электрохимический метод исследования и анализа веществ, основанный на зависимости равновесного электродного потенциала E от термодинамической активности a компонентов электрохимической реакции:

$$aA + bB + ... + ne \leftrightarrow mM + pP + \dots .$$

Эта зависимость описывается уравнением Нернста.

Существует несколько методов потенциметрии:

- *Прямая потенциометрия*
- *ионометрии* (*pX-метрии*)
- pH-*метрия*
- *редоксметрия*
- *потенциометрическое титрование*.

12.11. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Электрохимическая коррозия – самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их электрохимического взаимодействия с окружающей, электролитически проводящей средой.

Главная особенность электрохимической коррозии состоит в том, что в процессе ее течения, ионизация атомов металла и восстановление окислителя, содержащегося в коррозионной среде – пространственно разделенные акции, а их скорости определяются величинами электродных потенциалов. Кроме того, процесс электрохимической коррозии сопровождается наличием электрического тока в корродирующем металле.

Этот тип коррозии наиболее распространен.

Чем отрицательнее величина электродного потенциала металла, тем выше склонность металла посылать свои катионы в раствор. Значения ($E^0_{ме}$) для большинства металлов и химических соединений приводятся в таблице, называемой рядом напряжений.

Скорость процесса растворения металла (анодного процесса) характеризуется соответствующим значением плотности анодного тока (i_a), а скорость процесса осаждения ионов металла из раствора – плотностью катодного тока (i_k). В условиях термодинамического равновесия $i_a = i_k$.

Пассивность металлов

Явление пассивности металлов открыто более двух веков назад, но продолжает активно изучаться, т.к. имеет огромное практическое значение.

Пассивность - это состояние относительно высокой коррозионной стойкости металла, вызванное торможением анодного процесса.

К переходу в пассивное состояние склонны *Fe, Cr, Ni, Ti, Al* и многие другие металлы.

Если в коррозионной среде присутствуют активные ионы, например Cl^-, то состояние пассивности преждевременно нарушается. Это происходит при потенциале “пробоя” $E_{пр}$ - происходит прорыв пассивной пленки, сформировавшейся во второй области. При этом характер разрушения металла – *питтинговая коррозия*.

I- область перепассивации, начинающаяся по достижении потенциала перепассивации $\varphi_{пер}$.

Скорость коррозии вновь возрастает при увеличении потенциала анода.

В тех случаях, когда для метала не характерно явление перепассивации, связанное с его переменной валентностью, смещение потенциала в положительную сторону может вызвать выделение кислорода по реакции $4OH^- - O_2 + 2H_2O + 4e^-$, либо протекание процесса анодирования – образования толстого слоя оксида на поверхности металла. Первый из этих процессов начинается при

достижении равновесного значения потенциала Eo_2 , а второй – значения потенциала E_{OH}.

Задачи для решения на практическом занятии и оценки уровня сформированности компетенций

1. Эквивалентная электропроводность хлоруксусной кислоты при 25 °C равна 109,0 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$. Известно, что эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении (λ_∞) этой кислоты равна 389,5 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$. Определить степень диссоциации кислоты. Результат округлить до 2-го знака после запятой.
2. При 18 °C эквивалентная электропроводность раствора $Mg(NO_3)_2$ равна 62,57 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$. Найти степень диссоциации этого раствора, если эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении (λ_∞) равна 109,8 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$. Результат округлить до 2-го знака после запятой.
3. Эквивалентная электропроводность раствора пропионовой кислоты C_2H_5COOH равна 5,5 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$. Рассчитать степень диссоциации раствора, если эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении (λ_∞) равна 387 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$. Результат округлить до 3-го знака после запятой.
4. Определить степень диссоциации раствора KNO_3, эквивалентная электропроводность которого равна 118,2 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$. Необходимые значения предельных подвижностей соответствующих ионов взять из таблицы. Результат округлить до 3-го знака после запятой.
5. Константа диссоциации бензойной кислоты C_6H_5COOH равна $6{,}3 \cdot 10^{-5}$. Вычислить при какой концентрации степень диссоциации C_6H_5COOH будет равна 3%.

6. Константа диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH равна $1{,}76 \cdot 10^{-5}$. Вычислить при какой концентрации степень диссоциации CH_3COOH будет равна 1%.

7. Вычислить степень диссоциации в 0,2М растворе муравьиной кислоты, если константа диссоциации кислоты равна $2{,}1 \cdot 10^{-4}$. Результат выразить в процентах (%) и округлить до 2-го знака после запятой.

8. Найти степень диссоциации по первой ступени сероводородной кислоты в 0,1М растворе, если константа диссоциации для этой ступени равна $1{,}1 \cdot 10^{-7}$. Результат выразить в процентах (%) и округлить до 1-го знака после запятой.

9. Вычислить концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в 0,15М растворе уксусной кислоты, если степень диссоциации ее равна 2%.

10. Определить концентрацию ионов $[OH^-]$ в 0,01 М растворе гидроксида аммония, если степень его диссоциации равна 4%.

11. Вычислить концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в 1н. растворе HCN, если ее константа диссоциации равна $4{,}9 \cdot 10^{-10}$. Результат представить в стандартном виде и округлить до 1-го знака после запятой.

12. Удельная электропроводность 0,01н. раствора KNO_3 равна 0,1182 $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$. Определить величину эквивалентной электропроводности раствора. Результат выразить в $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$.

13. Удельная электропроводность 0,1н. раствора $AgNO_3$ равна $0{,}00943\, Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Определить величину эквивалентной электропроводности раствора. Результат выразить в $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$.

14. Удельная электропроводность 1н. раствора KNO_3 равна $0{,}0805\, Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Определить величину эквивалентной электропроводности раствора. Результат выразить в $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$.

15. Удельная электропроводность 0,05н. раствора CH_3COOH равна $0{,}0324\ Ом^{-1} \cdot м^{-1}$. Определить величину эквивалентной электропроводности раствора. Результат выразить в $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$.

