

**Э.М. Курамшин
О.Б. Зворыгина
О.П. Журкин**

**ИЗБРАННЫЕ
ГЛАВЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**



**Уфа
Издательство УГНТУ
2018**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"

Э.М. Курамшин, О.Б. Зворыгина, О.П. Журкин

ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Уфа
Издательство УГНТУ
2018

УДК 544
ББК 24.5
К 93

*Утверждено Редакционно-издательским советом УГНТУ
в качестве учебного пособия*

Рецензенты:

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского
центра РАН (и.о. директора доктор химических наук Р.Л. Сафиуллин)
Заведующий кафедрой "Техническая химия и материаловедение" Башкирского
государственного университета доктор технических наук
А.А. Мухаметзянова

Курамшин, Э.М.

К 93 Избранные главы физической химии: учеб. пособие / Э.М. Курамшин,
О.Б. Зворыгина, О.П. Журкин. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018. – 200 с.

ISBN 978-5-7831-1706-0

В учебном пособии рассмотрены теоретические и практические аспекты основных разделов физической химии: химической термодинамики; фазовых равновесий; химического равновесия; электрохимии; кинетики и катализа.

Материал пособия отличается наличием блок-схем проводимых работ, включающих всю необходимую информацию по теоретическим основам рассматриваемого раздела, основные этапы эксперимента, обработку полученных результатов и их оформление.

Учебное пособие предназначено для студентов и магистрантов всех направлений и профилей университета, обучающихся физической химии.

УДК 544
ББК 24.5

ISBN 978-5-7831-1706-0

© ФГБОУ ВО "Уфимский государственный
нефтяной технический университет", 2018
© Курамшин Э.М., Зворыгина О.Б.,
Журкин О.П., 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	12
1.1. Основные понятия химической термодинамики	12
1.2. Первый закон термодинамики	15
1.3. Термохимия. Закон Гесса	16
1.4. Вычисление теплового эффекта реакции в стандартных условиях	16
1.5. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа	17
1.6. Зависимость теплового эффекта реакции от давления	19
1.7. Второй закон термодинамики. Вычисление изменения энтропии различных процессов	19
1.8. Термодинамический потенциал и максимальная полезная работа	22
1.9. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Связь максимальной полезной работы с тепловым эффектом процесса	23
1.10. Изменение энергии Гиббса и ее расчет в различных процессах	24
2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	26
2.1. Химический потенциал	26
2.2. Признаки химического равновесия	27
2.3. Кинетическая трактовка химического равновесия. Закон действующих масс	28
2.4. Термодинамическое обоснование закона действующих масс	28
2.5. Уравнение изотермы химической реакции	31
2.6. Зависимость химического равновесия от температуры. Уравнение изобары химической реакции, анализ и интегрирование	32
2.7. Зависимость константы химического равновесия от давления. Уравнение Планка	34
2.8. Химическое равновесие в гетерогенных системах	36
2.9. Вычисление состава равновесной смеси и максимального выхода реакции	36
3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ	38
3.1. Правило фаз Гиббса	38

3.2. Связь между равновесным давлением, температурой, изменением объема и теплотой фазового перехода. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона	39
3.3. Интегрирование уравнения Клаузиуса-Клапейрона для процесса испарения	41
3.4. Правило Трутона	43
3.5. Диаграмма состояния однокомпонентной системы	43
3.6. Применение правила фаз Гиббса к однокомпонентным системам	44
3.7. Диаграмма состояния воды	44
3.8. Диаграмма состояния CO_2	45
 4. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКИЙ РАСТВОР – ПАР В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ	 46
4.1. Общая характеристика растворов	46
4.2. Основные признаки идеальных растворов	47
4.3. Законы Рауля и Генри	47
4.4. Температура кипения разбавленных растворов нелетучих веществ. Эбулиоскопия	48
4.5. Температура замерзания разбавленных растворов нелетучих веществ. Криоскопия	50
4.6. Осмотическое давление. Осмометрия	51
4.7. Связь между составом равновесной паровой и жидкой фаз в идеальных системах	52
4.8. Изотерма парожидкостного равновесия в идеальных системах	54
4.9. Реальные растворы	55
4.10. Основные причины отклонения реальных растворов от законов идеальных растворов	55
4.11. Равновесие пар – реальный раствор. Законы Коновалова	56
4.12. Диаграмма кипения	58
4.13. Разделение неограниченно смешивающихся жидкостей	59
 5. ОГРАНИЧЕННАЯ ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ	 61
5.1. Критическая температура растворения (КТР); причина наличия верхней и нижней КТР у различных систем	61
5.2. Диаграмма взаимной растворимости двух жидкостей	62

6. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	64
6.1. Применение правила фаз Гиббса к трехкомпонентным системам	64
6.2. Графическое изображение состава трехкомпонентной системы по методу Гиббса и Розебома	64
6.3. Свойства треугольной диаграммы	65
6.4. Диаграммы состояния тройной жидкой системы с одной, двумя и тремя парами ограниченно смешивающихся жидкостей	66
7. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ	67
7.1. Закон распределения	67
7.2. Экстракция	69
7.3. Определение коэффициента распределения уксусной кислоты между водой и углеводородом	70
8. ЭЛЕКТРОХИМИЯ	72
8.1. Слабые электролиты	72
8.2. Сильные электролиты	73
8.3. Движение ионов в электрическом поле	74
8.4. Числа переноса ионов	75
8.5. Удельная электропроводность, ее зависимость от природы электролита, концентрации и температуры	76
8.6. Эквивалентная электропроводность	77
8.7. Закон Кольрауша	78
8.8. Взаимосвязь между λ и λ_∞	78
8.9. Электростатическое взаимодействие ионов в растворе	79
8.10. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации	80
8.11. Применение измерений электропроводности растворов для определения количественных характеристик электролитов (α , K , ΔG° , ΔS° и ΔH°)	80
8.12. Кондуктометрическое титрование	80
8.13. Кондуктометрическое определение растворимости труднорастворимых солей	83
8.14. Возникновение потенциала на границе двух фаз	83
8.15. Стандартный водородный электрод	85

8.16. Классификация электродов	87
8.17. Гальванический элемент	89
8.18. Термодинамика гальванического элемента	90
8.19. Типы электрохимических элементов	92
8.20. Потенциометрия	94
9. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	96
9.1. Основные понятия ХК	96
9.2. Кинетика реакций простых типов	100
9.2.1. Кинетика реакции нулевого порядка	100
9.2.2. Кинетика реакции первого порядка	101
9.2.3. Кинетика реакции второго порядка	103
9.2.4. Кинетика реакции второго порядка с различными реагентами	105
9.3. Способы определения порядка реакции	107
9.3.1. Дифференциальный метод	107
9.3.2. Интегральный метод	109
9.4. Зависимость скорости и константы скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса	111
9.4.1. Вывод уравнения Аррениуса	112
9.4.2. Расчет энергии активации реакции	113
9.5. Кинетика сложных реакций	114
9.6. Теории химической кинетики	119
9.6.1. Теория активных соударений	119
9.6.2. Теория активированного комплекса	124
10. КАТАЛИЗ	127
10.1. Общие свойства катализаторов	127
10.2. Гомогенный катализ	127
10.3. Некоторые общие положения гетерогенного катализа	128
10.4. Стадии гетерогенно-каталитических реакций	129
10.5. Роль адсорбции в гетерогенно-каталитических реакциях	129
10.6. Кинетика гетерогенных каталитических реакций	132
10.7. Активационный процесс в гетерогенных реакциях	132
10.8. Теории гетерогенного катализа	135

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	138
Лабораторная работа №1. Определение теплового эффекта химической реакции калориметрическим методом	138
Лабораторная работа № 2. Изучение химического равновесия гомогенной реакции	143
Лабораторная работа № 3. Определение теплоты испарения по упругости пара	146
Лабораторная работа № 4. Построение диаграммы перегонки двух взаимно растворимых жидкостей	150
Лабораторная работа № 5. Построение диаграммы взаимной растворимости и определение КТР двух ограниченно растворимых жидкостей	156
Лабораторная работа № 6. Построение треугольной диаграммы взаимной растворимости	159
Лабораторная работа № 7. Определение коэффициента распределения уксусной кислоты между водой и углеводородом	164
Лабораторная работа № 8. Определение электропроводности раствора электролита	167
Лабораторная работа № 9. Определение изменения термодинамических функций реакции, протекающей в гальваническом элементе	172
Лабораторная работа № 10. Определение водородного показателя раствора	177
Лабораторная работа № 11. Кондуктометрическое и потенциометрическое титрование	181
Лабораторная работа № 12. Исследование кинетики реакции первого порядка (инверсия сахара)	186
Лабораторная работа № 13. Исследование кинетики реакции второго порядка	190
Лабораторная работа № 14. Исследование кинетики гомогенной каталитической реакции разложения пероксида водорода	195
Список литературы	200

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия является дисциплиной, которая способствует формированию инженерного мышления, углубляет и объединяет фундаментальные знания основных законов естествознания, полученные при изучении предшествующих дисциплин, формирует материалистическое мировоззрение и представляет собой теоретическую основу самых разнообразных технологических процессов.

В результате освоения курса физической химии студент должен знать физико-химические закономерности, необходимые для освоения специальных технологий и практической деятельности.

Ядро знаний по физической химии формируется при рассмотрении следующих основных и наиболее принципиальных вопросов.

Основы химической термодинамики. Основные понятия и первый закон термодинамики. Термохимия. Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы и характеристические функции. Движущие силы процессов. Вычисление критериев самопроизвольности процессов и равновесия системы.

Химическое равновесие. Химические потенциалы. Основной закон химического равновесия. Влияние температуры, давления и состава системы на химическое равновесие. Принцип подвижного равновесия. Определение максимального выхода продуктов в химической реакции. Выбор оптимальных условий проведения химических реакций.

Фазовые равновесия. Основные понятия и общие закономерности фазовых переходов. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Диаграммы состояния веществ. Бинарные растворы и основные их свойства. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Теоретические основы различных процессов разделения бинарных смесей. Некоторые сведения из фазовых равновесий в трехкомпонентных системах. Теоретические основы экстракции. Физико-химический анализ.

Электрохимия. Свойства растворов электролитов. Учение об электропроводности проводников второго рода. Удельная и эквивалентная электропроводность растворов электролитов. Подвижность ионов. Кондуктометрия. Химические источники тока. Электродный потенциал, электродные равновесия. Электроды 1 и 2 рода, окислительно-восстановительные электроды. Электрохимические цепи и ЭДС. Потенциометрия. Электрохимическая коррозия.

Химическая кинетика и катализ. Формальная кинетика. Вывод кинетических уравнений и определение основных кинетических характеристик химиче-

ских реакций. Теории химической кинетики. Лимитирующая стадия процесса. Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации и стерический фактор. Кинетика цепных реакций.

Основные сведения о катализе, теории гомогенного и гетерогенного катализа. Кинетика каталитических реакций.

В результате освоения курса физической химии будущий специалист должен уметь применять полученные знания для решения технологических вопросов производства:

- *составлять энергетический баланс процесса;*
- *определять движущие силы и возможность протекания процесса;*
- *знать законы фазовых равновесий и применение их для разделения смесей;*
- *овладеть навыками проведения кинетических исследований и расчетов химических процессов;*
- *иметь представление о путях управления скоростями и направлениями химических процессов.*

После изучения курса физической химии студент должен приобрести навыки пользования справочной литературой, проведения простейших физико-химических расчетов и экспериментов:

- *по определению тепловых эффектов химической реакции;*
- *определению термодинамических характеристик процесса в гальваническом элементе;*
- *определению теплоты испарения легколетучей жидкости по эмпирической зависимости упругости пара от температуры;*
- *построению изобары перегонки бинарной жидкой системы;*
- *изучению взаимной растворимости жидкостей в трехкомпонентной системе;*
- *определению константы и степени электролитической диссоциации методом электропроводности;*
- *кондуктометрическому и потенциометрическому определению концентраций кислот, щелочей, солей и их смесей;*
- *определению потенциала разложения растворов электролитов;*
- *исследованию кинетики гомогенной химической реакции калориметрическим, кондуктометрическим, объемным методом, с определением*

константы скорости, энергии активации и предэкспоненциального множителя;

- *изучению кинетики гомогенной каталитической реакции с определением константы скорости и активационных параметров процесса.*

Лабораторные занятия – одно из важнейших звеньев учебного процесса – призваны закрепить теоретические знания студентов и привить необходимые навыки практической деятельности. Лабораторные работы по физической химии ориентированы на осмысленное планирование и выполнение экспериментов, выработку навыков анализа полученных результатов с активным использованием справочной химической литературы. В настоящее время нельзя назвать практически ни одного раздела физической химии, который не был бы теснейшим образом связан с развитием отраслей химической технологии.

На кафедре физической и органической химии разработан и внедрен новый организационно-структурный подход к лабораторному практикуму по органической химии, согласно которому перед выполнением каждой лабораторной работы студент проводит мысленный эксперимент по предстоящей работе с использованием блок-схем, куда входит вся необходимая информация по теоретическим основам рассматриваемой темы. Творческий процесс составления блок-схем, подобно деловой игре, позволяет повысить уровень проблемности обучения и интенсифицировать учебный процесс.

Предлагаемый структурно-логический подход может быть применен для более рациональной организации лабораторного практикума по физической химии.

Организация лабораторного занятия и форма отчета

В качестве основных этапов выполнения студентами лабораторной работы по физической химии традиционно рассматриваются следующие: сдача коллоквиума и методики выполнения работы, проведение эксперимента, обработка полученных результатов, составление отчета и его защита. Студент перед выполнением очередной работы в качестве основной формы контроля составляет блок-схему предстоящей работы, включающую теоретические основы процесса и основные этапы эксперимента в присутствии преподавателя, под его руководством или при его непосредственном участии. После обсуждения представленного материала студент приступает к выполнению работы, используя в качестве руководства собственную блок-схему.

Отчет о проделанной работе должен включать описание всех стадий работы с представлением реализованной экспериментально блок-схемы. Отчет включает следующие разделы:

1. *Титульный лист работы.*
2. *Теоретические основы (ответы на контрольные вопросы).*
3. *Экспериментальная часть (уравнения реакций, блок-схема, расчетные формулы, количественные данные, представленные в таблицах и графиках, расчеты физико-химических величин).*
4. *Выводы.*

Правила техники безопасности

1. Работа в лаборатории разрешается при наличии индивидуальной спецодежды (халатов), исправной вентиляции и вытяжных шкафов, средств пожаротушения и аптечки первой медицинской помощи.

2. В лаборатории запрещается:

- проводить опыты в грязной посуде;
- пробовать на вкус или нюхать вещества, вдыхая полной грудью;
- выливать растворители, концентрированные кислоты и щелочи в раковины канализации;
- хранить верхнюю одежду;
- работать с неисправным или незаземленным электрооборудованием и устранять неисправности;
- курить и принимать пищу;
- оставлять без присмотра работающие приборы и аппараты;
- оставлять рабочее место неубранным.

3. Все отходы органических растворителей, кислот и щелочей собирать в специальную посуду с надписью «СЛИВ».

4. Следует соблюдать особую осторожность при работе с приборами, содержащими ртуть (электроды, термометры). Пролитую ртуть необходимо собрать и обработать поверхность 20 % водным раствором хлорного железа.

1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Химическая термодинамика применяет законы общей термодинамики для изучения химических явлений. Химическая термодинамика позволяет вычислить тепловой эффект реакции, а также предсказать, осуществима ли данная реакция и до какого предела она может протекать. Для этого необходимы данные о термодинамических параметрах всех компонентов только в начальном и конечном состоянии системы.

Химическая термодинамика не позволяет делать заключение о внутреннем строении веществ и о механизме протекания процесса.

1.1. Основные понятия химической термодинамики

Система. Это тело или группа тел, находящиеся во взаимодействии и отделенные от окружающей среды реальной либо воображаемой границей.

По величине термодинамические системы могут быть самыми разнообразными. Однако одна частица (или небольшое количество частиц) и вся бесконечная вселенная не являются термодинамическими системами, т.к. законы термодинамики к таким системам неприменимы.

Различают следующие разновидности термодинамических систем:

- *простые (химически однородные);*
- *сложные (химически неоднородные);*
- *гомогенные (физически однородные);*
- *гетерогенные (физически неоднородные);*
- *изолированные (не могут обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией);*
- *закрытые (не могут обмениваться с окружающей средой веществом, но могут обмениваться энергией);*
- *открытые (могут обмениваться со средой как веществом, так и энергией);*
- *адиабатно-изолированные (в этом случае система не обменивается с окружающей средой теплотой, но может взаимодействовать с окружающей средой механически).*

Состояние системы. Совокупность термодинамических свойств системы называется ее состоянием. Важнейшими термодинамическими свойствами являются: P , T , V , состав, U , H , S , G , F и др. В качестве основных термодинамических параметров системы обычно выбираются такие ее свойства, которые срав-

нительно просто могут быть измерены опытным путем (это V , T , P и состав системы).

Состояние системы может быть равновесным и неравновесным. Термодинамически равновесным состоянием системы называется такое состояние, в котором при отсутствии внешних воздействий на систему параметры ее остаются неизменными. Состояние системы будет неравновесным, если при отсутствии внешнего воздействия параметры ее изменяются.

Термодинамически равновесное состояние системы является в то же время истинным равновесием. Оно характеризуется тем, что бесконечно малые воздействия на систему вызывают бесконечно малые изменения в системе. Только при равновесном состоянии параметры системы имеют строго определенные значения и только к такому состоянию применимы любые уравнения состояния.

Процесс. Переход системы из одного состояния в другое называется процессом. При каждом процессе одни параметры системы изменяются, другие – остаются неизменными.

В зависимости от того, какие параметры остаются постоянными, различают процессы:

1. *Изохорический* ($V = \text{const}$).
2. *Изобарический* ($P = \text{const}$).
3. *Изотермический* ($T = \text{const}$).
4. *Изохорно-изотермический* ($V, T = \text{const}$).
5. *Изобарно-изотермический* ($P, T = \text{const}$).
6. *Адиабатический* ($\delta Q = 0$).

Различают равновесные и неравновесные процессы. Процесс, при котором система переходит из одного состояния в другое без нарушения равновесного состояния, называется равновесным. В каждой стадии равновесного процесса параметры системы имеют определенное значение, поэтому такой процесс можно изобразить в виде линии. Процесс, при котором равновесное состояние нарушается, называется неравновесным.

Различают прямой и обратный процессы. В результате прямого процесса система переходит из начального в конечное состояние, в результате обратного – из конечного в начальное состояние. Если прямой и обратный процессы про-

текают через те же промежуточные состояния, то это термодинамически обратимый процесс.

Внутренняя энергия. Термодинамика рассматривает системы, состоящие из большого числа частиц (молекул, атомов, электронов, ядер и др.), находящихся в непрерывном движении. Количественной характеристикой их движения является энергия. Внутренняя энергия является частью полной энергии системы и включает в себя поступательную и вращательную энергию молекул; колебательную энергию атомов в молекуле; энергию движения электронов; внутриядерную энергию. Внутренняя энергия представляет сумму всех видов энергии системы за исключением механической.

Внутренняя энергия системы зависит:

- от природы вещества;
- его массы;
- параметров состояния системы ($P, T, V...$).

Внутренняя энергия обозначается как U , имеет размерность – Дж.

Отметим два важных обстоятельства:

1. Внутренняя энергия 1 моль идеального газа (а в идеальном газе отсутствуют взаимодействия между молекулами) не зависит от объема (т.е. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$) и давления ($\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$), а зависит только от температуры (т.е. $U = f(T)$).

2. Абсолютное значение внутренней энергии не может быть измерено, т.к. неизвестно абсолютное значение внутренней энергии при 0 K (U_0). Поэтому при расчетах пользуются величиной ΔU – изменением внутренней энергии.

Принято считать, что ΔU является положительной, если величина U возрастает при переходе из начального (1) в конечное (2) состояние, т.е. если $U \uparrow$, то $\Delta U > 0$. Изменение внутренней энергии (ΔU) отрицательно, если значение U уменьшается при переходе системы из начального в конечное состояние, т.е. $\Delta U < 0$, если $U \downarrow$.

Энергия может передаваться от одной системы к другой в форме теплоты (путем неупорядоченного движения частиц) и в форме работы (путем упорядоченного перемещения масс под действием каких-либо сил).

1.2. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии применительно к макроскопическим системам и может быть сформулирован следующим образом: в любой изолированной системе запас энергии сохраняется постоянным. Для конечного изменения состояния системы первый закон термодинамики выражается уравнением

$$Q = \Delta U + A,$$

где Q – теплота, подведенная к системе или отведенная от системы;

ΔU – изменение внутренней энергии ($\Delta U = U_2 - U_1$);

A – полная работа ($A = P\Delta V + A'$, где A' – полезная работа, $P\Delta V$ – работа расширения идеального газа).

Для бесконечно малого элементарного процесса выражение первого закона термодинамики примет вид

$$\delta Q = dU + \delta A \quad \text{или} \quad \delta Q = dU + P\Delta V \quad \text{при} \quad \delta A' = 0.$$

Работа расширения различных равновесных процессов:

- Работа изобарного процесса ($P = \text{const}$)

$$A = P(V_2 - V_1).$$

Для идеальных газов

$$A = nR(T_2 - T_1),$$

где T_1, T_2 – температура газа в начале и конце процесса;

R – газовая постоянная (при $n = 1$ моль и $T_2 - T_1 = 1^\circ$, $A = R$).

- Работа изохорного процесса ($V = \text{const}$)

$$A = 0.$$

- Работа изотермического процесса ($T = \text{const}$) расширения идеального газа

$$A = Q = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right),$$

где n – число молей газа,

P_1 и P_2 – давление газа в начале и конце процесса.

- Работа адиабатического процесса ($Q = 0$)

$$A = -\Delta U.$$

Тепловой эффект химической реакции в изобарном процессе ($P=const$) выражается уравнением

$$Q_P = \Delta H = H_2 - H_1,$$

где H_1, H_2 – энтальпия системы в начальном и конечном состоянии ($H = U + PV$).

Для идеальных газов

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta n RT,$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ:

$$\Delta n = \sum(\nu_i)_{кон} - \sum(\nu_i)_{исх}.$$

Тепловой эффект химической реакции в изохорном процессе ($V = const$).

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1.$$

1.3. Термохимия. Закон Гесса

Закон Гесса является основным законом термохимии. Следствия из первого закона термодинамики свидетельствуют, что для двух практически важных процессов (изобарного и изохорного) теплота процесса приобретает свойства функции состояния:

$$\delta Q_P = dH \text{ и } Q_P = \Delta H (P = const, dP = 0),$$

$$\delta Q_V = dU \text{ и } Q_V = \Delta U (V = const, dV = 0).$$

Из этих соотношений следует, что теплота изобарного и изохорного процессов не зависит от пути процесса, а определяется начальным и конечным состоянием системы. Это положение согласуется с результатами анализа многочисленных опытных данных, проведенного Гессом, и называется законом Гесса (1840 г.).

1.4. Вычисление теплового эффекта реакции в стандартных условиях

Условия, отвечающие температуре 298 K и давлению 0,1013 МПа (1 атм), называются стандартными, а тепловой эффект химической реакции, определенный в этих условиях, называется стандартным тепловым эффектом (ΔH_{298}^0).

Тепловой эффект реакции в стандартных условиях может быть рассчитан, если известны стандартные теплоты образования соединений ($\Delta H_{f,298}^0$) или стандартные теплоты сгорания соединений ($\Delta H_{c,298}^0$).

Изменение энтальпии при образовании 1 моля соединения из простых веществ называется *теплотой образования*. При этом теплоты образования простых веществ (C, O₂, H₂, N₂ и др.) приняты равными нулю.

Изменение энтальпии реакции окисления кислородом 1 моля химического соединения с образованием продуктов сгорания называется *теплотой сгорания*. В качестве продуктов сгорания элементов C, H, N, S, Cl принимают CO₂ (г), H₂O (ж), N₂ (г), SO₂ (г) и HCl (г) соответственно.

При вычислении тепловых эффектов используют следствия из закона Гесса:

$$\Delta H_{298}^0 = \left(\sum \nu_i \Delta H_{f,298}^0 \right)_{\text{прод}} - \left(\sum \nu_i \Delta H_{f,298}^0 \right)_{\text{исх}};$$
$$\Delta H_{298}^0 = \left(\sum \nu_i \Delta H_{c,298}^0 \right)_{\text{исх}} - \left(\sum \nu_i \Delta H_{c,298}^0 \right)_{\text{прод}}.$$

Тепловой эффект химической реакции можно приближенно вычислить, используя данные об энергиях связей. Существует правило, согласно которому теплота реакции равна разности сумм энергий всех разрываемых связей и энергии всех вновь образующихся связей.

1.5. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа

Дифференциальное уравнение Кирхгофа показывает, что при постоянном давлении температурный коэффициент теплового эффекта реакции равен разности сумм молярных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ:

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_P = \Delta \left(\sum \nu_i C_{P,i} \right)_{\text{прод.}} - \Delta \left(\sum \nu_i C_{P,i} \right)_{\text{исх.}}$$

Из уравнения Кирхгофа следует, что характер зависимости ΔH от T определяется знаком величины ΔC_P :

- при $\Delta C_P > 0$ с ростом T величина ΔH растет, а при понижении T величина ΔH уменьшается;

- при $\Delta C_p < 0$ с ростом T величина ΔH уменьшается, а при понижении T величина ΔH растет.

Интегральное уравнение Кирхгофа при $\Delta C_p = \text{const} = \Delta C_{p,298}^0$ принимает следующий вид:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p (T - 298)$$

и используется для расчета теплового эффекта химической реакции при температуре T в узком температурном интервале.

Мольная теплоемкость веществ, при постоянном давлении зависит от температуры следующим образом:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{для органических соединений}),$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \quad (\text{для неорганических веществ}).$$

В широком температурном интервале тепловой эффект химической реакции при заданной температуре T рассчитывается с использованием интегрального уравнения Кирхгофа:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \\ + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right), \end{aligned}$$

где $\Delta a = (\sum \nu_i a_i)_{\text{прод}} - (\sum \nu_i a_i)_{\text{исх}}$;

$$\Delta b = (\sum \nu_i b_i)_{\text{прод}} - (\sum \nu_i b_i)_{\text{исх}};$$

$$\Delta c = (\sum \nu_i c_i)_{\text{прод}} - (\sum \nu_i c_i)_{\text{исх}} \quad (\text{только для органических веществ});$$

$$\Delta c' = (\sum \nu_i c'_i)_{\text{прод}} - (\sum \nu_i c'_i)_{\text{исх}} \quad (\text{только для неорганических веществ}).$$

Современный метод вычисления ΔH_T^0

Он основан на использовании справочных данных для теплот образования ($\Delta H_{f,298}^0$; $\Delta H_{f,0}^0$) и высокотемпературных составляющих реагента (так называемый прирост энтальпии) $|H_T^0 - H_{298}^0|$ или $|H_T^0 - H_0^0|$ и проводится по следующим формулам:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta |H_T^0 - H_{298}^0|;$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \Delta |H_T^0 - H_0^0|,$$

где ΔH_{298}^0 , ΔH_0^0 – тепловые эффекты химической реакции при 298 K и 0 K соответственно;

$\Delta |H_T^0 - H_{298}^0|$ и $\Delta |H_T^0 - H_0^0|$ – разности сумм соответствующих параметров для продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

1.6. Зависимость теплового эффекта реакции от давления

Влияние давления на значение теплового эффекта химической реакции можно обнаружить только в том случае, когда реагенты являются реальными газами.

Расчет величины теплового эффекта реакции при заданном давлении P осуществляется по формуле

$$\Delta H_T^P = \Delta H_T^0 - \Delta \beta T_{кр},$$

где $\Delta \beta T_{кр} = (\sum \nu_i \beta_i T_{i,кр})_{прод.} - (\sum \nu_i \beta_i T_{i,кр})_{исх.}$;

β_i – поправка на энтальпию реального газа, величину β_i находят пользуясь методом соответственных состояний: $\beta_i = f(P_{np}, T_{np})$;

P_{np} , T_{np} – приведенное давление, приведенная температура
 $(P_{np} = \frac{P}{P_{кр}}, T_{np} = \frac{T}{T_{кр}})$;

$P_{кр}$, $T_{кр}$ – критические параметры.

1.7. Второй закон термодинамики.

Вычисление изменения энтропии различных процессов

Второй закон термодинамики утверждает, что такое термодинамическое свойство системы, как энтропия (S), является критерием возможности и предела протекания процесса в изолированных системах, а изобарный потенциал (G) и изохорный потенциал (F) определяют то же самое, но в неизолированных системах.

Второй закон термодинамики утверждает, что элементарная приведенная теплота ($\frac{\delta Q}{T}$) бесконечно малого обратимого процесса равна полному дифференциалу некоторой функции состояния системы, называемой энтропией (S), или меньше ее, если процесс необратим:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \text{ или } TdS \geq \delta Q.$$

Основные свойства энтропии:

- в обратимом процессе при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии определяется по уравнению

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T};$$

- в изолированной системе ($U, V = \text{const}$) энтропия является критерием направленности самопроизвольного процесса и состояния равновесия

$$\Delta S \geq 0;$$

- изменение энтропии при нагревании (охлаждении) от T_1 до T_2 при постоянном давлении или постоянном объеме определяют по уравнениям

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T}, \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T};$$

- изменение энтропии при поглощении теплоты при постоянных температуре и давлении или объеме рассчитывают по формулам

$$\Delta S = \frac{Q_P}{T}, \quad \Delta S = \frac{Q_V}{T};$$

- изменение энтропии при поглощении теплоты n моль идеального газа выражают по уравнениям:

при $V = \text{const}$

$$\Delta S = nC_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right);$$

при $P = \text{const}$

$$\Delta S = nC_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right);$$

– изменение энтропии для фазовых переходов $\Delta S_{\phi.n.}$ определяется по формуле

$$\Delta S_{\phi.n.} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T_{\phi.n.}};$$

– для химической реакции изменение энтропии в стандартных условиях ΔS_{298}^0 рассчитывают по уравнению

$$\Delta S_{298}^0 = \left(\sum v_i S_{298}^0 \right)_{\text{прод.}} - \left(\sum v_i S_{298}^0 \right)_{\text{исх.}},$$

где $\left(\sum v_i S_{298}^0 \right)_{\text{исх.}}$, $\left(\sum v_i S_{298}^0 \right)_{\text{прод.}}$ – суммы энтропий в стандартных условиях исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.

Изменение энтропии химической реакции при заданной температуре T определяют по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta(v_i C_{P,i}) \frac{dT}{T} = \Delta S_{298}^0 + \Delta(v_i a_i) \ln\left(\frac{T}{298}\right) + \\ + \Delta(v_i b_i)(T - 298) + \frac{\Delta(v_i c_i)}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta(v_i c'_i)}{2}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}\right); \end{aligned}$$

– абсолютную энтропию S_T^0 рассчитывают по уравнению

$$\Delta S_T^0 = \sum \int_0^T C_P \frac{dT}{T} + \sum \left(\frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T} \right) - R \ln P_S,$$

где первая сумма выражает изменение энтропии в процессах нагревания;

вторая сумма – изменение энтропии при фазовых переходах;

$R \ln P_S$ – изменение энтропии при расширении (сжатии) насыщенного пара от равновесного давления до 1 атм.

Из второго закона термодинамики следует, что источником движущей силы процесса является увеличение энтропии. Если в механических процессах может изменяться только энергия, то в физико-химических процессах могут изменяться как энергия, так и энтропия. Поэтому для установления возможности самопроизвольного протекания физико-химического процесса необходимо знать, как при этом будут изменяться энергия (ΔH) и энтропия (ΔS) системы.

1.8. Термодинамический потенциал и максимальная полезная работа

Критерием самопроизвольности процесса является наличие движущей силы или способность совершать полезную работу. Мерой самопроизвольности процесса является максимальная полезная работа (A'_m), величину которой можно вычислить из объединенного уравнения термодинамики для обратимых элементарных процессов

$$TdS = dU + \delta A = dU + PdV + \delta A'_m.$$

Из этого уравнения следует, что

$$-\delta A'_m = dU - TdS + PdV;$$

- | | | |
|-------------------------------|----------------------|---------------------|
| – при $V, S = \text{const}$, | $-\delta A'_m = dU,$ | $A'_m = -\Delta U;$ |
| – при $P, S = \text{const}$, | $-\delta A'_m = dH,$ | $A'_m = -\Delta H;$ |
| – при $P, T = \text{const}$, | $-\delta A'_m = dG,$ | $A'_m = -\Delta G;$ |
| – при $V, T = \text{const}$, | $-\delta A'_m = dF,$ | $A'_m = -\Delta F.$ |

Функция состояния, убыль которой равна максимальной полезной работе, называется термодинамическим потенциалом. Наибольшее практическое значение имеют изобарно-изотермические процессы, термодинамический потенциал которых называется изобарно-изотермическим или изобарным потенциалом, а также энергией Гиббса (G). Следовательно,

$$-\delta A'_m = d\Pi_{P,T} = dG = d(U+PV-TS) = d(H-TS),$$

$$G = U+PV-TS = H-TS \text{ и } \Delta G = \Delta H-T\Delta S.$$

Максимальная полезная работа обратимого процесса равна убыли термодинамического потенциала

$$A'_m = -\Delta\Pi_{A,B},$$

где A, B – соответствующие фиксированные параметры.

При необратимом процессе полезная работа (A') меньше, чем при обратимом: $A' < A'_m$, поэтому

$$A' < -\Delta\Pi_{A,B} = A'_m.$$

Следовательно, пределы изменения полезной работы можно выразить неравенством

$$0 \leq A' \leq -\Delta\Pi_{A,B}.$$

Если система находится только под действием внешнего давления (т.е. может совершать только механическую работу), то $A' = 0$, и уравнение $A' \leq -\Delta\Pi_{A,B}$ примет вид

$$\Delta\Pi_{A,B} \leq 0.$$

Из этого уравнения следует, что при любом самопроизвольном процессе термодинамический потенциал уменьшается. По мере протекания процесса он убывает и в момент установления равновесия достигает минимума. Равенство $\Delta\Pi_{A,B} = 0$ служит критерием равновесия в системе.

1.9. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Связь максимальной полезной работы с тепловым эффектом процесса

Уравнения Гиббса-Гельмгольца позволяют связать изменение термодинамических потенциалов с теплотой процесса:

$$\begin{array}{ll} G = H - TS & F = U - TS \\ \Delta G = \Delta H - T\Delta S & \Delta F = \Delta U - T\Delta S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S & \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S \\ \Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P & \Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \end{array}$$

Величины ΔG и ΔF в уравнении Гиббса-Гельмгольца имеют смысл максимальной полезной работы химической реакции, когда она проводится обратимо в изотермических условиях ($-\Delta G = A'_m$; $-\Delta F = A'_m$). Первые слагаемые уравнения Гиббса-Гельмгольца (ΔH и ΔU) выражают тепловые эффекты того же процесса, проведенного *необратимо*, когда $A' = 0$ ($\Delta H = Q_P$, $\Delta U = Q_V$). Вторые слагаемые уравнений Гиббса-Гельмгольца имеют смысл теплоты *обратимого* процесса:

$$\begin{array}{l} -T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = T\Delta S = Q_{обр.}; \\ -T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = T\Delta S = Q_{обр.} \end{array}$$

С учетом этого уравнения Гиббса-Гельмгольца принимают следующий вид:

$$A'_m = -Q_P + Q_{обр.}; \quad A'_m = -Q_V + Q_{обр.}.$$

Полученные уравнения находят применение для анализа процессов, осуществляемых в гальванических элементах. Для *экзотермических* реакций, протекающих в гальванических элементах ($Q_{обр.} < 0$), справедливо неравенство $A'_m < -Q_P$. Из этого следует, что теплота, выделяемая при необратимом процессе, не полностью используется для совершения работы при обратимом проведении процесса, часть ее бесполезно рассеивается в окружающую среду. Для *эндотермических* реакций в гальванических элементах ($Q_{обр.} > 0$) справедливо следующее неравенство: $A'_m > -Q_P$. Следовательно, теплота, выделяемая при необратимом процессе, меньше совершаемой работы. Дополнительная работа совершается за счет возрастания энтропии и система отбирает теплоту у окружающей среды.

1.10. Изменение энергии Гиббса и ее расчет в различных процессах

Энергия Гиббса является критерием направленности самопроизвольного процесса и состояния равновесия: при $P, T = const, \Delta G \leq 0$.

Изменение энергии Гиббса в любом физико-химическом процессе

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

Изменение энергии Гиббса при нагревании (охлаждении) от T_1 до T_2 при постоянном давлении выражается в дифференциальной форме следующим образом

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S.$$

Изменение энергии Гиббса при сжатии или расширении при $T = const$ выражается дифференциальными уравнениями

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V,$$

где ΔV – изменение объема в ходе физико-химического превращения.

Изменение энергии Гиббса химических реакций в стандартных условиях рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_{298}^0 = \left(\sum \nu_i \Delta G_{f,298}^0 \right)_{\text{прод.}} - \left(\sum \nu_i \Delta G_{f,298}^0 \right)_{\text{исх.}},$$

где $\left(\sum \nu_i \Delta G_{f,298}^0 \right)_{\text{исх.}}$, $\left(\sum \nu_i \Delta G_{f,298}^0 \right)_{\text{прод.}}$ – суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции.

Изменение энергии Гиббса химической реакции при температуре T находится по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$$

или по уравнению Темкина-Шварцмана

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - \\ - T \left[\Delta(\nu_i a_i) M_0 + \Delta(\nu_i b_i) M_1 + \Delta(\nu_i c_i) M_2 + \Delta(\nu_i c'_i) M_{-2} \right].$$

Значения коэффициентов M_0 , M_1 , M_2 , M_{-2} уравнения Темкина-Шварцмана для различных температур приведены в справочниках физико-химических величин.