16. Найти эквивалентную электропроводность 0,1н. раствора KNO_3, если удельное сопротивление данного раствора равно $95{,}42\ Ом \cdot см$. Результат выразить в $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$ и округлить до 1-го знака после запятой.

17. Найти эквивалентную электропроводность 0,01н. раствора KNO_3, если удельное сопротивление данного раствора равно $846{,}02\ Ом \cdot см$. Результат выразить в $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$ и округлить до 1-го знака после запятой.

18. Найти эквивалентную электропроводность 0,1н. раствора $AgNO_3$, если удельное сопротивление данного раствора равно $106{,}05\ Ом \cdot см$. Результат выразить в $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$ и округлить до 1-го знака после запятой.

19. Найти удельное сопротивление 0,1н. раствора CH_3COOH, если эквивалентная электропроводность раствора равна $6{,}54\ Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$. Результат выразить в $Ом \cdot см$ и округлить до целого числа.

20. Найти удельную электропроводность 0,01н. раствора KCl, если эквивалентная электропроводность этого раствора равна $125\ Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$. Результат выразить в $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ и представить в стандартном виде.

21. Определить нормальную концентрацию раствора $AgNO_3$, величины удельной и эквивалентной электропроводностей которого соответственно равны $0{,}00951\ Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ и $95{,}1\ Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$. Результат выразить в $г-экв/л$.

22. Определить нормальную концентрацию раствора $NaCl$, величины удельной и эквивалентной электропроводностей которого соответственно равны $5{,}2 \cdot 10^{-4}\ Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ и $104\ Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г-экв^{-1}$. Результат выразить в $г-экв/л$.

23. Сопротивление 0,01 н. раствора KNO_3, измеренное в сосуде с электродами, емкостное сопротивление которых $0{,}5\ см^{-1}$, равно $423\ Ом$. Определить величину

удельной электропроводности. Результат выразить в $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, представить в стандартном виде и округлить до 2-го знака после запятой.

24. Сопротивление 0,01 н. раствора KCl при $18°C$ равно 408 $Ом$. Определить емкостное сопротивление сосуда, если удельная электропроводность раствора равна $1{,}225 \cdot 10^{-3} Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Результат выразить в $см^{-1}$ и округлить до 1-го знака после запятой.

25. Сопротивление 0,01 н. раствора NH_4OH равно 9016 $Ом$. Определить емкостное сопротивление сосуда, если удельная электропроводность раствора равна $1{,}22 \cdot 10^{-4} Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Результат выразить в $см^{-1}$ и округлить до 1-го знака после запятой.

26. Удельная электропроводность водного раствора KI равна $89{,}1\, Ом^{-1} \cdot м^{-1}$. Какое сопротивление будет иметь данный раствор в сосуде с емкостным сопротивлением $0{,}9\, см^{-1}$. Результат выразить в $Ом$ и округлить до 2-го знака после запятой.

27. Найти ионную силу раствора и активности ионов K^+ и Cl^-в 0,01 m растворе KCl.

28. Найти ионную силу 0,001 m раствора $CaCl_2$.

29. Найти ионную силу 0,1 m раствора Na_2SO_4.

30. Найти ионную силу 0,1 m раствора $CuSO_4$.

31. Найти ионную силу 0,1 m раствора $Cr_2(SO_4)_3$.

32. Вычислить активность ионов H^+ в 0,1 m растворе соляной кислоты, используя табличные значения коэффициентов активности.

33. Вычислить активности ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} в 0,0034 m растворе $Al_2(SO_4)_3$, используя табличные значения коэффициентов активности. Округлить значение ионной силы раствора до ближайшего табличного значения. Результат округлить до 4-го знака после запятой.

34. Вычислить активности ионов Ag^+ и CO_3^{2-} в 0,0007 m растворе Ag_2CO_3, используя табличные значения коэффициентов активности. Округлить значение ионной силы раствора до ближайшего табличного значения. Результат округлить до 5-го знака после запятой.

35. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего

Масса растворимого вещества, г	Растворимое вещество	Масса растворителя (воды), г
1,105	$CoCl_2$	500
0,999	$CaCl_2$	500
5,85	$NaCl$	500
0,02 моля	$Ca(NO_3)_2$	1000

36. Рассчитать моляльность раствора $CuSO_4$, имеющего ионную силу 0,04 $моль/кг$.

37. Рассчитать моляльность раствора $Pb(NO_3)_2$, имеющего ионную силу 0,015 $моль/кг$.

38. Растворимость $AgCN$ в чистой воде при $25°C$ равна $1{,}414 \cdot 10^{-6}\ моль/л$. Вычислить значение произведения растворимости этой соли. Результат представить в стандартном виде и округлить до целого числа.

39. Растворимость $Fe(OH)_3$ равна $1{,}9 \cdot 10^{-10}\ моль/л$. Вычислить значение произведения растворимости $ПР_{Fe(OH)_3}$. Результат представить в стандартном виде и округлить до 2-го знака после запятой.

40. Растворимость Ag_3PO_4 в чистой воде при $20°C$ равна $1{,}6 \cdot 10^{-5}\ моль/л$. Рассчитать величину произведения растворимости Ag_3PO_4. Результат представить в стандартном виде и округлить до 2-го знака после запятой.

41. Произведение растворимости Ag_2CO_3 при $18°C$ равно $4{,}4 \cdot 10^{-12}$. Определить растворимость этой соли. Результат выразить в $г/л$ и в $моль/л$, представить в стандартном виде и округлить до 2-го знака после запятой.

42. Произведение растворимости $PbCl_2$ равно $1{,}7 \cdot 10^{-5}$. Определить растворимость этой соли. Результат выразить в $г/л$ и в $моль/л$ и округлить до 2-го знака после запятой.

43. Найти pH 0,00275 н. раствора сильной одноосновной кислоты. Результат округлить до 2-го знака.

44. Вычислить концентрацию ионов водорода H^+ в дистиллированной воде, которая вследствие поглощения CO_2 имеет pH равный 5,7. Результат представить в стандартном виде и округлить до 3-го знака после запятой.