Современный метод расчета величины ΔG_T^0 осуществляется с использованием функции приведенной энергии Гиббса $\phi_T^0 = -\frac{G^0 - H_{298}^0}{T}$ по следующей формуле:

$$\Delta G_T^0 = -T \Delta \phi_T^0 + \Delta H_{298}^0,$$

где $\Delta \phi_T^0 = \left(\sum \nu_i \phi_T^0 \right)_{\text{прод.}} - \left(\sum \nu_i \phi_T^0 \right)_{\text{исх.}}$.

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1. Химический потенциал

Вещества в многокомпонентных системах при одинаковых условиях имеют термодинамические свойства, отличные от их свойств в чистом виде. Для характеристики веществ в многокомпонентных системах вводятся понятия парциальных мольных величин:

- парциальная мольная энтальпия: $\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$;
- парциальная внутренняя энергия: $\bar{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j}$;
- парциальный мольный изобарный потенциал: $\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$;
- парциальный мольный изохорный потенциал: $\bar{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j}$.

В общем виде имеем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j} = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial n_i} \right)_{A,B,n_j} = \mu_i .$$

Следовательно, химический потенциал (μ_i) – это парциальный мольный термодинамический потенциал. Поскольку процессы, связанные с изменением состава системы (химическая реакция, процессы в растворах), изучаются, как правило, при $P, T = const$, поэтому чаще пользуются величиной $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$.

В однокомпонентной системе химический потенциал равен изобарному потенциалу ($\mu_i = G_i$).

Химический потенциал является термодинамическим потенциалом одного моля вещества в многокомпонентной системе и зависит от температуры, давления и состава системы:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i .$$

При T и $P = const$ $dG = \sum \mu_i dn_i$ и $G = \sum n_i \mu_i$. Химический потенциал является критерием самопроизвольности процесса и равновесия:

- при самопроизвольном течении процесса $dG < 0$ и $\sum \mu_i dn_i < 0$;
- в условиях равновесия $dG = 0$ и $\sum \mu_i dn_i = 0$.

Поскольку химический потенциал i -го компонента (μ_i) является парциальным мольным изобарным потенциалом, то он имеет такую же зависимость от параметров, как и G_i ($G_i = G_i^0 + RT \ln p_i$):

для компонента идеальной газовой смеси

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i ;$$

для компонента реальной газовой смеси

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i ,$$

где p_i – парциальное давление;

f_i – парциальная летучесть (фугитивность) ($f_i = \gamma_i p_i$, где γ – коэффициент летучести);

μ_i^0 – стандартный химический потенциал, постоянная, зависящая от природы вещества и температуры ($\mu_i^0 = \mu_i$ при $p_i = 1 \text{ атм}$ или $f_i = 1 \text{ атм}$).

Применительно к растворам формула для величины химического потенциала i -го компонента имеет следующий вид:

– для идеальных растворов

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i ;$$

– для реальных растворов

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i ,$$

где C_i – концентрация раствора;

a_i – активность ($a_i = \gamma_i C_i$).

2.2. Признаки химического равновесия

Экспериментально установлено, что большинство химических реакций протекает в прямом и обратном направлениях. Можно говорить о термодинамической обратимости, если реакции идут в прямом и обратном направлениях через одни и те же равновесные состояния. К таким процессам можно применять общие правила термодинамического равновесия и можно рассчитывать максимальную работу.

Для химического равновесия характерны следующие признаки:

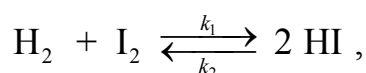
- равенство скоростей прямой и обратной реакций;
- постоянство концентраций (давлений) при неизменности внешних условий;
- подвижность химического равновесия (т.е. способность самопроизвольно восстанавливаться при небольших смещениях);

- при $P, T = \text{const}$ величина изобарного потенциала G достигает минимума, $dG = 0$, $\sum \mu_i dn_i = 0$ (это так называемые термодинамические условия химического равновесия);
- истинное равновесие достигается как прямым, так и обратным течением реакции.

2.3. Кинетическая трактовка химического равновесия.

Закон действующих масс

Рассмотрим обратимую реакцию, протекающую в газовой фазе:



где k_1, k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций. Скорости прямой (W_1) и обратной (W_2) реакций соответственно выражаются следующими уравнениями:

$$W_1 = k_1 p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}, \quad W_2 = k_2 p_{\text{HI}}^2.$$

При равновесии:

$$W_1 = W_2 \quad \text{и} \quad k_1 p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2} = k_2 p_{\text{HI}}^2.$$

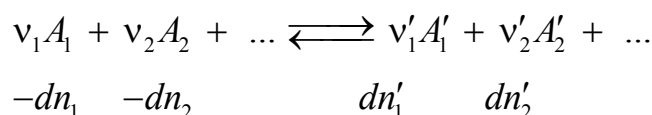
Следовательно,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}} = K_p,$$

где $p_{\text{HI}}, p_{\text{H}_2}, p_{\text{I}_2}$ – равновесные парциальные давления продуктов реакции и исходных веществ. Полученное уравнение является математическим выражением *закона действующих масс* (Гульдберг, Вааге, 1867г). Он устанавливает постоянство отношений произведения равновесных парциальных давлений продуктов реакции к произведению равновесных парциальных давлений исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

2.4. Термодинамическое обоснование закона действующих масс

Рассмотрим обратимую химическую реакцию



Величины $-dn_1, -dn_2, \dots$ характеризуют уменьшение числа молей исходных веществ, а величины dn'_1, dn'_2, \dots характеризуют увеличение числа молей продуктов реакции в этом процессе. Вещества реагируют и образуются в строгом соответствии со стехиометрическими коэффициентами. Поэтому отношение $\frac{dn_i}{v_i}$ – постоянно для всех участников реакции, может быть выражено дифференциалом от функции χ и называется химической переменной (числом превращенных эквивалентов реакции):

$$-\frac{dn_1}{v_1} = -\frac{dn_2}{v_2} = \dots = \frac{dn'_1}{v'_1} = \frac{dn'_2}{v'_2} = \dots = d\chi.$$

Известно, что при $P, T = \text{const}$ $dG = \sum \mu_i dn_i$. Следовательно:

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \sum \mu_i v_i d\chi = d\chi \sum v_i \mu_i.$$

Химический потенциал μ_i , кроме P и T , зависит от состава системы. Если принять, что за время реакции состав системы практически не изменяется, то химические потенциалы реагентов и продуктов будут постоянными и реакция будет протекать при неизменных условиях. Следовательно, $\frac{dG}{d\chi} = \sum v_i \mu_i = \Delta G$,

где ΔG – изобарный потенциал химической реакции, характеризующий изменение термодинамического потенциала системы при превращении одного эквивалента исходных веществ при постоянстве P и T и неизменности состава системы. Изобарный потенциал химической реакции является движущей силой процесса

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i = (v'_1 \mu'_1 + v'_2 \mu'_2 + \dots) - (v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 + \dots)$$

и выступает в качестве критерия самопроизвольности процесса и равновесия в системе:

- при $\Delta G < 0$ имеет место самопроизвольное протекание реакции;
- при $\Delta G = 0$ наблюдается равновесие.

Взаимосвязь между изобарным потенциалом химической реакции и равновесными парциальными давлениями участников реакции выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum v_i \mu_i = \left| \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \right| = \\ &= \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum v_i \ln p_i = \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum \ln p_i^{v_i}. \end{aligned}$$

Второе слагаемое после соответствующих преобразований примет вид

$$\begin{aligned}\sum \ln p_i^{v_i} &= (\ln p_1^{v'_1} + \ln p_2^{v'_2} + \dots) - (\ln p_1^{v_1} + \ln p_2^{v_2} + \dots) = \\ &= \ln(p_1^{v'_1} \cdot p_2^{v'_2} \cdot \dots) - \ln(p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots) = \ln \frac{p_1^{v'_1} \cdot p_2^{v'_2} \cdot \dots}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_1^{v'_1} \cdot p_2^{v'_2} \cdot \dots}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots}.$$

Принято считать, что реакция протекает в *стандартных условиях*, а изобарный потенциал химической реакции называется *стандартным изобарным потенциалом* (ΔG^0), если в системе парциальное давление всех компонентов принять равным единице ($p_1 = p_2 = \dots = p'_1 = p'_2 = \dots = 1$) и

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_1^{v'_1} \cdot p_2^{v'_2} \cdot \dots}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots}.$$

При равновесии $\Delta G = 0$, тогда

$$\ln \frac{p_1^{v'_1} \cdot p_2^{v'_2} \cdot \dots}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots} = -\frac{\Delta G^0}{RT}.$$

Подлогарифмическое выражение является функцией только температуры, не зависит от состава системы и называется константой химического равновесия (K_p):

$$K_p = \frac{p_1^{v'_1} \cdot p_2^{v'_2} \cdot \dots}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots}.$$

Уравнения, связывающие величину константы химического равновесия (K_p) со значением стандартного изобарного потенциала химической реакции ΔG^0 , имеют следующий вид:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad \text{и} \quad K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

и используются для вычисления K_p .

Константу химического равновесия можно выразить через любые величины, выражающие состав системы: равновесные парциальные давления; равновесные концентрации; равновесные мольные доли:

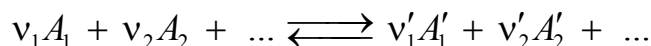
$$K_p = \frac{p_1^{v'_1} \cdot p_2^{v'_2} \cdot \dots}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots} = \left| PV = nRT, P = \frac{n}{V} RT = CRT \right| =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{(C'_1 RT)^{v'_1} \cdot (C'_2 RT)^{v'_2} \cdot \dots}{(C_1 RT)^{v_1} \cdot (C_2 RT)^{v_2} \cdot \dots} = \left| (RT)^{((v'_1+v'_2+\dots)-(v_1+v_2+\dots))} = (RT)^{\Delta v} \right| = \\
&= (RT)^{\Delta v} \cdot \frac{C_1^{v'_1} \cdot C_2^{v'_2} \cdot \dots}{C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2} \cdot \dots} = (RT)^{\Delta v} K_c, \\
&\text{т.е. } K_p = K_c (RT)^{\Delta v}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K_p &= \frac{p_1^{v'_1} \cdot p_2^{v'_2} \cdot \dots}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots} = \left| N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, p_i = P \cdot N_i \right| = \frac{(PN'_1)^{v'_1} \cdot (PN'_2)^{v'_2} \cdot \dots}{(PN_1)^{v_1} \cdot (PN_2)^{v_2} \cdot \dots} = \\
&= P^{((v'_1+v'_2+\dots)-(v_1+v_2+\dots))} \cdot \frac{N_1^{v'_1} \cdot N_2^{v'_2} \cdot \dots}{N_1^{v_1} \cdot N_2^{v_2} \cdot \dots} = P^{\Delta v} K_N, \\
&\text{т.е. } K_p = K_N P^{\Delta v}.
\end{aligned}$$

2.5. Уравнение изотермы химической реакции

Рассмотрим реакцию в условиях, отличных от равновесных, при $P, T = \text{const}$:



Допустим, что компоненты в системе имеют столь высокие парциальные давления, что в результате химической реакции состав и общее давление не изменяются. Для неравновесного состояния системы изобарный потенциал химической реакции определяется следующим выражением:

$$\begin{aligned}
\Delta G &= \sum v_i \mu_i = \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum \ln p_i^{v_i} = \\
&= \left| \sum v_i \mu_i^0 = \Delta G^0, \Delta G^0 = -RT \ln K_p \right| = -RT \ln K_p + RT \ln \Pi_p,
\end{aligned}$$

где $\Pi_p = \frac{p_1^{v'_1} \cdot p_2^{v'_2} \cdot \dots}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots}$ представляет конкретный состав неравновесной реакционной смеси;

$p_1, p_2, p'_1, p'_2 \dots$ – неравновесные парциальные давления участников реакции.

Выражение $\Delta G = RT \ln \Pi_p - RT \ln K_p$ называется *уравнением изотермы химической реакции*. Соотношение величин K_p и Π_p определяет знак величины ΔG :

- при $P_p < K_p$, $\Delta G < 0$ система не достигла состояния равновесия, имеет место необратимый самопроизвольный процесс;
- при $P_p = K_p$, $\Delta G = 0$ в системе наблюдается равновесие;
- при $P_p > K_p$, $\Delta G > 0$ невозможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

2.6. Зависимость химического равновесия от температуры. Уравнение изобары химической реакции, анализ и интегрирование

Уравнение Гиббса-Гельмгольца при $P = const$ имеет вид

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T \left(\frac{d\Delta G^0}{dT} \right) \quad \text{и} \quad T \left(\frac{d\Delta G^0}{dT} \right) - \Delta G^0 = -\Delta H^0.$$

После деления на T^2 , получим

$$\frac{T \left(\frac{d\Delta G^0}{dT} \right) - \Delta G^0}{T^2} = \frac{-\Delta H^0}{T^2} \quad \text{и} \quad \frac{d \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right)}{dT} = \frac{-\Delta H^0}{T^2}.$$

Учитывая, что $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$, преобразуем последнее уравнение, разделив обе части на R :

$$\frac{d \left(\frac{-RT \ln K_p}{T} \right)}{dT} = \frac{-\Delta H^0}{T^2}, \quad \frac{d \left(\frac{-RT \ln K_p}{RT} \right)}{dT} = \frac{-\Delta H^0}{RT^2}.$$

Полученное выражение $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$ называется уравнением изобары химической реакции (изобара Вант-Гоффа).

Уравнение изобары химической реакции позволяет выявить характер влияния температуры на величину K_p и на направление смещения химического равновесия:

- при $\Delta H > 0$ $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, следовательно, при увеличении температуры величина K_p растет, химическое равновесие смещается *вправо*;
- при $\Delta H = 0$, $\frac{d \ln K_p}{dT} = 0$ $K_p = const$ и не зависит от температуры;

– при $\Delta H < 0$ $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$, следовательно, при увеличении температуры величина K_p уменьшается и химическое равновесие смещается *влево*, а при уменьшении температуры величина K_p увеличивается и химическое равновесие смещается *вправо*.

Таким образом, повышение температуры благоприятствует протеканию эндотермических реакций, а понижение температуры способствует протеканию экзотермических реакций.

При интегрировании уравнения изобары Вант-Гоффа в узком интервале температур ($\Delta H = \text{const}$) получим

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}, \quad \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Полученное уравнение применяется для расчета величины теплового эффекта химической реакции по значениям констант равновесия K_1 , K_2 , измеренных при температурах T_1 , T_2 :

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2 \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right)}{T_2 - T_1}.$$

Интегрирование уравнения изобары Вант-Гоффа с применением неопределенного интеграла приводит к следующему соотношению:

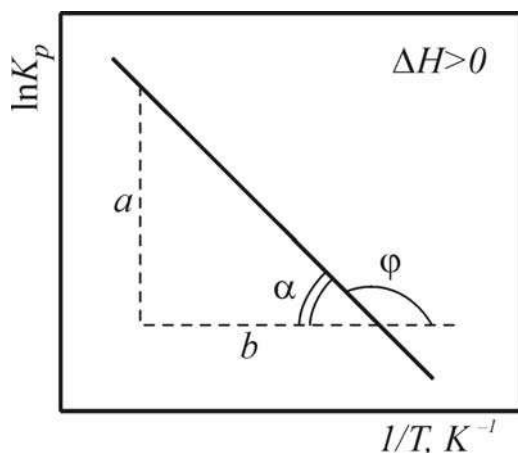
$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C,$$

где C – константа интегрирования.

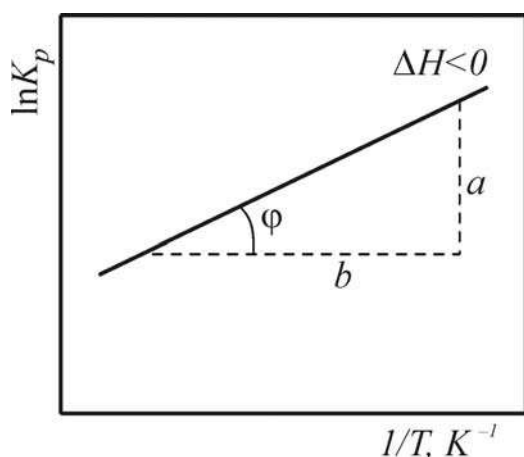
Полученное интегральное уравнение находит широкое применение для графического определения величины ΔH . В зависимости от характера процесса (эндотермический, экзотермический) возможны варианты.

Если при увеличении температуры наблюдается рост величины K_p , то характер изменений зависимости

$\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет следующий вид и это характерно для эндотермической реакции ($\Delta H > 0$) (рисунок). Из совместного рассмотрения интегрального уравнения изобары Вант-Гоффа и представленного рисунка следует, что $\operatorname{tg} \varphi = -\frac{\Delta H}{R}$, т.к. $\operatorname{tg} \varphi = -\operatorname{tg} \alpha$, $\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H}{R}$ и $\Delta H = R \cdot \operatorname{tg} \alpha \left(\operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{b} \right)$.



Если рост температуры вызывает уменьшение величины K_p , что характерно для экзотермической реакции, то зависимость $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет следующий вид (рисунок).



Из рисунка следует, что $\operatorname{tg} \varphi = -\frac{\Delta H}{R}$;

$$\Delta H = -R \operatorname{tg} \varphi, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{a}{b}; \quad R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$\operatorname{tg} \varphi [K], \Delta H \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right].$$

2.7. Зависимость константы химического равновесия от давления. Уравнение Планка

Для идеальных газовых смесей величины K_p , K_c не зависят от давления и не могут быть использованы для исследования влияния давления на состояние химического равновесия. От давления зависит константа химического равновесия, выраженная через мольные доли:

$$K_N = K_p P^{-\Delta \nu}.$$

После логарифмирования данного уравнения и дифференцирования его по давлению получим

$$\ln K_N = \ln K_p - \Delta \nu \ln P \quad \text{и}$$

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta v}{P} \quad (\text{т.к. } \frac{d \ln P}{dP} = \frac{1}{P} \text{ и } K_p \neq f(p))$$

Для идеальных газов справедливы следующие соотношения:

$$PV = nRT; \quad V = \frac{nRT}{P}.$$

Изменение объема в результате реакции будет определяться уравнением

$$\Delta V = \frac{\Delta n RT}{P}.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{\Delta V}{RT} = \frac{\Delta n}{P} = \frac{\Delta v}{P} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT}.$$

Полученное выражение называется уравнением Планка и применяется для определения характера влияния давления на сдвиг химического равновесия:

– если реакция сопровождается уменьшением объема, то $\Delta V < 0$, $\frac{d \ln K_N}{dP} > 0$,

поэтому при $\uparrow P$, $K_N \uparrow (\rightarrow)$, а при $\downarrow P$, $K_N \downarrow (\leftarrow)$. Следовательно, если процесс осуществляется с уменьшением объема, то повышение давления способно вызывать смещение равновесия в сторону образования продуктов реакции;

– если реакция сопровождается увеличением объема, то $\Delta V > 0$, $\frac{d \ln K_N}{dP} < 0$,

поэтому при $\uparrow P$, $K_N \downarrow (\leftarrow)$, и при $\downarrow P$, $K_N \uparrow (\rightarrow)$. Следовательно, если реакция сопровождается увеличением объема, то понижение давления будет способствовать увеличению выхода продуктов;

– если реакция осуществляется без изменения объема, то $\Delta V = 0$, $\frac{d \ln K_N}{dP} = 0$,

$K_N = \text{const}$, и в данном случае изменение давления не влияет на положение химического равновесия.