45. Вычислить pH водного раствора гидроксида калия, содержащегося в растворе в концентрации $4{,}2 \cdot 10^{-3}\, моль/л$. Результат округлить до 2-го знака после запятой.

46. Рассчитать концентрацию ионов $[OH^-]$ в растворе, pH которого равен 3,28. Результат представить в стандартном виде и округлить до 1-го знака после запятой.

47. Вычислить при $25°C$ ЭДС медно-цинкового элемента, в котором концентрация ионов Cu^{2+} равна 0,001 н., а ионов Zn^{2+} 0,1 н. Результат выразить в *В* и округлить до 2-го знака после запятой.

48. Вычислить при $18°C$ ЭДС медно-цинкового элемента, в котором концентрация ионов Cu^{2+} равна 0,001 н., а ионов Zn^{2+} 0,1 н. Результат выразить в *В*.

49. Вычислить при $18°C$ ЭДС гальванического элемента

$Ag \,|\, 0{,}1н.\, AgNO_3 \,||\, KCl \,||\, 0{,}01н.\, AgNO_3 \,|\, Ag$

если известно, что степень диссоциации 0,1*н.* раствора $AgNO_3$ равна 0,88, а 0,01*н.* раствора 0,96. Результат выразить в *В* и округлить до 3-го знака после запятой.

50. Определить ЭДС концентрационного медного элемента с активностями ионов меди, равными $0{,}1\, моль/л$ у одного электрода и $0{,}001\, моль/л$ у другого

при температуре $298\,K$. Результат выразить в *В* и округлить до 3-го знака после запятой.

51. Рассчитайте ЭДС элемента $Cu\,|\,Cu^{2+}\,||\,Cd^{2+}\,|\,Cd$ при $18°C$, если активности ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} равны соответственно $0{,}1\,моль/л$ и $0{,}05\,моль/л$. Результат выразить в *В* и округлить до 2-го знака после запятой.

52. Рассчитайте ЭДС элемента $Mg\,|\,Mg^{2+}\,||\,Zn^{2+}\,|\,Zn$ при $298\,K$ при активностях ионов Mg^{2+} и Zn^{2+} равных соответственно $1\,моль/л$ и $0{,}1\,моль/л$. Результат выразить в *В* и округлить до 2-го знака после запятой.

53. Вычислить при $25°C$ потенциал серебра в растворе его соли, концентрация которого составляет $1\,моль/л$, а степень диссоциации равна 0,58. Принять активности равными концентрациям. Результат выразить в *В* и округлить до 3-го знака после запятой.

54. Вычислить потенциал цинка в растворе его соли с концентрацией $0{,}01\,моль/л$ при $18°C$. Принять активности равными концентрациям. Результат выразить в *В*.

55. Определить величину электродного потенциала меди, погруженной при $25°C$ в $0{,}0005\,M$ раствор $Cu(NO_3)_2$. Принять активности равными концентрациям. Результат выразить в *В* и округлить до 2-го знака после запятой.

56. Вычислить потенциал никелевого электрода, если при $298\,K$ никелевая пластина опущена в раствор соли $NiSO_4$ с концентрацией $0{,}01\,моль/л$. Принять активности равными концентрациям. Результат выразить в *В*.

57. Потенциал водородного электрода при $298\,K$ равен (–0,145) *В*. Определить активность ионов водорода в растворе. Вычислить ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu,$$

если ЭДС гальванического элемента $Cu \mid 1н.\, CuSO_4 \parallel 1н.\, FeSO_4 \mid Fe$ при $25°C$ равна 0,78 *В*.

58. Рассчитать ЭДС и изменение энергии Гиббса гальванического элемента, образованного железом и кадмием, погруженными в 0,005 М растворы их солей. Вычисленное значение ΔG^0 выразить в *Дж* и округлить до целого числа.

59. Рассчитать ЭДС и изменение энергии Гиббса гальванического элемента $Cu \mid Cu^{2+} \parallel Cd^{2+} \mid Cd$, образованного медью и кадмием, погруженными в 0,01 М растворы их солей. Вычисленное значение ΔG^0 выразить в *Дж* и округлить до целого числа.

60. ЭДС гальванической цепи $Ag \mid 0{,}005н.\, AgNO_3 \parallel 0{,}2н.\, AgNO_3 \mid Ag$ при $25°C$ равна 0,085 *В*. Определить ΔG^0_{298} элемента. Вычисленное значение ΔG^0 выразить в *Дж* и округлить до целого числа.

61. Какой должна быть концентрация соли цинка в растворе при $298К$, чтобы элемент $Mg \mid Mg^{2+} \parallel Zn^{2+} \mid Zn$ при концентрации Mg^{2+} равной $1 моль/л$ давал ЭДС $1{,}6\, В$? Принять активности равными концентрациям. Результат выразить в $моль/л$.

62. Какой должна быть концентрация соли свинца в растворе при $298К$, чтобы гальванический элемент $Sn \mid Sn^{2+} \parallel Pb^{2+} \mid Pb$ при концентрации Sn^{2+} равной $0{,}1 моль/л$ давал ЭДС $0{,}01В$? Принять активности равными концентрациям. Результат выразить в $моль/л$.

63. Какой должна быть концентрация соли хрома в растворе при $298К$, чтобы гальванический элемент $Al \mid Al^{3+} \parallel Cr^{3+} \mid Cr$ при концентрации Al^{3+} равной $0{,}01 моль/л$ давал ЭДС $0{,}9\, В$? Принять активности равными концентрациям. Результат выразить в $моль/л$ и округлить до 4-го знака.

Рекомендованная литература

1. Кудряшева, Н. С. Физическая химия: [базовый курс]: учебник для бакалавров / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева; Сиб. федер. ун-т. – Москва: Юрайт, 2012. – 340 с.

2. Гельфман, М.И. Практикум по физической химии: учеб. пособие/ М. И. Гельфман.- СПб: Лань, 2004.- 256 с.