Таким образом, используя уравнение изобары Вант-Гоффа и уравнение Планка, можно судить о направлении смещения равновесия при изменении T и P .

Пример: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$; $\Delta H_{298}^0 = -92 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad \frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT}.$$

1. $\Delta H < 0$, при $\uparrow T$, $K_p \downarrow (\leftarrow)$; при $\downarrow T$, $K_p \uparrow (\rightarrow)$.
2. $\Delta V < 0$, при $\uparrow P$, $K_N \uparrow (\rightarrow)$.

Следовательно, повышение давления и понижение температуры будет способствовать увеличению выхода NH_3 .

2.8. Химическое равновесие в гетерогенных системах

Реакции, в которых исходное вещество и продукты реакции находятся в разных фазах называются *гетерогенными*.

Пример: $\text{CaCO}_3(m) \rightleftharpoons \text{CaO}(m) + \text{CO}_2(z)$; $T_{\text{разл}} = 1171 \text{ K}$.

Выражение для константы химического равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}(m)} \cdot P_{\text{CO}_2(z)}}{P_{\text{CaCO}_3(m)}}$$

В ходе термического превращения давление паров над твердыми веществами (CaO и CaCO_3) постоянны, а парциальное давление CO_2 изменяется в ходе реакции – увеличивается до некоторого постоянного значения, равного атмосферному. При 1171 K , $p_{\text{CO}_2} = P_{\text{атм}}$ устанавливается равновесие:

$$\frac{K_p \cdot P_{\text{CaCO}_3(m)}}{P_{\text{CaO}(m)}} = K'_p = P_{\text{CO}_2} \cdot \text{— закон действующих масс для гетерогенной реакции,}$$

K'_p – константа равновесия гетерогенной реакции.

Величина p_{CO_2} – постоянная при 1171 K , называется давлением диссоциации.

2.9. Вычисление состава равновесной смеси и максимального выхода реакции

Пример 1.	A	\rightleftharpoons	B ;	$K_p = \frac{P_B}{P_A}$
n_0 , моль	1		0	
n_p , моль	$1-x$		x ;	$\sum n_i = 1-x+x = 1$
$N_i = \frac{n_p}{\sum n_i}$	$\frac{1-x}{1}$		$\frac{x}{1}$	
$p_i = P \cdot N_i$	$P(1-x)$		$P \cdot x$	

$$K_p = \frac{p_B}{p_A} = \frac{P \cdot x}{(1-x)P} = \frac{x}{1-x}; \quad x = \frac{K_p}{1+K_p}.$$

Значение x не зависит от P . При $K_p = 1$, $x = 0,5$; при $K_p = 10$, $x \approx 0,9$.

Пример 2.	A	\Leftrightarrow	B	+	C;	$K_p = \frac{p_B \cdot p_C}{p_A}$
n_0 , моль	1		0		0	
n_p , моль	$1-x$		x		x ;	$\sum n_i = 1+x$
$N_i = \frac{n_p}{\sum n_i}$	$\frac{1-x}{1+x}$		$\frac{x}{1+x}$		$\frac{x}{1+x}$	
$p_i = P \cdot N_i$	$\frac{(1-x)P}{1+x}$		$\frac{x \cdot P}{1+x}$		$\frac{x \cdot P}{1+x}$	
	$K_p = \frac{p_B \cdot p_C}{p_A} = \frac{x^2 P}{1-x^2}; \quad x = \sqrt{\frac{K_p}{P+K_p}}$					

С ростом давления выход продуктов уменьшается.

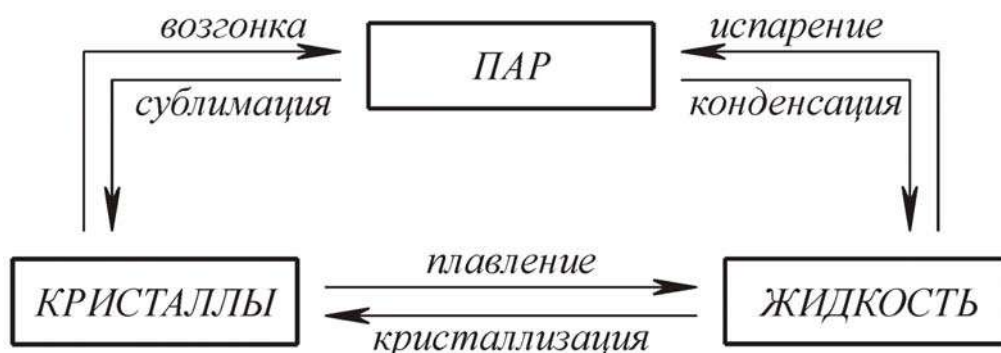
$P = 1 \text{ атм}$	$P = 1 \text{ атм}$	$P = 10 \text{ атм}$
$K_p = 1$	$K_p = 10$	$K_p = 10$
$x = 0,7$	$x \approx 1$	$x \approx 0,7$

3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

3.1. Правило фаз Гиббса

Равновесия, которые устанавливаются в физических процессах перехода вещества из одной фазы в другую, называются *гетерогенными фазовыми равновесиями*.

При $P, T = \text{const}$



Равновесию в гетерогенных системах характерны следующие свойства:

- неизменность концентраций веществ в каждой фазе;
- постоянство химического потенциала любого компонента во всех фазах;
- длительность сосуществования нескольких фаз при $P, T = \text{const}$;
- минимальное значение энергии Гиббса многофазной гетерогенной системы.

При перемене внешних условий равновесие нарушается, изменяется концентрация веществ, исчезают старые и возникают новые фазы. Изменения происходят до тех пор, пока не установится новое равновесное состояние.

Предсказание возможности изменения числа фаз в системе в зависимости от числа компонентов и изменения внешних условий (P, T) определяется *правилом фаз Гиббса*:

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

где C – число степеней свободы;

K – число компонентов;

Φ – число фаз.

Согласно этому правилу, в равновесной многофазной системе число степеней свободы равно числу компонентов минус число фаз плюс два, если на систему влияют два внешних фактора: P и T .

Числом степеней свободы (C) называется число тех переменных (P , T , концентрации компонентов), которые можно изменять произвольно без изменения числа фаз. Различают невариантные ($C = 0$), моно- ($C = 1$) и бивариантные ($C = 2$) системы.

Компонентами называются химически однородные вещества, являющиеся независимыми составляющими веществами системы. Для систем, в которых не происходят химические реакции, число компонентов равно числу составляющих веществ. Для систем, где происходят реакции, число компонентов равно числу составляющих веществ минус число реакций между ними. Различают одно-, двух- и трехкомпонентные системы.

Фазой называется гомогенная часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела. Различают одно-, двух- и трехфазные системы.

3.2. Связь между равновесным давлением, температурой, изменением объема и теплотой фазового перехода. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

Рассмотрим закономерности, связанные с фазовыми превращениями вещества. Для однокомпонентной системы, состоящей из двух фаз, при равновесии наблюдается равенство изобарного потенциала компонентов в обеих фазах: $G_1 = G_2$. При изменении P и T без нарушения равновесия наблюдается одинаковое изменение изобарного потенциала компонента в обеих фазах: $dG_1 = dG_2$. Учитывая, что $dG = -SdT + VdP$, получим

$$-S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP,$$

$$(S_2 - S_1)dT = (V_2 - V_1)dP \text{ и } \Delta SdT = \Delta VdP.$$

Следовательно,
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

Это уравнение является условием любого обратимого фазового перехода. Согласно второму закону термодинамики, для обратимых изотермических фазовых переходов $\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}$, поэтому выражение, характеризующее связь между равновесным давлением и температурой фазового перехода, примет вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T \cdot \Delta V}.$$

Полученное выражение называется уравнением Клаузиуса-Клапейрона.

Рассмотрим применение уравнения Клаузиуса-Клапейрона к превращениям агрегатных состояний:

1. Кристаллы \Leftrightarrow жидкость (плавление)

Перепишем уравнение Клаузиуса-Клапейрона в виде

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{пл} \cdot \Delta V}{\Delta H_{пл}} = \frac{T_{пл} (V_{жс} - V_{кр})}{\Delta H_{пл}},$$

где $\frac{dT}{dP}$ – изменение температуры плавления при изменении давления на единицу;

$T_{пл}$ – температура плавления, K;

$\Delta V = V_{жс} - V_{кр}$ – изменение объема при плавлении;

$\Delta H_{пл}$ – теплота плавления.

Поскольку $\Delta H_{пл} > 0$, то знак $\frac{dT}{dP}$ будет определяться знаком величины

$V_{жс} - V_{кр}$. При этом возможны случаи:

- при $V_{жс} - V_{кр} > 0$ $\frac{dT}{dP} > 0$, следовательно, при $\uparrow P$, $T_{пл} \uparrow$ (это справедливо для большинства веществ);
- при $V_{жс} - V_{кр} < 0$ $\frac{dT}{dP} < 0$, поэтому при $\uparrow P$, $T_{пл} \downarrow$ (это характерно для некоторых веществ: вода, чугун, висмут, галлий).

2. Жидкость \Leftrightarrow пар (испарение)

Для процессов испарения уравнение Клаузиуса-Клапейрона имеет несколько другой вид:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dP} &= \frac{T_{кип} (V_n - V_{жс})}{\Delta H_{исп}} = \left| \frac{V_n \gg V_{жс}}{22400 \text{ мл} \gg 18 \text{ мл}} \right| \cong \frac{T_{кип} \cdot V_n}{\Delta H_{исп}} = \\ &= \left| \text{идеальный газ: } V_n = \frac{RT}{P}, n=1 \right| = \frac{RT^2}{\Delta H_{исп} \cdot P}; \\ \frac{dP}{PdT} &= \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2} \text{ и } \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2}. \end{aligned}$$

Анализ полученного дифференциального уравнения Клаузиуса-Клапейрона для процесса испарения свидетельствует, что с ростом температуры давление насыщенного пара над жидкостью увеличивается, т.к.

$$\Delta H_{исп} > 0, \frac{d \ln P}{dT} > 0 \text{ и при } \uparrow T, P \uparrow.$$

3. Кристалл \Leftrightarrow пар (возгонка)

Уравнения Клаузиуса-Клапейрона для процесса возгонки имеют следующий вид:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{\text{возг}}(V_n - V_{\text{кр}})}{\Delta H_{\text{возг}}}, \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{RT^2}.$$

3.3. Интегрирование уравнения Клаузиуса-Клапейрона для процесса испарения

Рассмотрим применение уравнения Клаузиуса-Клапейрона к испарению 1 моль вещества.

Разделяя переменные и интегрируя уравнение

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2},$$

получим (допуская, что $\Delta H_{исп} = \text{const}$):

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{исп}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln C.$$

Полученное выражение является интегральным уравнением Клаузиуса-Клапейрона для процесса испарения.

В соответствии с интегральным уравнением Клаузиуса-Клапейрона зависимость $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет следующий вид (рисунок).

Из рисунка следует, что

$$\text{tg} \varphi = -\frac{\Delta H_{исп}}{R} \text{ и } \text{tg} \alpha = \frac{\Delta H_{исп}}{R}$$

$$(\text{т.к. } \text{tg} \varphi = -\text{tg} \alpha, \text{tg} \alpha = \frac{y}{x}).$$

Следовательно,

$$\Delta H_{исп} = R \cdot \text{tg} \alpha.$$

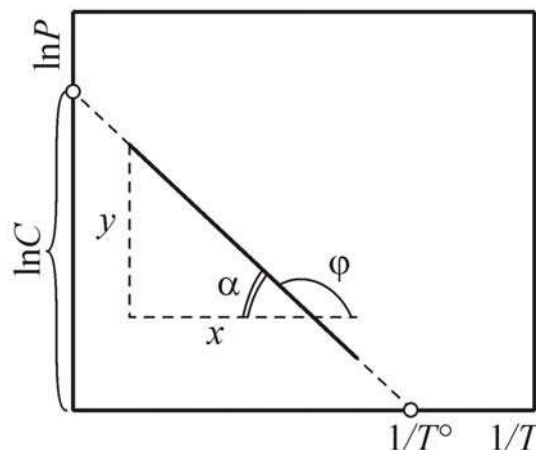
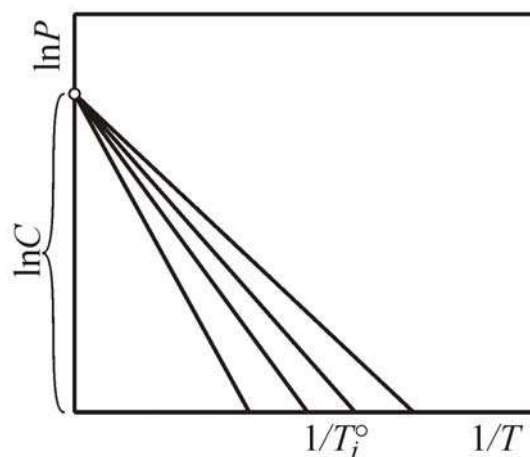


График зависимости $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет две характеристические точки:

- точка на оси ординат (полюс Максвелла). Максвелл обратил внимание, что для разных веществ значения $\ln C$ примерно одинаковы (прямые линии пересекают ось ординат приблизительно в одной точке);
- точка на оси абсцисс характеризует величину обратной температуры кипения вещества в нормальных условиях $\left(\frac{1}{T_i^0}\right)$.



Следовательно, при построении графика

зависимости $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ необходимо учитывать, что экспериментальная прямая должна пересечь оси координат в этих точках.

Физический смысл постоянной интегрирования может быть установлен при совместном рассмотрении уравнений Клаузиуса-Клапейрона и следствий из второго закона термодинамики.

Из уравнения $\ln P = -\frac{\Delta H_{исп}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln C$ следует, что при $P = 1 \text{ атм}$ и

$T = T_{кип}^0$ $\ln C = \frac{\Delta H_{исп}}{R \cdot T_{кип}^0}$. В соответствии со вторым законом термодинамики, для

изотермических процессов $\Delta S_{исп} = \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}}$, следовательно, $\ln C = \frac{\Delta S_{исп}}{R}$. С учетом

этого интегральное уравнение Клаузиуса-Клапейрона примет следующий вид:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{исп}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{исп}}{R}.$$

Полученное уравнение может быть использовано для определения величин ΔH и ΔS процессов испарения; для описания зависимости давления насыщенного пара от температуры.

После потенцирования интегрального уравнения Клаузиуса-Клапейрона оно примет вид

$$P = C \cdot e^{-\frac{\Delta H_{исп}}{RT}} = e^{\frac{\Delta S_{исп}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{исп}}{RT}}.$$

Следовательно, можно утверждать, что зависимость давления насыщенного пара от температуры носит экспоненциальный характер.

3.4. Правило Трутона

Согласно правилу Трутона, молярные энтропии испарения ($\Delta S_{исп}$) неассоциированных жидкостей при нормальном давлении одинаковы, т.е.:

$$\Delta S_{исп}^0 = \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}^0} \cong 89 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Это правило может быть использовано для приближенного расчета теплоты испарения:

$$\Delta H_{исп} \cong 89 \cdot T_{кип}^0 \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

3.5. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

Для характеристики состояния однокомпонентной системы используют плоскую диаграмму, которая представляет собой проекцию пространственной диаграммы ($P - T - V$) на плоскости $P - T$.

При анализе диаграммы состояния используются два положения:

- принцип непрерывности;
- принцип соответствия.

Согласно первому принципу, при непрерывном изменении внешних параметров свойства отдельных фаз изменяются непрерывно. Свойства системы изменяются непрерывно лишь до тех пор, пока не меняется число фаз. При исчезновении или появлении фаз свойства системы изменяются скачкообразно.

Согласно второму положению, на диаграмме состояния при равновесии каждой фазе или комплексу фаз соответствует свой геометрический образ: плоскость, линия, точка.

Каждая фаза на диаграмме изображается плоскостью, представляющей собой совокупность фигуративных точек (точек, отражающих состояние и условие существования системы).

Равновесие двух фаз на диаграмме состояния изображается линией.

Равновесие трех фаз изображается точкой пересечения линий, называемой тройной точкой.

3.6. Применение правила фаз Гиббса к однокомпонентным системам

Согласно правилу фаз Гиббса, для однокомпонентной системы число степеней свободы равно:

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

Из этого уравнения следует, что максимальное число степеней свободы ($C_{max} = 2$) в системе реализуется при минимальном числе фаз ($\Phi_{min} = 1$). Следовательно, состояние однокомпонентной системы определяется двумя параметрами: P и T . Максимальное число сосуществующих фаз ($\Phi_{max} = 3$) реализуется при минимальном числе степеней свободы ($C_{min} = 0$). Когда твердая фаза имеет одну модификацию, то тремя фазами, находящимися в равновесии, являются твердая, жидкая и парообразная фазы. В такой системе возможны следующие виды равновесий:

твердая фаза \Leftrightarrow пар;	$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{возг}}{T_{возг} \cdot (V_n - V_{тв})};$
твердая фаза \Leftrightarrow жидкая фаза;	$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл} \cdot (V_{жс} - V_{тв})};$
жидкая фаза \Leftrightarrow пар;	$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип} \cdot (V_n - V_{жс})}.$

Каждое из этих уравнений характеризуется своей кривой зависимости P от T . Положение линий на диаграмме определяется экспериментально либо расчетами.

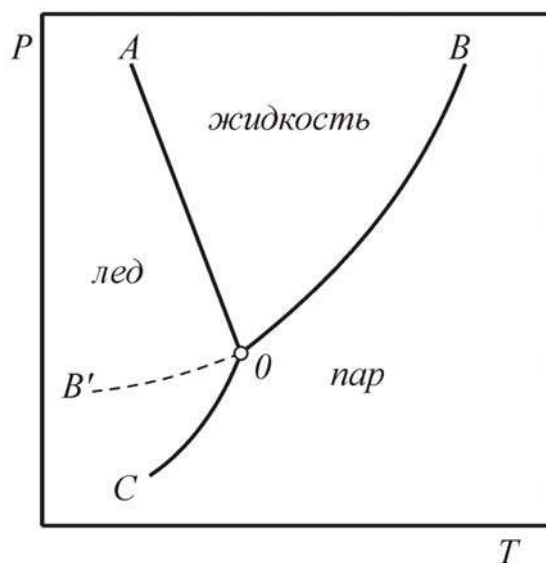
3.7. Диаграмма состояния воды

Система может существовать в одно-, двух- и трехфазном состояниях.

В однофазном состоянии система бивариантна ($C = 3 - \Phi = 2$).

Следовательно, в определенных пределах можно изменять P и T без изменения числа фаз.

В этом случае состояние системы изображается частью плоскости, называемой полем фазы: AOC – поле твердой фазы; AOB – поле жидкой фазы; BOC – поле пара (рисунк).



При наличии двух фаз система моновариантна ($C = 3 - \Phi = 1$). Следовательно, можно произвольно менять один параметр, другой будет изменяться в соответствии с первым. Геометрическим образом комплекса из двух фаз является линия зависимости P от T . На диаграмме различают:

- линию плавления AO , характеризующую равновесие $тв \Leftrightarrow ж$;
- линию испарения BO , характеризующую равновесие $ж \Leftrightarrow п$;
- линию возгонки CO , характеризующую равновесие $тв \Leftrightarrow п$;
- линию $B'O$, характеризующую равновесие переохлажденной жидкости и пара.

Наклон линии плавления определяется знаком $\frac{dP}{dT} < 0$, т.к. $V_{жс} - V_{тв} < 0$).

Если в равновесии находятся три фазы, то система нонвариантна ($C = 3 - \Phi = 0$). В этом случае равновесие осуществляется при строго определенных значениях P и T (для H_2O , $T = 273\text{ К}$, $P = 610\text{ Па}$). Состояние системы на диаграмме изображается тройной точкой O , в которой сходятся линии плавления, испарения и возгонки. Изменение одного параметра нарушает равновесие и вызывает исчезновение одной или двух фаз.

3.8. Диаграмма состояния CO_2

На диаграмме различают:

три поля фаз: поле твердой фазы; поле жидкой фазы; поле газовой фазы.

три линии:

– линия плавления OA , характеризующая равновесие $тв \Leftrightarrow ж$ (ее наклон определяется

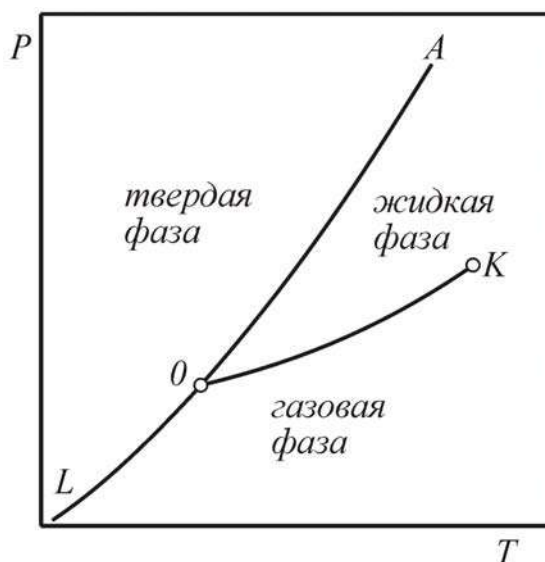
знаком $\frac{dP}{dT} > 0$, т.к. $V_{жс} - V_{тв} > 0$);

– линия испарения OK , характеризующая равновесие $ж \Leftrightarrow г$. Линия OK обрывается в т.К (в критической точке термодинамические свойства жидкого и газообразного состояний тождественны: $T_{кр} = 304\text{ К}$,

$P_{кр} = 74 \cdot 10^5\text{ Па}$);

– линия возгонки OL , характеризующая равновесие $тв \Leftrightarrow г$.

Тройная точка (т.О): $T = 216\text{ К}$, $P = 5 \cdot 10^5\text{ Па}$.



4. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКИЙ РАСТВОР - ПАР В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

4.1. Общая характеристика растворов

Типичными представителями двухкомпонентных систем являются растворы. *Раствором* называется гомогенная система, состоящая из двух и большего числа компонентов, состав которой может непрерывно изменяться.

Различают твердые, газообразные и жидкие растворы. На практике чаще всего имеют дело с жидкими растворами. Под *жидкими растворами* понимают растворы, полученные смешением жидкостей, растворением твердых веществ или газов в жидкостях, плавлением твердых систем, содержащих более одного компонента. В жидких растворах различают растворенное вещество и растворитель. Вещество, присутствующее в растворе в большем количестве, называется *растворителем*. Остальные вещества, присутствующие в растворе, называются *растворенными веществами*. Если вещества взяты в одинаковых количествах, то растворителем считается тот компонент, агрегатное состояние которого совпадает с состоянием раствора.

Для характеристики раствора используются понятия *состав* раствора или концентрация компонентов. Различают несколько способов выражения концентрации:

– *Доля компонента в растворе* (массовая, объемная, мольная) определяется отношением количества данного компонента (по массе, объему или числу молей) ко всему количеству раствора.

– *Мольная доля* i -го компонента (x_i) есть отношение числа молей данного i -го компонента (n_i) к сумме числа молей всех компонентов в растворе ($\sum n_i$):

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Величина x_i может изменяться от 0 до 1.

– *Молярность* (C_2) характеризует число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_2 = \frac{n_2}{V} \cdot 1000,$$

где n_2 – число молей растворенного вещества;

V – объем раствора, мл;

1000 – коэффициент пересчета от мл к л.

– Моляльность (m_2) характеризует число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя:

$$m_2 = \frac{n_2}{g_1} \cdot 1000,$$

где n_2 – число молей растворенного вещества;

g_1 – масса растворителя, г;

1000 – коэффициент пересчета от г в кг.

4.2. Основные признаки идеальных растворов

Различают идеальные и неидеальные растворы. Раствор является идеальным, если при его образовании одновременно выполняются следующие условия:

– энергия Гиббса уменьшается ($\Delta G_{см} < 0$);

– энтальпия, внутренняя энергия, теплоемкость, объем не изменяются ($\Delta H_{см} = 0$, $\Delta U_{см} = 0$, $\Delta C_{P,см} = 0$, $\Delta V_{см} = 0$);

– энтропия возрастает ($\Delta S_{см} > 0$).

Идеальные растворы могут образовываться из веществ, молекулы которых сходны по полярности, строению, химическому составу.

4.3. Законы Рауля и Генри

Закон Рауля и закон Генри были установлены опытным путем. При анализе результатов измерений давления насыщенного пара растворов Рауль обнаружил важную закономерность: при $T = const$ равновесное парциальное давление пара каждого компонента p_i равно давлению пара этого компонента в чистом виде p_i^0 при данной температуре, умноженному на его мольную долю x_i в растворе: $p_i = p_i^0 \cdot x_i$. В этой связи раствор можно считать идеальным, если он подчиняется закону Рауля во всей области концентраций от $x_i = 0$ до $x_i = 1$ при всех температурах и давлениях.

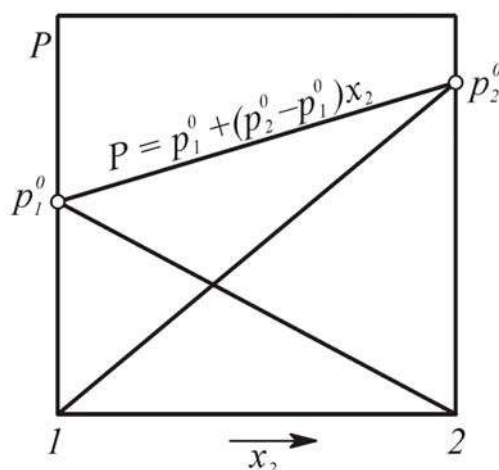
Если идеальный раствор состоит из двух летучих компонентов, то закон Рауля справедлив для растворителя и растворенного вещества: $p_1 = p_1^0 \cdot x_1$ и $p_2 = p_2^0 \cdot x_2$. Общее давление пара над идеальным раствором равно сумме парциальных давлений отдельных компонентов (закон Дальтона):

$$P = p_1 + p_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 = |x_1 = 1 - x_2| = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) x_2.$$

График, соответствующий полученному уравнению, имеет следующий вид.

В соответствии с полученным выше уравнением и этим графиком, общее давление пара над раствором (P) является линейной функцией состава раствора (x_2).

Если к чистому растворителю добавить нелетучее вещество, то давление пара растворителя над раствором станет ниже, чем над чистым растворителем:



$$P = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 = \left| p_2^0 = 0 \right| = p_1^0 x_1 = \left| x_1 = 1 - x_2 \right| = p_1^0 (1 - x_2) = p_1^0 - p_1^0 x_2.$$

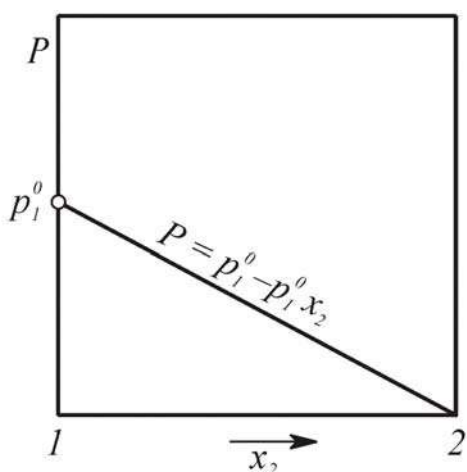


График зависимости общего давления пара над раствором нелетучего вещества имеет следующий вид (рисунок).

Полученное выше уравнение можно преобразовать и привести к виду:

$$\frac{p_1^0 - P}{p_1^0} = x_2.$$

Это уравнение применительно к рассматриваемому типу растворов выражает закон Рауля, из которого следует, что при постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором нелетучего вещества, независимо от природы растворителя и температуры, равно мольной доле растворенного вещества.

4.4. Температура кипения разбавленных растворов нелетучих веществ. Эбулиоскопия

Жидкость начинает кипеть, когда давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Экспериментально установлено, что давление пара над раствором нелетучего вещества (p_1) ниже, чем над чистым растворителем (p_1^0), поэтому температура кипения раствора (T_1) будет выше температуры кипения чистого растворителя (T_1^0). Разность $T_1 - T_1^0 = \Delta T_{\text{кин}}$ характеризует

повышение температуры кипения раствора (рисунок). Опытным путем найдено (Рауль, 1882 г.), что в достаточно разбавленных растворах повышение температуры кипения пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m \quad \text{или} \quad \Delta T_{\text{кип}} = \frac{E \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot M_2},$$

где m – моляльность раствора;

g_1, g_2 – навески растворителя и растворенного вещества;

M_2 – молярная масса растворенного вещества.

Коэффициент пропорциональности E называется *эбулиоскопической постоянной* или молекулярным повышением температуры кипения ($E = \Delta T_{\text{кип}}$ при $m = 1$, если раствор являлся идеальным). Величину E можно вычислить, используя соотношение

$$E = \frac{R(T_{1,\text{кип}}^0)^2 M_1}{\Delta H_{\text{исп}} \cdot 1000},$$

где $T_{1,\text{кип}}^0$ – температура кипения чистого растворителя, K;

M_1 – молекулярная масса растворителя;

$\Delta H_{\text{исп}}$ – его теплота испарения.

Следовательно, постоянная E характеризует природу растворителя и не зависит от природы растворенного вещества.

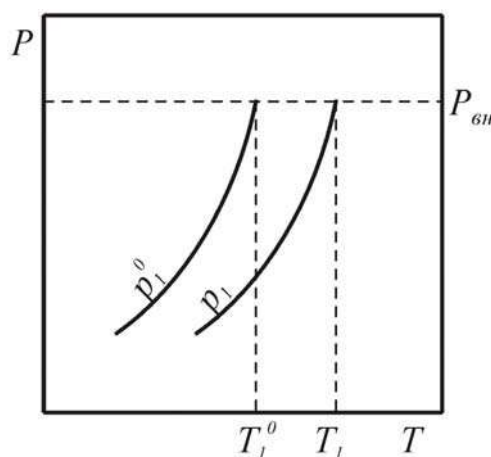
Исследованное явление используется для определения молекулярной массы нелетучего вещества M_2 по повышению температуры кипения раствора (эбулиоскопия). С этой целью экспериментально определяется величина $\Delta T_{\text{кип}}$ и, при известных значениях g_1, g_2 и E , вычисляется молекулярная масса M_2 :

$$M_2 = \frac{g_2 \cdot E \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_{\text{кип}}}.$$

Приведенное уравнение ($\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m$) справедливо для бесконечно разбавленных растворов неэлектролитов. Растворы электролитов вследствие диссоциации растворенного вещества дают большее повышение температуры кипения. Поэтому в основное уравнение вносят поправочный коэффициент i :

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot m,$$

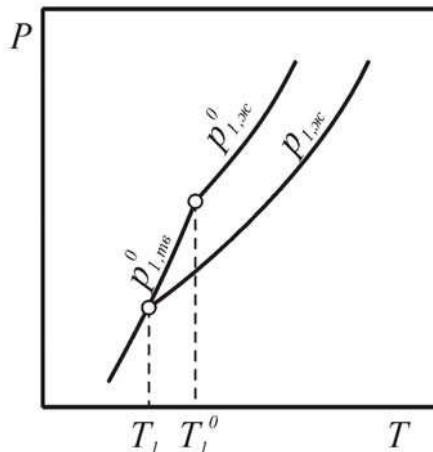
где i – изотонический коэффициент ($i > 1$).



4.5. Температура замерзания разбавленных растворов нелетучих веществ. Криоскопия

Жидкость начинает кристаллизоваться, когда давление насыщенного пара над раствором и над твердым растворителем будет одинаковым.

На рисунке показана температурная зависимость давления насыщенного пара над чистым жидким растворителем ($p_{1,ж}^0$); над чистым твердым растворителем ($p_{1,тв}^0$); над раствором нелетучего вещества ($p_{1,ж}$). Температура замерзания раствора (T_1) меньше, чем температура замерзания чистого растворителя (T_1^0). Разность $T_1^0 - T_1 = \Delta T_{кр}$ характеризует понижение температуры кристаллизации раствора.



$Raуль$ (1882 г) показал, что в достаточно разбавленных растворах разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора пропорциональна понижению давления пара и, следовательно, пропорциональна концентрации растворенного вещества в растворе:

$$\Delta T_{кр} = K \cdot m \quad \text{или} \quad \Delta T_{кр} = \frac{K \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot M_2},$$

где $\Delta T_{кр}$ — понижение температуры кристаллизации, или криоскопическая депрессия;

m — моляльность раствора;

K — криоскопическая константа, характеризующая природу растворителя.

Термодинамическим методом доказано, что величина K выражается соотношением:

$$K = \frac{R(T_{1,кр}^0)^2 M_1}{\Delta H_{пл} \cdot 1000},$$

где $T_{1,кр}^0$ — температура кристаллизации растворителя, K ;

M_1 — молекулярная масса растворителя;

$\Delta H_{пл}$ — температура плавления растворителя.

Молекулярная масса растворенного вещества M_2 может быть вычислена по формуле

$$M_2 = \frac{g_2 \cdot K \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_{кр}},$$

если известны значения g_1 , g_2 , K и экспериментально определена величина $\Delta T_{кр}$ (криоскопия). Основное уравнение, характеризующее это явление, $\Delta T_{кр} = K \cdot m$ справедливо для бесконечно разбавленных растворов неэлектролитов. Растворы электролитов дают большее понижение температуры замерзания вследствие диссоциации растворенного вещества на ионы. Поэтому в основное уравнение вносят поправочный коэффициент i , учитывающий это явление:

$$\Delta T_{кр} = i \cdot K \cdot m,$$

где i – изотонический коэффициент ($i > 1$).

4.6. Осмотическое давление. Осмометрия

При погружении в воду стеклянной трубки, закрытой с одного конца полупроницаемой перегородкой и заполненной раствором сахара, было замечено увеличение объема в трубке. Полупроницаемая перегородка способна пропускать только молекулы воды, но не сахара. Вода будет переходить в трубку до тех пор, пока гидростатическое давление не станет равным осмотическому. Явление проникновения растворителя через полупроницаемую перегородку называется *осмосом*. Осмотическое давление – это сила, заставляющая переходить молекулы растворителя через полупроницаемую перегородку. *Вант-Гофф*, анализируя многочисленные экспериментальные данные, показал, что осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде газа занимало тот же объем, что и раствор. Для осмотического давления выполняется следующее соотношение:

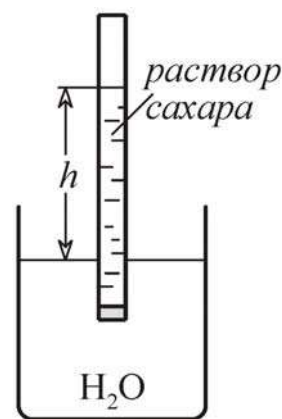
$$\pi = \frac{n_2 \cdot R \cdot T}{V} = C \cdot R \cdot T,$$

где π – осмотическое давление, *атм*;

n_2 – число молей растворенного вещества;

C – молярная концентрация раствора, *моль/л*;

T – абсолютная температура, *К*;



R – универсальная постоянная, не зависящая от природы растворителя и растворенного вещества и численно равная газовой постоянной $(0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}})$.

Явление осмоса используется для определения молекулярной массы различных неэлектролитов, в том числе высокомолекулярных соединений. В этом случае концентрация C в формуле $\pi = C \cdot R \cdot T$ заменяется на моляльность $(m_2 = \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1})$:

$$M_2 = \frac{g_2 \cdot R \cdot T \cdot 1000}{g_1 \cdot \pi}.$$

Молекулярная масса растворенного вещества может быть вычислена по этой формуле, если экспериментально определена величина осмотического давления π (осмометрия).

4.7. Связь между составом равновесной паровой и жидкой фаз в идеальных системах

Если раствор образован из двух летучих жидкостей, то пар, находящийся в равновесии с жидким раствором, будет содержать оба компонента. В общем случае *состав пара отличается от состава жидкого раствора*, из которого он получен. Состав паровой фазы можно установить, зная состав жидкой фазы, если пар, представляющий смесь идеальных газов, находится в равновесии с идеальным раствором.

Условием парожидкостного равновесия по данному компоненту является равенство парциального давления его в паровой фазе и упругости пара в жидкой фазе:

$$p_i^n = p_i^{\text{жс}} \quad (p_1^n = p_1^{\text{жс}} \quad \text{и} \quad p_2^n = p_2^{\text{жс}}).$$

Парциальное давление компонента в паровой фазе определяется по закону Дальтона:

$$p_2^n = P \cdot y_2,$$

где y_2 – мольная доля компонента в паре.

Упругость пара жидкости, равная парциальному давлению компонента в паровой фазе, выражается законом Рауля:

$$p_2^{\text{жс}} = p_2^0 \cdot x_2,$$

где x_2 – мольная доля компонента в жидкости.

При равновесии: $P \cdot y_2 = p_2^0 \cdot x_2$. Следовательно, составы паровой и жидкой фаз выражаются уравнениями

$$y_1 = \frac{p_1^0}{P} \cdot x_1; \quad y_2 = \frac{p_2^0}{P} \cdot x_2,$$

где $\frac{p_1^0}{P} = K_1$ и $\frac{p_2^0}{P} = K_2$ – константы фазового равновесия.

Таким образом, $y_2 = K_2 \cdot x_2$; $y_1 = K_1 \cdot x_1$, эти уравнения связывают мольную долю компонента в паре с мольной долей компонента в жидкости.