3. Физическая химия. В 2 кн.: Учеб. Для вузов / К.С.Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н.Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова. 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания

для обучающихся по организации и проведению самостоятельной работы

по дисциплине «Физическая химия»

Модуль Математическая и естественно-научная подготовка (ядро СКФУ химическая направленность)

для студентов направления подготовки

04.03.01 Химия

Направленность (профиль):

Органическая и медицинская химия

Ставрополь

2026

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Цель преподавания курса «Физическая химия» состоит в формировании знаний о взаимосвязи физических и химических процессов. Известно, физические явления сопровождают химические реакции (примеры - выделение тепла в реакциях горения, хемилюминесценция, разделение зарядов в реакциях в гальванических элементах, изменение объема при образовании газообразных продуктов). Кроме того, физические явления непосредственно изменяют скорости химических реакций (например, повышение температуры увеличивает скорость любой реакции, свет инициирует фотохимические реакции, а разность потенциалов - реакции электролиза). Данный курс формирует у студентов фундаментальный подход к анализу химических и более сложных - биохимических процессов.

В результате освоения дисциплины студент должен получить представления о взаимосвязи физических и химических процессов. При этом необходимо ориентироваться в основных разделах физической химии - химической термодинамике, химической кинетике, электрохимии, фотохимии, учении о газах, растворах, химических и фазовых равновесиях, катализе, коллоидной химии.

Основная цель настоящего пособия - помочь студентам в самостоятельном освоении курса «Физическая химия», сориентировать в основных понятиях и проблемах курса, помочь освоить приемы и способы решения конкретных задач из различных областей физической химии, сформировать умение выделить конкретное физико-химическое содержание в прикладных задачах будущей деятельности.

Данные методические указания включают содержание лекционного курса, рекомендации по самостоятельному изучению теоретического материала, вопросы и задачи для самостоятельного промежуточного контроля, вопросы для итогового зачетного контроля, списки основной и дополнительной литературы.

Целью самостоятельных работ является углубление знаний по физической химии, освоение практических навыков для решения задач по изучаемой

тематике, получение возможности наилучшей ориентации в области физической химии и смежных науках.

1. СТРУКТУРА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Самостоятельная работа студентов по дисциплине «Физическая химия» предусматривается объемом 99 ч и организуется в соответствии с используемыми в учебном процессе формами учебных занятий.

Основные цели самостоятельной работы - формирование у студентов навыков к самостоятельному творчеству труду, умения решать профессиональные задачи с использованием всего арсенала современных средств, потребности к непрерывному самообразованию и совершенствованию своих знаний, приобретение опыта планирования и организации рабочего времени и расширение кругозора.

Самостоятельная работа по дисциплине «Физическая химия» включает:

- самостоятельное изучение теоретического материала с использованием рекомендуемой литературы;
- решение задач;
- самотестирование.

Самостоятельное изучение теоретического материала выполняется с целью тщательного изучения лекционного материала и тем, которые не изложены в лекционном курсе, но предусмотрены рабочей программой дисциплины. Для этого планируется время из расчета 0,5 ч самостоятельной работы на 1 ч лекционного материала и 0,5 ч на изучение материала, не изложенного преподавателем в аудитории.

МЕТОДИКА РЕАЛИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО КУРСА

При самостоятельном изучении теоретического курса студентам необходимо:

1) самостоятельно изучить темы теоретического курса в соответствии учебной программой дисциплины с использованием всех компонентов учебно-методического комплекса дисциплины «Физическая химия», в том числе и презентационные материалы;

2) подготовить устные ответы на контрольные вопросы.

При этом помимо основной литературы желательно пользоваться дополнительной литературой и новыми литературными источниками (периодические издания), а также возможностями библиотеки СКФУ.

Самостоятельная работа выполняется студентами на основе учебно- методических материалов дисциплины, приведенных в библиографическом списке настоящего пособия.

Расширенный список вопросов и задач темам для самоконтроля при изучении теоретического курса

Тема 1. Химическая термодинамика

1.1. *Понятия и определения*

1. Что такое термодинамическая система?
2. Привести классификацию термодинамических систем
3. Что такое термодинамические параметры? Какие параметры являются интенсивными, а какие экстенсивными?
4. Что такое термодинамическая система?
5. Дать определение равновесного состояния.
6. Что такое уравнение состояния?

1.2. *Идеальные газы*

1. Какие газы называются идеальными?
2. В каких условиях поведение реальных газов описывается уравнением состояния идеальных газов?
3. Почему уравнение Клапейрона - Менделеева является универсальным?

4. Какова величина и размерность универсальной газовой постоянной?

5. Почему уравнение Ван-дер-Ваальса не является универсальным? Каков физический смысл параметров *a* и *b* в этом уравнении?

1.3. *Внутренняя энергия, теплота, работа. Первый закон термодинамики*

1. Что такое внутренняя энергия?

2. Что такое работа?

3. Чему равна работа расширения идеального газа?

4. Что такое теплота?

5. Что такое функция состояния?

6. Почему в уравнении 1-го закона термодинамики используется дифференциал внутренней энергии и приращение теплоты?

7. Что такое энтальпия?

8. Какой вид имеет первый закон термодинамики в *изобарных* условиях?

9. Какой вид имеет первый закон термодинамики в *изохорных* условиях?

10. Какой вид имеет первый закон термодинамики в *изотермических* условиях?

11. Какой вид имеет первый закон термодинамики в *адиабатических* условиях?

12. Приведите примеры превращения химической энергии в механическую, электрическую, световую.

13. В изобарном или изохорном процессе затрачивается больше тепла при нагревании системы?

14. Что такое теплоемкость? Удельная теплоемкость?

15. Как изменяется внутренняя энергия вещества с ростом температуры?

16. Как изменяется энтальпия вещества с ростом температуры?

17. Молотком с одинаковой силой ударили по свинцовому и стальному кубикам одинаковой массы. Какой из кубиков нагреется сильнее?

18. Сколько тепла потребуется для нагревания 100 г золота от 298 до 500 К?

19. Как рассчитать тепло, необходимое для нагрева 4 г гелия от 20 до 50 °С: а) при постоянном давлении; б) при постоянном объеме?