Подставим значение P ($P = p_1^0 + x_2(p_2^0 - p_1^0)$) в уравнения для y_1 и y_2 , получим

$$y_1 = \frac{p_1^0 x_1}{p_1^0 + x_2(p_2^0 - p_1^0)}, \quad y_2 = \frac{p_2^0 x_2}{p_1^0 + x_2(p_2^0 - p_1^0)}.$$

Известно, что упругость пара чистых компонентов сильно зависит от T , а их отношение $\frac{p_2^0}{p_1^0}$ (коэффициент относительной летучести) от температуры зависит незначительно.

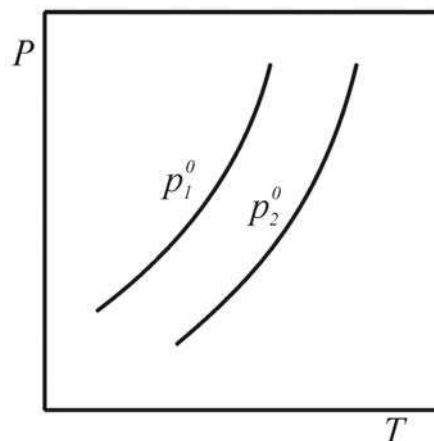
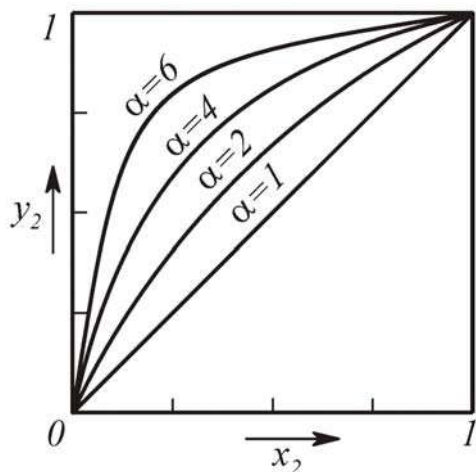
Если отношение $\frac{p_2^0}{p_1^0}$ обозначить через α , то

уравнение для y_2 можно представить следующим образом:

$$y_2 = \frac{p_2^0 x_2}{p_1^0 + x_2(p_2^0 - p_1^0)} = \frac{\alpha \cdot x_2}{1 + x_2(\alpha - 1)}.$$

Используя полученное уравнение, можно построить график зависимости состава паровой и жидкой фаз:

1. При $\alpha = 1$ (летучести 1-го и 2-го компонентов совпадают) $y_2 = \frac{\alpha \cdot x_2}{1 + x_2(\alpha - 1)} = x_2$ – составы па-



ровой и жидкой фаз – совпадают. Зависимость $y_2 = f(x_2)$ выражается прямой линией.

2. При $\alpha > 1$ $p_2^0 > p_1^0$ $\left(\alpha = \frac{p_2^0}{p_1^0}\right)$. Второй компонент более летуч, поэтому в

паре больше второго компонента. Линия зависимости $x_2 - y_2$ пройдет *выше* прямой линии ($\alpha = 1$). Например, при $\alpha = 2$:

x_2	0	0,25	0,50	0,75	1,0
y_2	0	0,40	0,66	0,85	1,0

3. При $\alpha < 1$ $p_1^0 > p_2^0$, если 1-й компонент более летуч, то линия зависимости $x_2 - y_2$ пройдет *ниже* прямой линии ($\alpha = 1$).

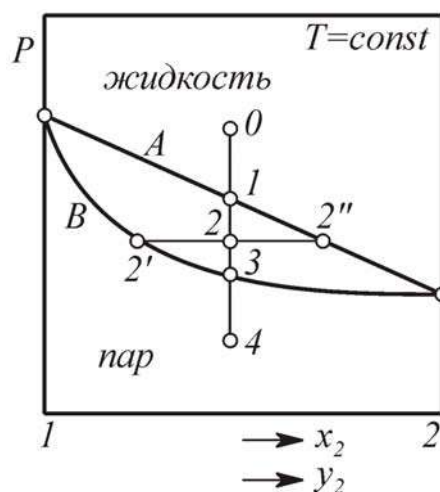
4.8. Изотерма парожидкостного равновесия в идеальных системах

На диаграмме присутствуют две линии:

- линия *A* – характеризует связь давления пара как функцию *состава жидкости* (линия жидкости);
- линия *B* – соответствует давлению пара как функции *состава пара* (линия пара).

Линии жидкости и пара делят плоскость на 3 части. На диаграмме имеется 3 области:

- *поле жидкости* (область выше линии жидкости);
- *поле пара* (область ниже линии пара);
- *поле жидкости и пара* (область между линией жидкости и пара).



Линия жидкости $P = f(x_2)$ строится на основе линейного уравнения $P = p_1^0 - x_2(p_1^0 - p_2^0)$. Линию пара $P = f(y_2)$ можно получить исходя из уравнения

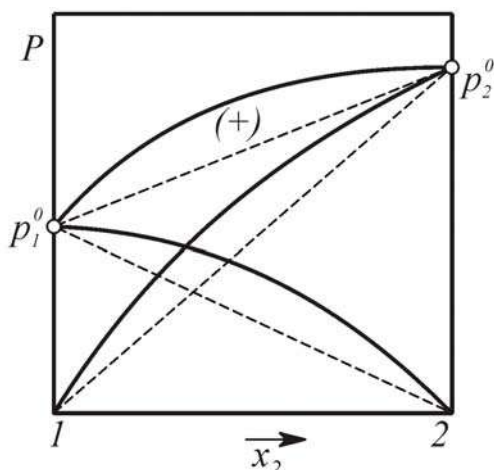
$$P = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_1^0 + y_2(p_1^0 - p_2^0)} \quad (\text{нелинейная функция } P \text{ от } y_2).$$

Рассмотрим систему, состав которой выражается *т.0*. Будем *понижать* давление. В *т.0* имеем жидкое состояние системы, состоящей из 1-го и 2-го компонентов. В *т.1* – наблюдается появление 1-й порции пара (начало кипения). В *т.2* – имеем парожидкостную систему, состоящую из жидкости (*т.2''*) и пара (*т.2'*), относительное количество которых можно определить по *правилу*

рычага: $\frac{g_{жс}}{g_n} = \frac{2-2'}{2-2''}$. В *т.3* – наблюдается конец кипения, исчезает последняя капля жидкости (имеем насыщенный пар). В *т.4* – имеем перегретый (сухой) пар.

4.9. Реальные растворы

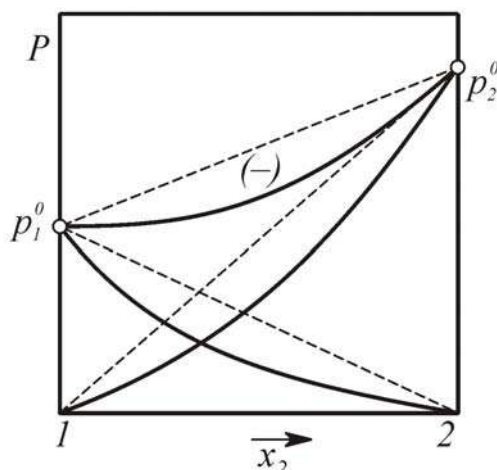
Реальные растворы не подчиняются законам идеальных растворов. Различают *положительное* и *отрицательное* отклонение от законов идеальных растворов (например, закона Рауля). Если *давление пара* над реальным раствором *больше*, чем над идеальным раствором того же состава, то отклонение – *положительное*, а если меньше – *отрицательное*:



Системы с (+) отклонением:

ацетон – этиловый спирт;
вода – метиловый спирт.

Растворы с (+) отклонением образуются с поглощением тепла и увеличением объема ($\Delta H > 0$, $\Delta V > 0$).



Системы с (–) отклонением:

вода – соляная кислота;
хлороформ – ацетон.

Растворы с (–) отклонением образуются с выделением тепла и уменьшением объема ($\Delta H < 0$, $\Delta V < 0$).

4.10. Основные причины отклонения реальных растворов от законов идеальных растворов

Их две:

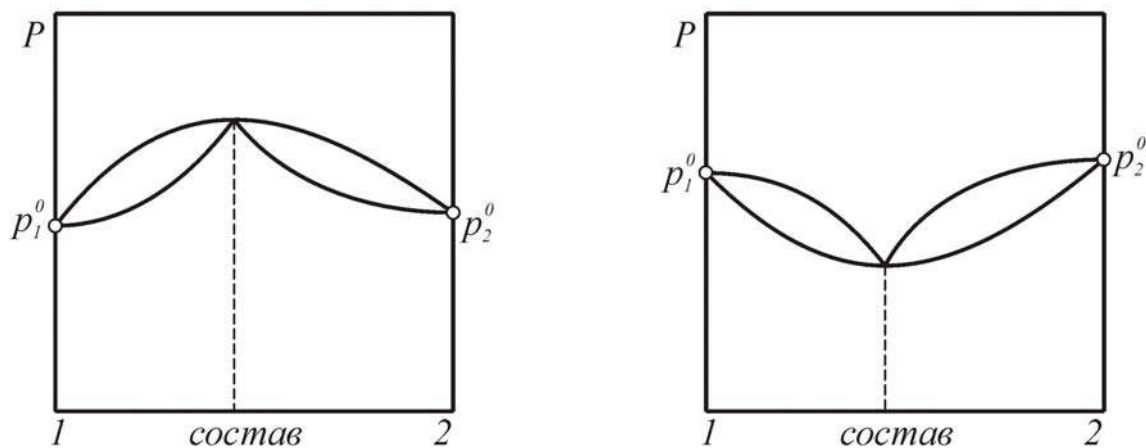
1. Изменение сил взаимодействия между молекулами при образовании раствора.

2. Изменение размера частиц компонентов раствора.

В этой связи для растворов с (+) отклонением характерно разрушение ассоциатов, образованных посредством водородных связей, сопровождающееся поглощением тепла и увеличением общего числа частиц, что вызывает рост общего давления пара.

Для растворов с (–) отклонением характерно образование ассоциатов, сопровождающееся выделением тепла, уменьшением общего числа частиц, что вызывает уменьшение общего давления пара.

В некоторых системах ввиду сильного отличия химической природы компонентов, но близости давления насыщенного пара компонентов на линии общего давления пара появляются точки экстремума – максимума при (+) и минимума при (–) отклонении:

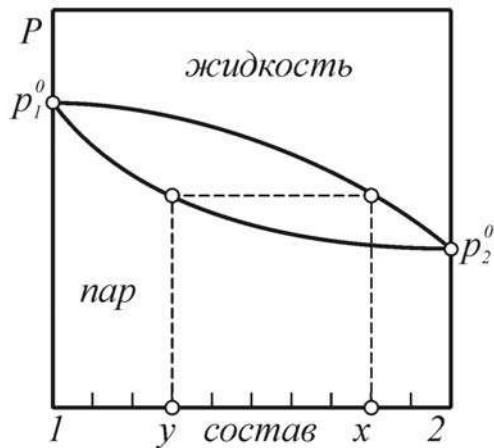


Жидкие смеси, состав которых соответствует экстремумам, называются азеотропными смесями (азеотропами).

4.11. Равновесие пар - реальный раствор. Законы Коновалова

Экспериментально установлено, что в паре содержится больше того компонента, добавление которого в раствор повышает общее давление или понижает температуру кипения (1-й закон Коновалова, 1881 г).

Проиллюстрируем это положение с помощью диаграмм:

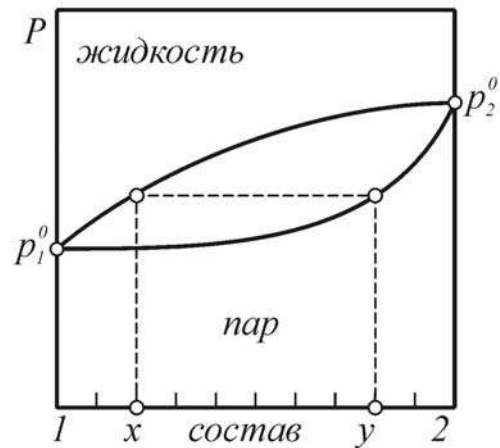


жидкость(x): 1 – 20%, 2 – 80%;

пар(y): 1 – 70%, 2 – 30%;

т.к. $p_1^0 > p_2^0$, 1-й компонент

более летуч, его в паре больше



жидкость(x): 1 – 80%, 2 – 20%;

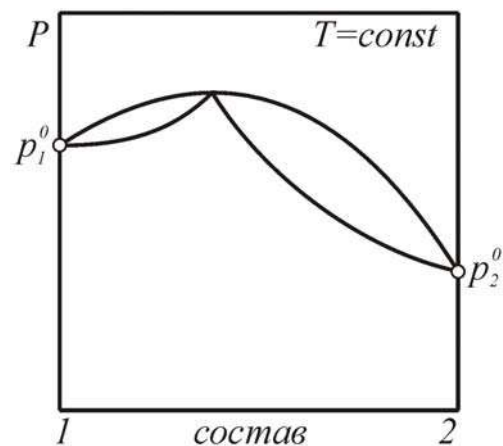
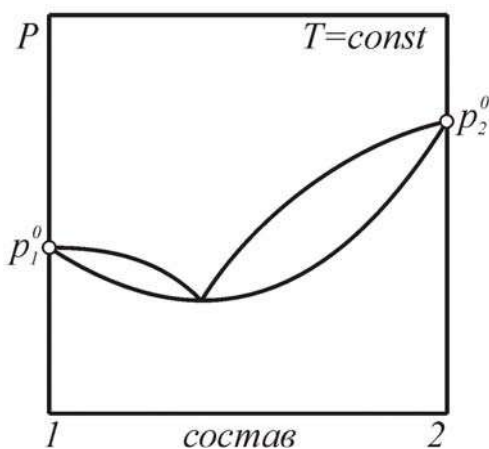
пар(y): 1 – 20%, 2 – 80%;

т.к. $p_2^0 > p_1^0$, 2-й компонент

более летуч, его в паре больше

К неидеальным растворам с азеотропными смесями применим *второй закон Коновалова*: в азеотропных смесях, изображенных на диаграммах состояния экстремальными точками, *составы жидкости и пара совпадают*.

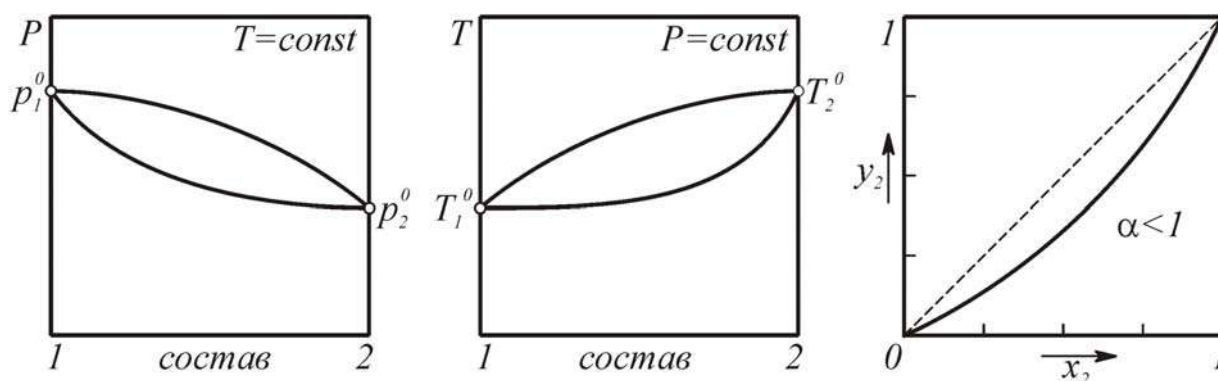
При большом различии между p_1^0 и p_2^0 положение экстремума сдвинуто в сторону одного из компонентов системы. При *max* на линии давления пара экстремум сдвинут в сторону более летучего компонента. При *min* на линии давления экстремум сдвинут в сторону *менее* летучего компонента.



4.12. Диаграмма кипения

Равновесие *пар* \Leftrightarrow *жидкость* можно охарактеризовать тремя типами диаграмм:

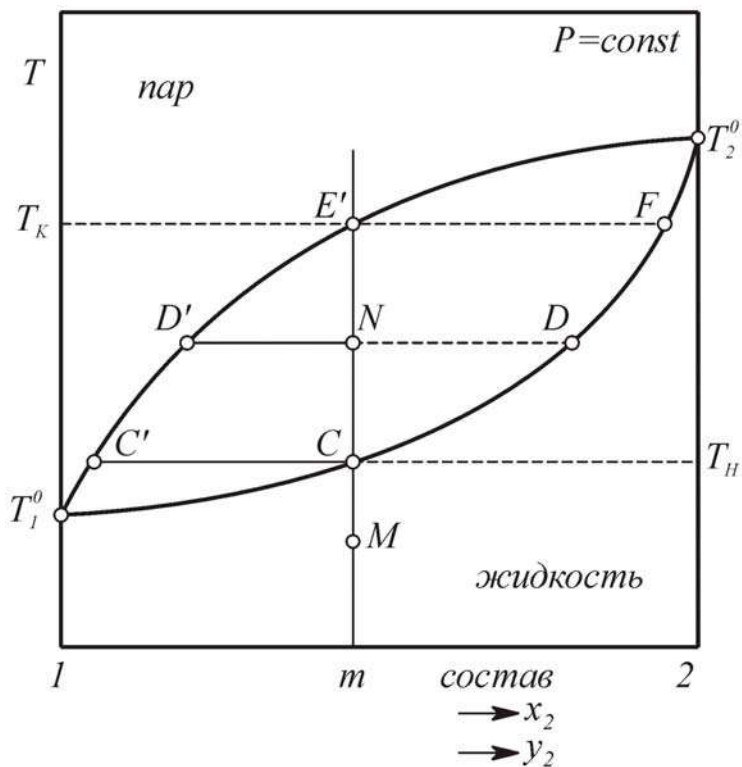
- диаграммой P – *состав* (при $T = \text{const}$, изотерма);
- диаграммой T – *состав* (при $P = \text{const}$, изобара);
- диаграммой *состав жидкости* – *состав пара* ($x_2 - y_2$).



Для изучения равновесия *жидкость* \Leftrightarrow *пар* чаще используют диаграмму: T – *состав* (так называемую *диаграмму кипения*).

T_1^0 – температура кипения чистого 1-го компонента,

T_2^0 – температура кипения чистого 2-го компонента.



Т.к. $T_2^0 > T_1^0$, то 1-й компонент более летучий. При температуре кипения чистого компонента система *нонвариантна*: $C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$. Это объясняет, почему кипение чистого компонента протекает при постоянстве T и P . Кипение раствора M состава t начинается с температуры T_n – температуры начала кипения раствора (в т.С появляется первая порция пара). В т.С система *моновариантна* ($C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1$), поэтому по мере испарения сопряженные составы раствора и пара будут изменяться вдоль линии жидкости и пара. При испарении раствора количество жидкости *уменьшается* (сплошная линия), а количества пара *увеличивается* (пунктирная линия). Это следует из правила рычага: $\frac{g_{жс}}{g_n} = \frac{ND'}{ND}$. При температуре T_k испарение раствора заканчивается, исчезает последняя капля жидкости (это конец кипения).

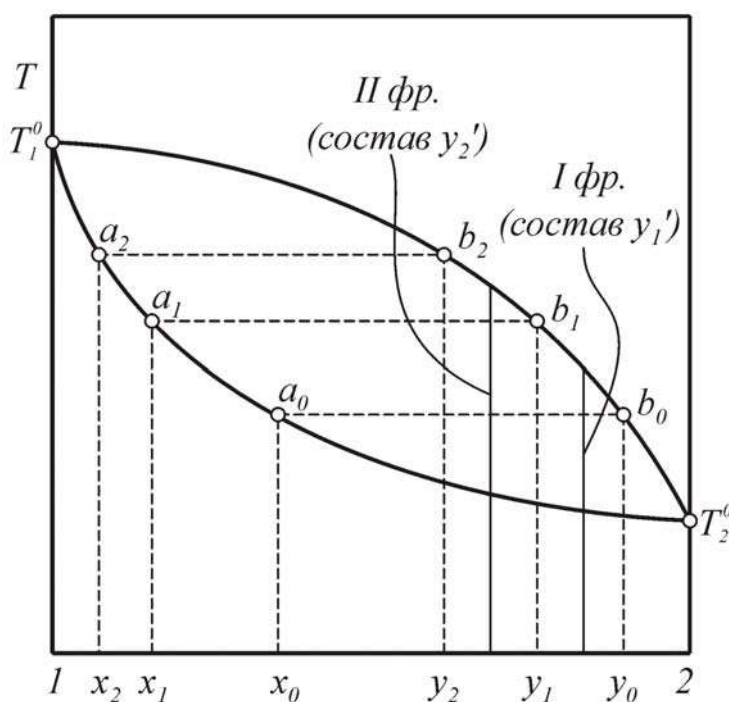
4.13. Разделение неограниченно смешивающихся жидкостей

1. Фракционная перегонка

Она включает следующие операции:

- нагревание исходной жидкой смеси до кипения для получения некоторого количества пара определенного состава;
- конденсация полученного пара;
- испарение конденсата для получения пара нового состава, более богатого легколетучим компонентом.

Для разделения исходная смесь состава x_0 нагревается до кипения (т. a_0). При этом образуется 1-я порция пара состава y_0 . Пар, по сравнению с жидкостью, *более богат легколетучим* компонентом (комп.2). Раствор обогащается менее летучим компонентом (комп.1) и *температура его кипения возрастает*. В процессе перегонки состав жидкого раствора изменяется вдоль линии жидкости (от x_0 до x_1), а



состав пара – вдоль линии пара (от y_0 до y_1). Если полученный пар сконденсировать, то *конденсат* будет иметь состав y'_1 , промежуточный между y_0 и y_1 (это фр. I). При дальнейшем испарении состав жидкости изменяется от x_1 до x_2 , а состав пара – от y_1 до y_2 . Конденсат будет иметь состав y'_2 (фр. II). При дальнейшем испарении жидкости можно получить чистый 1-й компонент (в остатке).

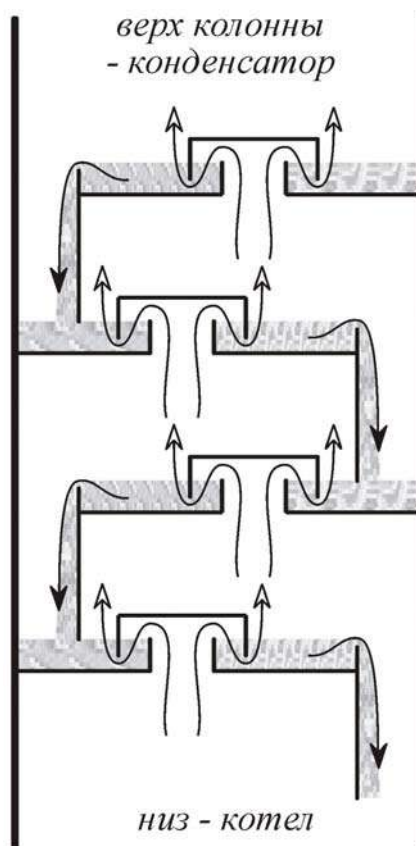
2. Ректификация

(непрерывная фракционная перегонка)

На практике находят применение тарельчатые колонны и колонны с насадками.

Рассмотрим *принципы действия тарельчатой колонны*. В такой колонне процессы *испарения* жидкости и *конденсации пара* осуществляются без выделения отдельных фракций при контакте движущегося вверх пара с жидкостью (флегмой), находящейся на тарелках.

При *контакте* пара с жидкостью *пар* несколько *охлаждается* и частично *конденсируется*, при этом жидкость несколько *нагревается* и *испаряется*. В результате *пар обогащается* более летучим компонентом, а *жидкость* – *менее летучим* компонентом. При достаточном количестве тарелок достигается практически полное разделение смеси. *Пар*, выходящий из колонны, представляет собой легколетучий компонент, а оставшаяся жидкость – труднолетучий компонент.

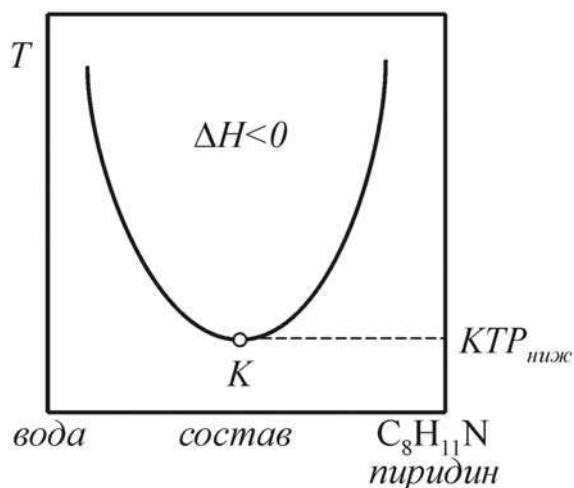
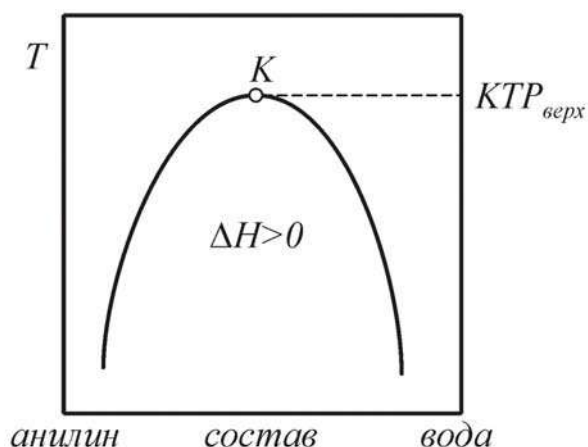
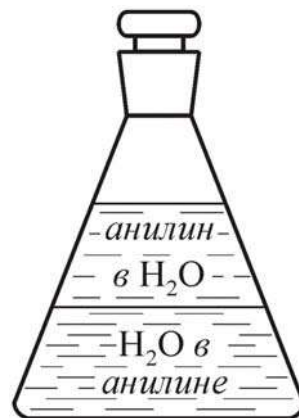


5. ОГРАНИЧЕННАЯ ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

5.1. Критическая температура растворения (КТР); причина наличия верхней и нижней КТР у различных систем

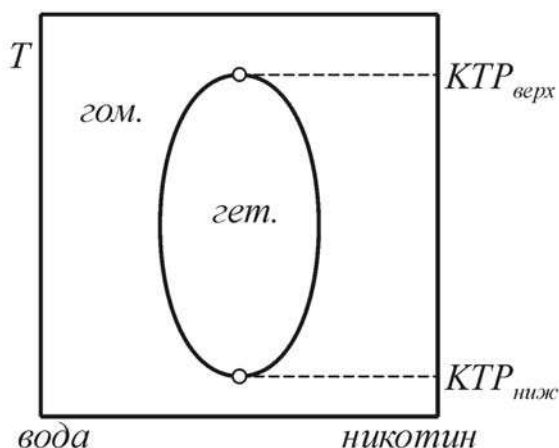
В зависимости от своей природы жидкости могут быть практически нерастворимые, ограниченно растворимые и неограниченно растворимые друг в друге.

Рассмотрим случай ограниченной взаимной растворимости жидкостей на примере системы: анилин – вода. После встряхивания при $T = \text{const}$ система расслаивается на два сопряженных раствора: *верхний* – насыщенный раствор **А** в **H₂O**, нижний – насыщенный раствор **H₂O** в **А**. При этом оба раствора имеют строго определенный состав. При *нагревании* взаимная *растворимость А и H₂O увеличивается* (водный слой обогащается анилином, а анилиновый слой обогащается водой). При этом ограниченная растворимость переходит в неограниченную.



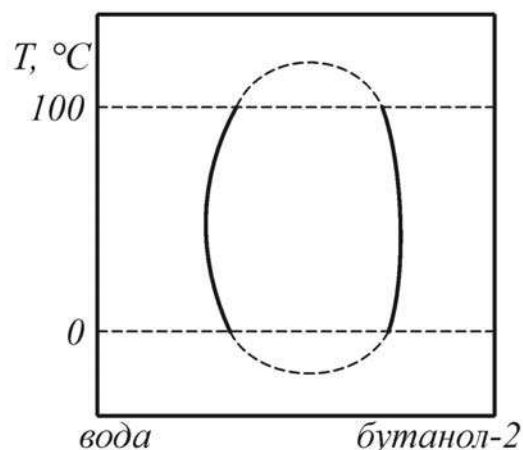
Та температура, выше или ниже которой *ограниченная растворимость переходит в неограниченную*, называется *верхней* или *нижней* критической температурой растворения (КТР). Существуют системы с верхней и нижней КТР. Их наличие определяется знаком теплового эффекта образования раствора (ΔH). Из диаграммы следует, что $\uparrow T$ увеличивает взаимную растворимость компонентов, а это характерно для эндотермических процессов (согласно принципу Ле-Шателье).

Взаимная растворимость **H₂O** и пиридина растет с понижением температуры, что характерно для экзотермических процессов.



Известны системы с одновременной верхней и нижней КТР (пример: вода – никотин).

В рассматриваемом интервале температур изменяется знак теплового эффекта растворения: $\Delta H = f(T)$.



Иногда в системе лишь намечается верхняя и нижняя КТР. Верхняя КТР не достигается – система закипает, нижняя КТР также не достигается – система замерзает.

5.2. Диаграмма взаимной растворимости двух жидкостей

Система: H_2O – анилин.

Линии:

LK – характеризует состав раствора **A** в H_2O , изменяющийся с ростом T ;
MK – характеризует состав раствора H_2O в **A**, изменяющийся с ростом T ;
LKM – линия *расслоения*, отделяющая гетерогенную область от гомогенной.

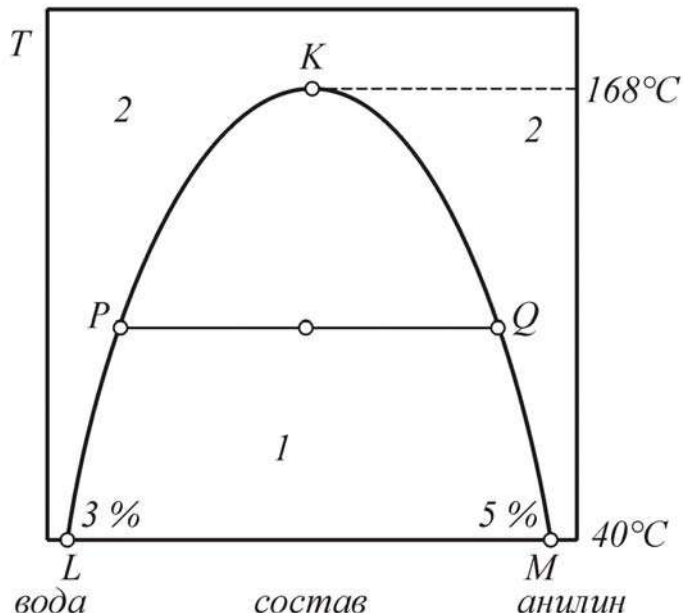
Поля фаз:

Область, ограниченная линией *расслоения* **LKM** и осью состава, характеризует *гетерогенное состояние* системы (**1**). Область, находящаяся с внешней стороны линии *расслоения*, характеризует *гомогенное состояние* системы (**2**).

Точки:

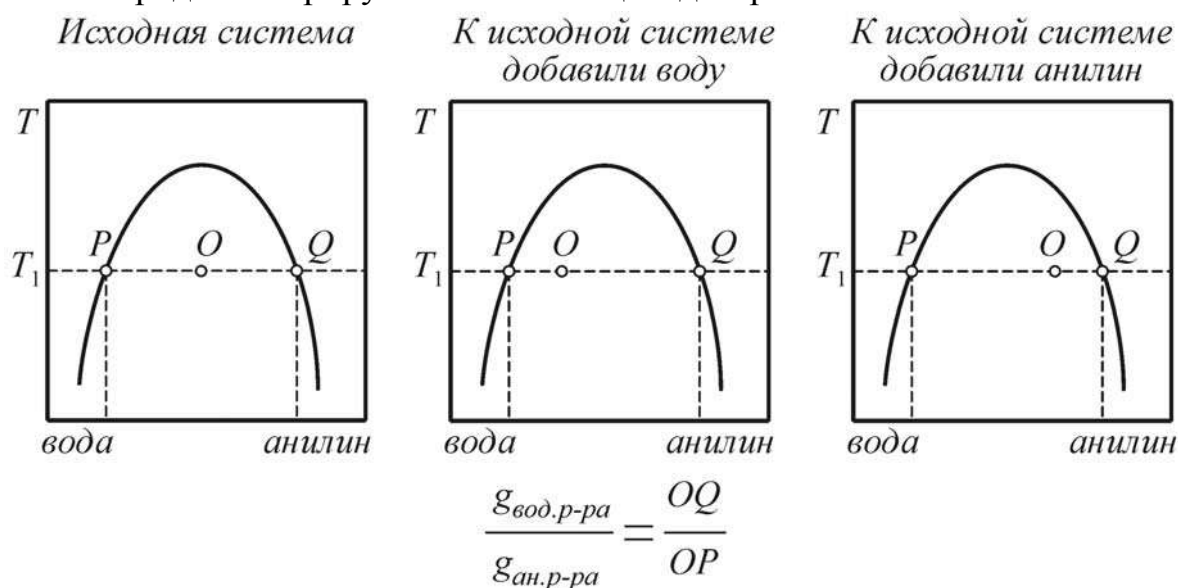
т. **L** характеризует состав 3 % раствора **A** в H_2O (40°C);

т. **M** характеризует состав 5 % раствора H_2O в **A** (40°C).

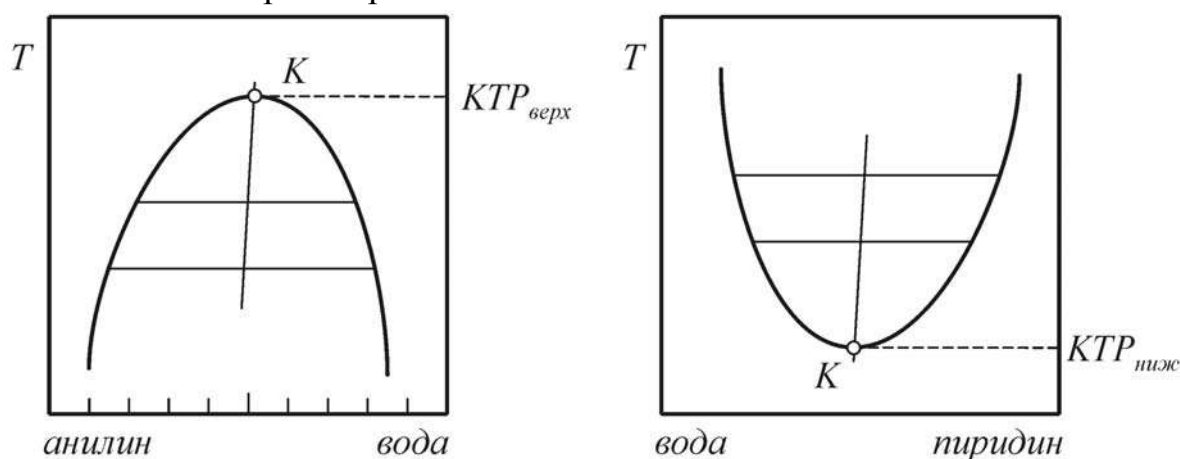


Составы отдельных равновесных фаз выражаются фигуративными точками **P** и **Q**. Точка **O** характеризует состав всей системы. Прямая, соединяющая фигуративные точки, отражающие состав сопряженных растворов, называется *нодой*.

Характерная особенность расслаивающихся систем заключается в следующем. При $T = const$, изменение состава всей системы не вызывает изменения состава отдельных фаз, при этом изменяется лишь их количественное соотношение. Продемонстрируем это с помощью диаграмм T – *состав*:



Для определения положения критической точки на диаграмме применяется *правило Алексева*: середины нод, соединяющие фигуративные точки сопряженных растворов, лежат на прямой, проходящей через верхнюю или нижнюю критические точки растворения.

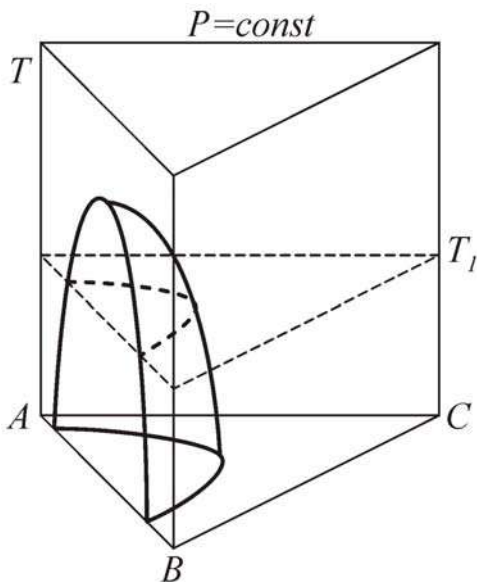


В т. **K** (при 168 °С) составы обоих растворов выравниваются: 51,4 % H_2O ; 48,6 % масс. анилина. Граница раздела исчезает, и при $T > 168$ °С анилин и вода смешиваются в любых соотношениях.

6. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

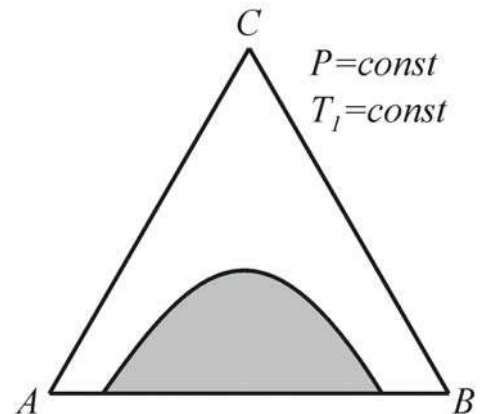
6.1. Применение правила фаз Гиббса к трехкомпонентным системам

При $K = 3$ $C = K - \Phi + 2 = 5 - \Phi$. При $\Phi_{min} = 1$ $C_{max} = 4$. Следовательно,



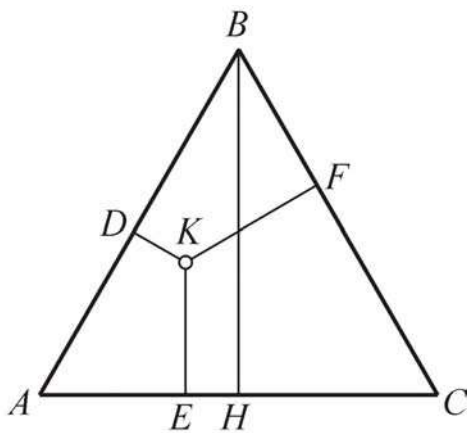
для изображения состояния системы с помощью диаграммы необходимо по осям координат откладывать: P , T и концентрации двух компонентов (концентрация 3-го компонента является зависимой величиной). Такая диаграмма сложна и неудобна для практики. Поэтому, обычно принимают P или $T = const$, при этом $C = 4 - \Phi$ и $C_{max} = 3$. В этом случае *диаграмма* представляет собой *объемную фигуру* в виде *трехгранной призмы*, в основании которой будет равнососторонний треугольник состава, а по высоте – температура.

Сечение призмы при $T_1 = const$ дает равнососторонний треугольник состава:



6.2. Графическое изображение состава трехкомпонентной системы по методу Гиббса и Розебома

При этом используется равнососторонний треугольник, вершины которого соответствуют чистым компонентам (A , B , C). Фигуративные точки, лежащие на стороне треугольника отображают состав двухкомпонентной системы, а лежащие внутри треугольника – состав трехкомпонентной системы:



Метод Гиббса

$$KD + KF + KE = BH$$

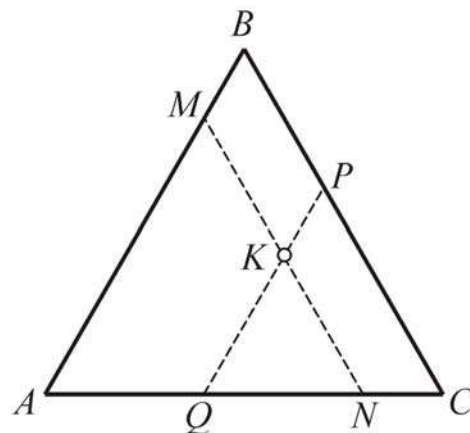
$BH = 100\%$ — высота
треугольника

Отрезки:

KD — содержание компонента C ;

KF — содержание компонента A ;

KE — содержание компонента B .



Метод Розебома

$$AQ + QN + NC = AC$$

$AC = 100\%$ — сторона
треугольника

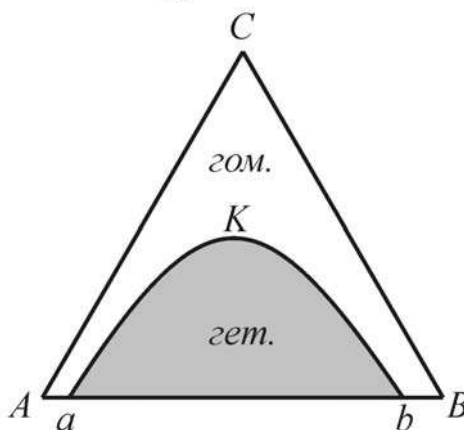
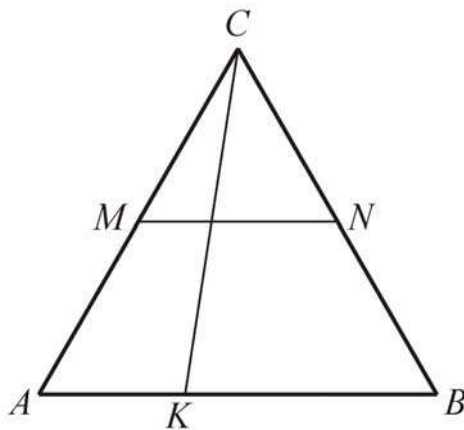
Отрезки:

AQ — содержание компонента C ;

QN — содержание компонента B ;

NC — содержание компонента A .

6.3. Свойства треугольной диаграммы



1. Прямая MN , параллельная стороне треугольника, есть геометрическое место точек систем с одинаковым содержанием противоположающего компонента (комп. C);

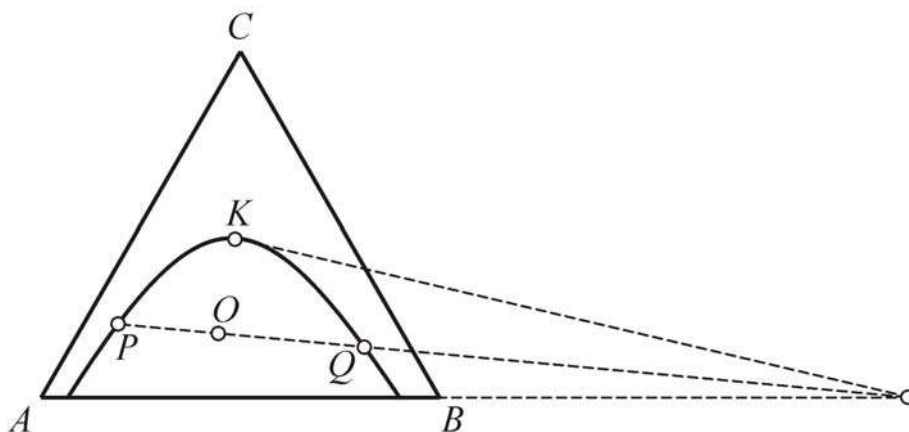
2. Прямая CK , проходящая через вершину треугольника, является геометрическим местом точек систем с одинаковым отношением содержания других компонентов, лежащих в основании треугольника (A и B).

3. Если в трехкомпонентной системе компоненты A и C , B и C — неограниченно растворимы, а компоненты A и B — ограниченно растворимы, то на диаграмме появляется область расслаивания (гетерогенная область).

Линия aKb — бинодальная кривая, она отделяет гетерогенную область от гомогенной.

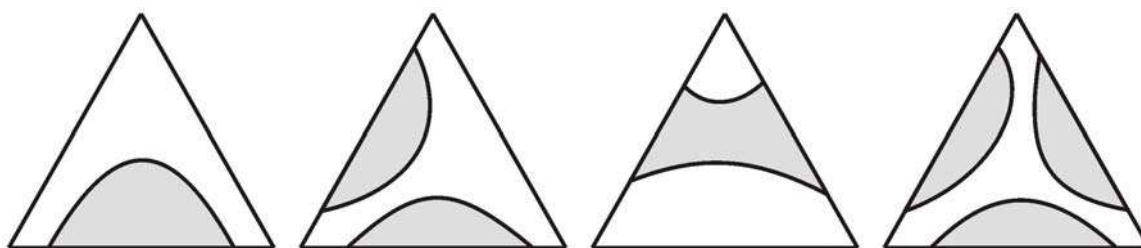
4. Любая фигуративная точка (т. O) в области расслаивания отвечает составу системы, состоящей из двух равновесных фаз (т. P и т. Q), каждая из которых содержит все три компонента.

Нода PQ непараллельна стороне AB , т.к. растворимость компонента C в двух фазах (жидких слоях) разная. В точке K составы обеих фаз одинаковы.



5. Продолжения всех нод пересекаются в одной точке (правило Тарасенкова).

6.4. Диаграммы состояния тройной жидкой системы с одной-, двумя- и тремя парами ограниченно смешивающихся жидкостей



7. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

7.1. Закон распределения

Если к двум нерастворимым жидкостям добавить третий компонент, способный растворяться в них, то третий компонент будет распределяться между двумя слоями. При достижении равновесия химический потенциал третьего компонента в обоих слоях будет одинаков:

$$\mu_3^I = \mu_3^{II}.$$

Известно, что $\mu_3 = \mu_3^0 + RT \ln a_3$, следовательно,

$$\mu_3^{0I} + RT \ln a_3^I = \mu_3^{0II} + RT \ln a_3^{II} \text{ и } \ln a_3^I - \ln a_3^{II} = \frac{\mu_3^{0II} - \mu_3^{0I}}{RT}.$$

При $T = \text{const}$, правая часть полученного уравнения будет постоянной, поэтому оно примет вид

$$\ln \left(\frac{a_3^I}{a_3^{II}} \right) = \frac{\mu_3^{0II} - \mu_3^{0I}}{RT} = \text{const} \text{ и } \frac{a_3^I}{a_3^{II}} = \text{const} = K^0,$$

где K^0 – термодинамическая константа распределения третьего компонента между двумя несмешивающимися жидкостями;

a_3^I, a_3^{II} – активности третьего компонента в первой и второй фазах.

Таким образом, математическое выражение закона распределения имеет следующий вид:

$$K^0 = \frac{a_3^I}{a_3^{II}}.$$

Формулировка закона распределения: третий компонент, добавленный к системе из двух нерастворимых жидкостей, распределяется между обоими жидкими слоями в определенном, постоянном при данной температуре, отношении.

Уравнение закона распределения можно выразить и в иной форме:

$$K^0 = \frac{a_3^I}{a_3^{II}} = |a = \gamma \cdot c| = \frac{c_3^I \cdot \gamma_3^I}{c_3^{II} \cdot \gamma_3^{II}} = D \frac{\gamma_3^I}{\gamma_3^{II}},$$

где D – коэффициент распределения: $D = \frac{c_3^I}{c_3^{II}}$.

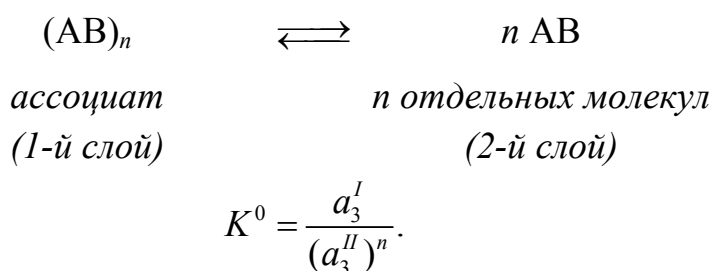
Коэффициент распределения выражает отношение общей концентрации вещества в одной жидкой фазе к его концентрации во второй фазе в условиях равновесия.

Обращают на себя внимание три важных обстоятельства:

1. В разбавленных растворах коэффициент распределения равен термодинамической константе распределения – при $c_3^I \rightarrow 0, \gamma_3^I \rightarrow 1$ и при $c_3^{II} \rightarrow 0, \gamma_3^{II} \rightarrow 1$, следовательно,

$$K^0 = D \frac{\gamma_3^I}{\gamma_3^{II}} \approx D.$$

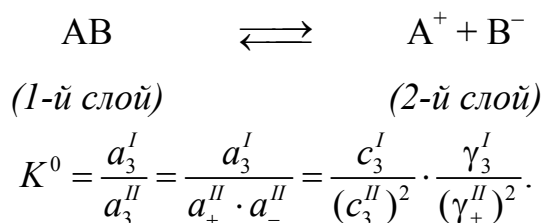
2. При образовании третьим компонентом в первом слое ассоциата $(AB)_n$ выражение для K^0 примет следующий вид:



В сильно разбавленных растворах:

$$K^0 = \frac{a_3^I}{(a_3^{II})^n} \approx \frac{c_3^I}{(c_3^{II})^n} = D - \text{уравнение Нернста.}$$

3. При диссоциации третьего компонента во втором жидком слое на ионы (в первом жидком слое он недиссоциирован) для K^0 выполняется следующее соотношение:



Это выражение получено при допущении, что

$$a_3^{II} = a_+^{II} \cdot a_-^{II}; \quad a_+^{II} = c_3^{II} \cdot \gamma_+^{II}; \quad a_-^{II} = c_3^{II} \cdot \gamma_-^{II};$$

$$\gamma_+^{II} \cdot \gamma_-^{II} = \gamma_{\pm}^{II} - \text{средний коэффициент активности.}$$

Для очень разбавленных растворов значения коэффициентов активности близки к единице ($\gamma_3^I, \gamma_{\pm}^{II} \rightarrow 1$) и выражение для термодинамической константы распределения принимает следующий вид:

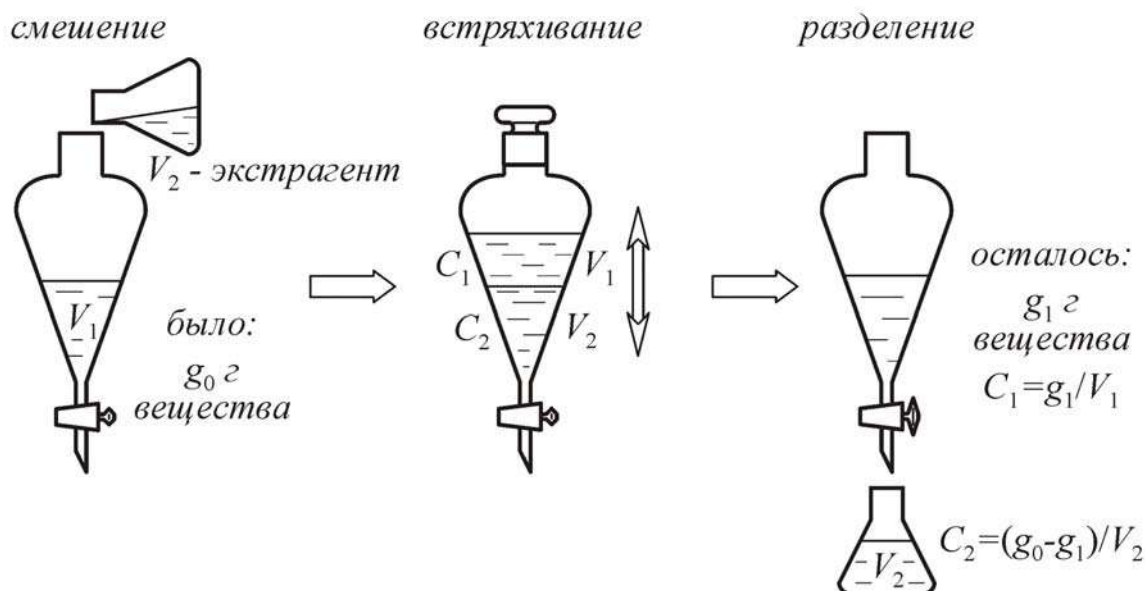
$$K^0 = \frac{c_3^I}{(c_3^{II})^2}.$$

7.2. Экстракция

Извлечение растворенного вещества из раствора с помощью другого растворителя называется *экстракцией*. В качестве растворителя (экстрагента) выбирают вещество, не смешивающееся с исходным раствором и хорошо растворяющее выделяемый компонент. Экстракцию применяют для извлечения в концентрированном виде *ценной примеси* либо для удаления вредной примеси. Рассмотренный ранее закон распределения позволяет рассчитать эффективность экстракции.

Рассчитаем количество вещества, извлекаемое в серии экстракций.

1-я экстракция



Коэффициент распределения:

$$D = \frac{C_1}{C_2} = \left| C_1 = \frac{g_1}{V_1}; C_2 = \frac{g_0 - g_1}{V_2} \right| = \frac{g_1 V_2}{(g_0 - g_1) V_1};$$

$$DV_1 g_0 - DV_1 g_1 = g_1 V_2; DV_1 g_0 = (DV_1 + V_2) g_1.$$

$$g_1 = \frac{g_0 DV_1}{DV_1 + V_2} - \text{количество вещества, оставшееся после 1-й экстракции.}$$

2-я экстракция

После проведения 2-й операции экстракции тем же объемом ($V_2 = \text{const}$) того же растворителя осталось в растворе g_2 з вещества:

$$g_2 = \frac{g_1 DV_1}{DV_1 + V_2} = g_0 \left(\frac{DV_1}{DV_1 + V_2} \right)^2.$$

После n повторных экстракций ($V_2 = \text{const}$) количество вещества, оставшееся в растворе, выражается следующим соотношением:

$$g_n = g_0 \left(\frac{DV_1}{DV_1 + V_2} \right)^n.$$

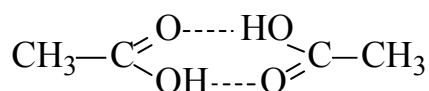
Количество проэкстрагированного вещества может быть рассчитано по уравнению

$$g_s = g_0 - g_n = g_0 - g_0 \left(\frac{DV_1}{DV_1 + V_2} \right)^n = g_0 \left[1 - \left(\frac{DV_1}{DV_1 + V_2} \right)^n \right].$$

Из этого соотношения следует, что данным количеством растворителя можно значительно полнее извлечь растворенное вещество, если проводить экстракцию большим числом малых порций экстрагента.

7.3. Определение коэффициента распределения уксусной кислоты между водой и углеводородом

Уксусная кислота в неполярных растворителях существует в виде димеров, образованных за счет водородных связей:



В воде уксусная кислота не димеризуется, т.к. вода разрушает димерные молекулы и сама образует водородные связи с уксусной кислотой. В воде уксусная кислота незначительно диссоциирует, но этим можно пренебречь.

Обозначим концентрацию CH_3COOH в водном слое C^I , а в углеводородном – C^{II} , концентрацию мономерных молекул – C_m , димерных – C_d .

В органическом слое равновесие между мономерными и димерными молекулами характеризуется константой равновесия K_C :

$$\text{димер} \xrightleftharpoons{K_C} 2 \text{ молекулы}, \quad K_C = \frac{(C_m^{II})^2}{C_d^{II}}.$$

Равновесие между мономерными молекулами в органическом и водном слоях характеризуется коэффициентом распределения D :

$$D = \frac{C_{\text{м}}^{\text{II}}}{C_{\text{м}}^{\text{I}}}.$$

При титровании растворенной в углеводородном слое уксусной кислоты щелочью оттитровываются обе ее формы (мономерная и димерная):

$$C^{\text{II}} = C_{\text{м}}^{\text{II}} + 2C_{\text{д}}^{\text{II}}.$$

Концентрация уксусной кислоты в водном слое $C^{\text{I}} = C_{\text{м}}$. Отношение концентрации уксусной кислоты в углеводородном и водном слоях выражается уравнением

$$\begin{aligned} \frac{C^{\text{II}}}{C^{\text{I}}} &= \frac{C_{\text{м}}^{\text{II}} + 2C_{\text{д}}^{\text{II}}}{C_{\text{м}}^{\text{I}}} = \left| C_{\text{м}}^{\text{II}} = C_{\text{м}}^{\text{I}} \cdot D; C_{\text{д}}^{\text{II}} = \frac{(C_{\text{м}}^{\text{II}})^2}{K_{\text{с}}} \right| = \\ &= \frac{C_{\text{м}}^{\text{I}} \cdot D + 2 \frac{(C_{\text{м}}^{\text{II}})^2}{K_{\text{с}}}}{C_{\text{м}}^{\text{I}}} = \frac{C_{\text{м}}^{\text{I}} \cdot D + 2 \frac{(C_{\text{м}}^{\text{I}} \cdot D)^2}{K_{\text{с}}}}{C_{\