20. Сколько угля потребуется для нагревания 5 л воды от комнатной температуры до кипения?

1.4. *Закон Гесса. Следствия из закона Гесса*

1. Что такое тепловой эффект химической реакции?

2. Какой знак имеет величина теплового эффекта в эндотермической реакции?

3. В каких случаях изменение энтальпии в ходе реакции является тепловым эффектом этой реакции?

4. В каких случаях изменение внутренней энергии в ходе реакции является тепловым эффектом этой реакции?

5. В каких условиях справедлив закон Гесса?

6. Что такое стандартный тепловой эффект реакции?

7. Что такое теплота (энтальпия) образования вещества?

8. Что такое простое вещество?

9. Чему равны теплоты образования простых веществ?

10. Как рассчитать стандартный тепловой эффект химической реакции, если известны стандартные теплоты образования исходных веществ и продуктов?

11. Что такое теплота (энтальпия) сгорания вещества?

12. Что такое высший оксид?

13. Чему равны теплоты сгорания высших оксидов?

14. Как рассчитать тепловой эффект химической реакции, если известны теплоты сгорания исходных веществ и продуктов?

15. Можно ли вывести организмы, которые будут использовать для питания только воздух и воду? Предполагается, что питание требуется только для получения энергии. Какие вещества реально используются организмами для получения энергии? В чем их преимущества?

16. Известны стандартные тепловые эффекты двух реакций А*Н*о 1 2 и А*Н*о :1) С (графит) + О2 = СО2 А*Н*01 = -94 052 кал;

2) СО + У$_2$ О2 = СО2 А*Н*02 = -67 640 кал.

Найти *АНо* для следующих реакций:

3) С (графит) + % О2 = СО А*Н*оз = ? _____

4) С (графит) + СО2 = 2СО А*Н*од = ?

17. Вычислить тепловой эффект реакции

ЗС2Н2 = СбНб

если энтальпии сгорания равны ацетилена А*Н*а и бензола А*Н*б, соответственно, равны - 1 298,3 кДж/моль и -3 264,2 кДж/моль.

18. Найти стандартный тепловой эффект А*Н*о реакции получения кристаллического А12(8О4)з при 25 °С из кристаллического ЛЬОз и газообразного 8Оз:

А12Оз(кр) + 3 ЗОз(газ) = А12(8О4)з(кр)

если стандартные энтропии образования веществ, участвующих в данной реакции, составляют: А*Н*ообр (ЛЪОз) = -1 674,0 кДж/моль; А*Н*ообр(ЗОз) = -395,4 кДж/моль; А*Н*ообр (А12(8Од)з) = -3 439,3 кДж/моль.

19. Теплота полного сгорания глюкозы составляет 2 538,6 КДж/моль. Рассчитайте теплоту образования глюкозы, если известны теплоты образования СО2 (-393,5 КДж/моль) и Н2О (-241,8 КДж/моль).

20. Рассчитать стандартные тепловые эффекты следующих реакций, пользуясь термодинамическими таблицами:

а) 2РЬ8(тв) + ЗО2(г) ^ 2PbO(тв) + 2SO2(F)

б) PbS^b) + PbSO4(тв) ^ 2РЬ(тв) + 2SO2(F)

в) С(тв) + CO2(F) ^ 2CO(F)

г) С(тв) + Н2 O(r) ^ CO(F) + Н2(г)

д) 2С(тв) + 2Н2 Ofr)

+ O2(T) ^ 2TO2(г) + 2Н2 Ofr)

1.5. *Уравнение Кирхгофа*

1. Найдите уравнения зависимости теплового эффекта реакции от температуры:

а) 2PbS(тв) + 3O2(r) ^ 2PbO(тв) + 2SO2fr)

б) PbSCre) + PbSO4(тв) ^ 2Pb(тв) + 2SO2^)

в) С(тв) + С()2и) ^ 2CO^)

г) С(тв) + Н2 Ofr) ^ COfr)+ Н2(г)

д) 2С(тв) + 2Н2 Ofr) + O2(T) ^ 2CO2U) + 2Н2 O^)

1.6. *Второй закон термодинамики*

1. Рассчитайте стандартное изменение энтропии в химических реакциях (а)-(д).

2. Рассчитайте изменение энтропии в химических реакциях (а)-(д) при повышенных температурах.

3. В чем состоят принципиальные различия 1-го и 2-го законов термодинамики?

4. Чем отличается «вечный» двигатель второго рода от «вечного» двигателя первого рода?

5. Что такое самопроизвольный процесс? Несамопроизвольный процесс? Приведите примеры.

6. Что такое наиболее вероятное состояние системы?

7. Что такое энтропия?

8. Как изменяется энтропия изолированной системы, если в системе происходит самопроизвольный процесс?

1.7. *Третий закон термодинамики*

1. Сравните энтропии одного и того же вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях при постоянной температуре. В каком состоянии энтропия больше? Объясните.

2. Как можно объяснить рост энтропии системы при повышении температуры?

3. Что такое абсолютная энтропия?

1.8. *Термодинамические потенциалы*

1. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса в химических реакциях (а)-(д) двумя способами.

2. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в химических реакциях (а)-(д) при повышенных температурах.

3. Какое основное условие самопроизвольности процесса?

4. Что такое максимальная полезная работа?

5. Какие условия определяют возможность процесса при p,T = const ?
При V,T = const ? При S = const ?

6. Какое условие необходимо для системы, находящейся в равновесии?

7. Что такое характеристические функции?

8. Экстремальными или интенсивными параметрами являются термодинамические потенциалы? Докажите.

9. Как влияет повышение температуры на АG, АF , АH процессов?

10. Выведите уравнение, связывающие АG и AF . В чем разница между ними?

11. При каких условиях *kG = kF* ? *kH = kU*? *kG = кН ?kG = kF* = 0 ?

12. Для некоторых соединений *kGo* > 0 . Что можно сказать об устойчивости этих соединений? Как их можно получить?

13. Всегда ли устойчивы при нормальных условиях соединения, для которых k*G*o < 0 ?

14. Определите условия возможности протекания экзотермической и эндотермической реакций.

15. Разберите с позиции термодинамики процесс растворения соли в воде.

16. В каких случаях изменение энтальпии может служить критерием возможности процесса?

17. В каких случаях изменение энтропии определяет направление процесса?

18. Как изменяется влияние энтропийного фактора при повышении температуры?

19. Как можно рассчитать k*G*o процесса?

20. При каких условиях k*G*o определяет направление процесса?

21. Что такое химический потенциал?

22. Определите понятия: активность, фугитивность, коэффициент активности.

23. По термодинамическим характеристикам белого и серого олова определите, какая форма устойчива при нормальных условиях. При какой температуре эти формы находятся в равновесии?

24. Возможны ли при нормальных условиях реакции: N + 3H O^ 2NH+ 3 O

а) 2(г) 2 (г) з(г) 2 2(г) б) 2№(г) + 5O2(г) + 2H2 O(г) ^ 41 INChr.iu

25. Возможны ли при нормальных условиях процессы:

а) C(гр) + H2 O(г) ^ CO(г) + H2(г)

б) C(гр) + 2H2 O(г) ^ CO2(г) + 2H2(г)

в) 3C(гр) + H2 O(г) + O2(г) ^ 3CO(г) + H2(г)

г) 2C(гр) + 2H2 O(г) + O2(г) ^ 2CO2(г) + 2H2(г)

26. Возможно ли получение анилина по реакции СбНгб)(С+Н№Н^г)Н ^6 Н5 О 2(ж) + 2 (г)

Фазовые равновесия

1. Что такое фаза? Компоненты? Минимальное число компонентов?
2. Сколько фаз может быть в однокомпонентной системе, в двухкомонентной системе?
3. При каких условиях правило фаз Гиббса может быть описано формулами $F = к$ - n ; $F = к - n + 1$; $F = к - n + 3$?
4. Сколько фаз может быть в системе существовать в этой системе? NaQ - H2O ? Какие фазы могут
5. Система представляет собой насыщенный раствор NaQ твердый NaQ, водяной пар. Сколько степеней свободы имеет эта система? Можно ли произвольно менять температуру в системе? Температуру и давление?
6. Жидкая вода находится в равновесии с водяным паром. Сколько степеней свободы в этой системе? Как связаны с ней между собой температура и давление?
7. Одним из методов анализа системы является исследование кривых охлаждения. Постройте кривую охлаждения для воды от -10 °С до +150 °С при p = 1 атм. Как изменится кривая охлаждения, если процесс идет при p = 0,5 атм? p = 2 атм?
8. Почему температура тройной точки воды отличается от температуры плавления? Какую информацию о процессе плавления льда можно получить, исходя из температуры плавления и

температуры тройной точки?

Химическое равновесие

1. Что такое химическое равновесие? Дать определение этого термина, исходя из термодинамических представлений и скоростей химических реакций в системе.
2. Что такое смещение химического равновесия?
3. Какая разница между истинным равновесием и «замороженным» состоянием? Как доказать истинность равновесия?
4. В чем заключается разница между *K p* и *Kc* ? Как связаны эти величины? В каких случаях *K p* = *Kc* ?
5. Написать уравнения *Kp* для реакций: SO + 1 O^ SO / *K* /

а) 2(г) 2 2(г) 3(г) 1

б) 2SO2(r) +O2(г) ^ 2SO3(r) /*K*2/

в) 2SO3(r) ^ 2SO2(r) + O2(r) *K*3/

Найти соотношения между *K*i , *K*2, *K*3.

6. Сформулировать принцип Ле-Шателье.
7. Как изменяется химическое равновесие в системе при повышении температуры. Покажите это на основе принципа Ле-Шателье и уравнения Вант-Гоффа.
8. Как зависит константа равновесия от температуры?
9. В сосуде смешали 3 л H2 и 2 л F2 при давлении 1 атм. Какое давление устанвит- ся в сосуде после протекания реакции и установления начальной температуры?
10. В системе протекает реакция A + 2B ^ 3C . Если смешать по 2 моля A и B, то к моменту равновесия прореагирует 0,5 моля A. Найдите константу равновесия.
11. При некоторой температуре в смеси 1 моля H2 и 1 моля I2 в 1 л после протекания реакции содержится 1,6 моля HI. Рассчитайте состав

смеси, образующейся при этой температуре, если смешаны (2 моля H2 и 3 моля I2) 2 моля H2, 2 моля I2 , 2 моля HI ?

12. Рассчитайте равновесные концентрации в системе 2A ^ B + C *Kc* = 2 , если смешаны по 3 моля веществ A, B и C.

Термодинамика растворов

1. Дайте определение разных способов выражения концентрации растворов: молярности, моляльности, мольной доли, весовой доли.

2. Выразите концентрации приведенных ниже водных растворов всеми способами, известными вам. В скобках приведена плотность растворов, г/смз:

а) 6 М раствор HCl (1,10)

б) 2,2 М раствор NaOH (1,25)

в) 90 % раствор H2SO4 (1,82)

г) 47 % раствор C2H5OH (0,92)

3. Сколько грамм KOH необходимо для приготовления 3 л 20 %-го раствора (плотность раствора - 1,18 г/смз). Рассчитайте моляльность и молярность этого раствора и мольную долю воды в нем.

4. Что такое идеальный раствор? Какие вещества могут образовывать растворы, близкие к идеальным?

5. Сформулируйте первый закон Рауля. Чем объясняются отклонения от него в реальных растворах?

6. Что такое азеотропная смесь? Как ее разделить?

7. Что такое парциальные мольные величины? Как их рассчитать?

8. Что такое коэффициент активности?

9. Под колпаком находится стакан с холодным сладким чаем и стакан с водой.

Какой процесс будет происходить? Когда он остановится?

10. Чистоту органических веществ нередко оценивают по температуре плавления и температуре кипения. Что вы думаете о правильности таких оценок?

11. Какой чай в стакане быстрей остынет, сладкий или несладкий?

12. Что такое осмос? Осмотическое давление? Где встречается и используется явление осмоса дома? В биологических явлениях?

13. Какую информацию можно получить из криоскопических измерений?

14. Найти давление паров воды над раствором 30 г сахара в 200 г H_2O при 100 °С. При какой температуре закипит раствор?

15. Почему лед весной становится рыхлым? Почему замороженное мясо перед оттаиванием теряет твердость?

16. Водный раствор некоторого нелетучего вещества замерзает при -1 °С. При какой температуре он будет кипеть? Какое давление пара будет над ним при 100 °С?

17. Найти молекулярный вес растворенного вещества, если водный раствор 1 г вещества в 50 мл воды замерзает при температуре -0,015 °С.

18. В виде каких частиц находится йод в растворе в нитробензоле, если раствор

0,1482 г йода в 22,4051 г нитробензола замерзает при 5,39 °С. Чистый нитробензол замерзает при 5,82 °С. Криоскопическая константа нитробензола - 8,1

К-кг/моль.

19. Для раствора 0,8 г белка в 150 мл воды в осмометре обнаружено при 25 °С повышение уровня раствора на 248 мм. Вычислите молекулярный вес белка. При какой температуре этот раствор будет замерзать? Кипеть?

20. Рассчитайте $A\Delta G^0$ процесса диссоциации уксусной кислоты из

константы диссоциации. Что можно сказать о самопроизвольности процесса диссоциации?

21. Что такое изотонический коэффициент? В каких пределах может меняться изотонический коэффициент в растворе?

22. Что такое кажущаяся степень диссоциации сильного электролита в растворе?

23. Имеются растворы уксусной кислоты и ацетата натрия одинаковой концентрации. Какой раствор замерзнет при более низкой температуре? Какой раствор закипит при более высокой температуре?

24. Раствор тростникового сахара концентрацией 0,8718 М при $T = 291$ К изо- омтичен с раствором HCl концентрацией 0,5М. Рассчитайте изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации в растворе HCl. Что является причиной неточности расчета?

Электрохимические процессы

Определите направление процессов в таких системах /А = 1/: а) KMnO4 , K 2MnO4 , KCl , Cl2 ; б) KMnO4 , MnC32 , HC2 , CI2 ; в) Fe+з , Fe+2 , NO- , NO- ; г) Cr O-2 , Cr +3 , Cl- , Cl2 .

Кинетика химических реакций

1. Что такое порядок химической реакции? Какие вы знаете способы определения?
2. Как найти константу скорости химической реакции?
3. Почему порядок химической реакции отличается от стехиомерических коэффициентов в уравнении реакции?
4. Что такое последовательные реакции? Как оценить скорость реакции, которая проходит в несколько этапов?
5. Что такое цепные реакции?
6. В некоторых случаях скорость реакции зависит от объема реакционной смеси. Как это можно объяснить?

7. Период полураспада трития - около 12 лет. Рассчитайте время, необходимое для распада 90 % трития, 99 % трития. Сколько трития распадется через 120 лет?

8. При повышении температуре на 30 К скорость реакции выросла в 8 раз. Рассчитайте температурный коэффициент реакции и энергию активации при 300 К.

9. Рассчитайте энергии активации реакций, если их температурные коэффициенты при 300 К равны 0,5; 1; 2; 4.

10. Константы скорости некоторой реакции при 273 и 373 К равны, соответственно, 3,4 и 27,6. Найдите значение константы скорости этой реакции при 298 К.

11. Рассмотрите с позиции химической кинетики процессы разжигания и горения костра:

а) Почему для разжигания костра используют тонкие веточки или бересту?

б) Почему ветер гасит горящую спичку, но раздувает костер?

в) Почему плохо горит костер из сырых дров?

Вопросы для самоконтроля по темам,
выносимым на самостоятельное изучение

1. Что такое волновая функция?
2. Какой пространственный вид имеют орбитали атомов?
3. Что такое квантовые числа? Дать определения.
4. Каков механизм образования молекулярных орбиталей из атомных? Что такое связывающие и разрыхляющие орбитали?
5. В чем заключается периодичность свойств атомов?
6. Что такое люминесценция, флуоресценция, фосфоресценция, фотолюминесценция, хемилюминесценция, биолюминесценция?
7. Что такое электронная структура молекул?

8. Какие виды молекулярных орбиталей существуют? Какие электронные переходы и возбужденные состояния они могут формировать?

9. На какие классы можно разбить молекулы по орбитальному признаку?

10. Что такое мультиплетность?

11. Какие электронные переходы молекул являются разрешенными? Запрещенными? Проиллюстрировать на примере молекул класса ол*п*.

12. Каков основной принцип классификации молекул по спектральнолюминесцентным свойствам?

13. Что такое синтлет-триплетное расщепление? Внутренняя конверсия? Интеркомбинационная конверсия?

14. Каковы времена жизни и константы переходов разрешенных пере- ходов? Запрещенных переходов? Привести эмпирическое правило ЭльСаэда.

15. Охарактеризовать систематику молекул по спектрально-люминес-центным свойствам и ее применение.

16. Какие физические механизмы тушения люминесценции в растворах вы знаете? Что такое абсорбция света?

17. Объясните сходство и различие хемилюминесценции и биолюми-несценции.

18. Описать фазовые диаграммы двухкомпонентных систем с ограниченной растворимостью компонентов и с полным отсутствием растворимости, кон- груентно и инконгруентно плавящимся соединением.

19. Каков закон распределения в системе двух несмешивающихся жидкостей?

20. Каковы условия самопроизвольности в окислительно-восстановительных процессах?
21. Что такое угол смачивания?
22. Какие классификации коллоидных систем вы знаете?

Основные принципы изучения курса «Физическая химия» с помощью учебно-методического комплекса заключаются в следующем:

Вопросы для самоконтроля по темам, выносимым на самостоятельное изучение

Тема. «Электрохимия»

Самостоятельное изучение вопросов - письменный отчет

1) Электролиз.
2) Следствия законов Фарадея

Тема. «Электрохимическая коррозия металлов»

Самостоятельное изучение вопросов - письменный отчет

1) Ингибиторы.
2) Классификация.
3) Свойства ингибиторов.
4) Области применения.
5) Получение.

Тема. «Диффузионные процессы. Законы Фика»

Самостоятельное изучение вопросов - письменный отчет

1) Методы исследования диффузии.

- изучается теоретический материал курса с использованием электронного учебника и, при необходимости, рекомендуемая литература;
- для выявления пробелов в знаниях после изучения каждой теоретической главы используется система тестов, которые

разработаны для каждой главы курса и позволяют оценить степень усвоения теоретического материала.

Изучение теоретического материала проводится по лекциям, представленным, в том числе, и в электронном виде как гипертекстовый ресурс, а также в виде демонстрационных презентаций соответствующих глав и тем курса. Использование последних настоятельно рекомендуется при самостоятельном изучении теоретических основ физической химии в качестве иллюстрационного материала, т.к. слайд-лекции (презентации) содержат, как правило, учебный материал в более разнообразных формах: текст, графика (фото, рисунки, диаграммы и др.).

При изучении теоретического материала рекомендуется строго придерживаться календарного плана. Лекционный материал по той или иной теме изучается в том числе и самостоятельно до прохождения тестов. После прочтения лекции рекомендуется самостоятельно воспроизвести ее содержание в виде конспекта с необходимыми схемами, основными определениями и выводами формул. После каждой темы необходимо проверить полученные знания с помощью тестовой программы. В ходе выполнения тестовых заданий студент легко сможет понять, какой из изученных параграфов требует дополнительной проработки.

В конце семестра на консультациях основное внимание будет уделяться изучению наиболее сложных вопросов физической химии и теоретическому обоснованию основных законов и явлений. Поэтому приходить на эти занятия следует подготовленным, обязательно изучив материал лекций прошедшего семестра.

МЕТОДИКА ДРУГИХ ВИДОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

В учебной программе дисциплины запланировано решение

задач. Самостоятельное решение задач по темам курса «Физическая химия» является необходимым, т.к. практическое использование законов физической химии обеспечивает лучшее усвоение предмета и позволяет ориентироваться при практическом применении законов физической химии. Решение задач и упражнений в курсе - это один из важных компонентов учебного процесса, который позволяет выработать навыки использования теоретических знаний в практических целях и закреплять их. В ходе выполнения данного вида самостоятельной работы студент усилит свои профессиональные компетенции в понимании основ дисциплины.

Ниже приведены задачи, которые рекомендуются для закрепления пройденных разделов в качестве самостоятельной работы, в этой же таблице приведены объемы в зачетных единицах и часах на каждую тему. Таблица завершается списком рекомендуемых задачников. При решении задач необходимо использовать материал учебного пособия, а также руководствоваться методическими указаниями к семинарским занятиям и презентациями.

Задачи и упражнения составлены для тем и приведены в фонде оценочных средств. Задания выдаются преподавателем в после изучения каждого модуля. При подготовке к промежуточной аттестации можно руководствоваться вопросами, приведенными ниже.

Вопросы к экзамену:

1. Возникновение, развитие и современное состояние физической химии. Термодинамическая система.
2. Классификация термодинамических систем. Термодинамические параметры.
3. Уравнения состояния: Клапейрона - Менделеева, Ван-дер-Ваальса.

4. Внутренняя энергия. Теплота, работа как формы передачи энергии.
5. Первый закон термодинамики и следствия, из него вытекающие.
6. Энтальпия.
7. Закон Гесса. Стандартные тепловые эффекты.
8. Теплоты образования и теплоты сгорания химических веществ. Следствия из закона Гесса.
9. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Теплоемкость. Уравнение Кирхгофа.
10. Второе начало термодинамики. Понятие об энтропии. Математическая запись 2-го закона термодинамики.
11. Изменение энтропии как критерий самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе.
12. Постулат Планка. Вычисление абсолютного значения энтропии.
13. Изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы.
14. Изменение энергии Гиббса при химических реакциях.
15. Изменение термодинамических функций при изменении масс компонентов. Химический потенциал. Условия равновесия и самопроизвольности в химических реакциях.
16. Химическое равновесие. Закон действия масс.
17. Константы равновесия. Равновесия в идеальных и реальных системах.
18. Изотерма химической реакции.
19. Зависимость константы равновесия от температуры (изобара и изохора химической реакции).
20. Фазовые равновесия. Правило фаз Гиббса.
21. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах. Фазовая диаграмма воды.

22. Представления о фазовом равновесии в двухкомпонентных системах.
23. Термодинамика систем жидкий раствор - пар. Законы Коновалова. Ректификация.
24. Ограниченная растворимость жидкостей. Экстракция.
25. Растворы неэлектролитов. Идеальные и неидеальные растворы.
26. Понижение давления насыщенного пара растворителя. Закон Рауля. Отклонения от закона Рауля.
27. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Коэффициент распределения. Экстракция.
28. Осмос. Осмотическое давление. Биологическое значение осмоса.
29. Понижение температуры кристаллизации разбавленных растворов.
30. Повышение температуры кипения разбавленных растворов.
31. Коллигативные свойства растворов.
32. Растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты. Изотонический коэффициент. Коэффициент активности. Ионная сила раствора.
33. Кинетика химических реакций. Скорость химических реакций. Факторы, влияющие на скорость реакций.
34. Зависимость скорости реакции от концентрации. Основной постулат химической кинетики. Порядок и молекулярность реакции.
35. Уравнения односторонних реакций 0-го, 1-го и 2-го порядков.
36. Методы определения константы скорости и порядка реакции.
37. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса и правило Вант-Гоффа.
38. Энергия активации.
39. Цепные реакции. Роль свободных радикалов в химической

кинетике.

40. Механизм действия катализаторов. Ферменты как биокатализаторы. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса.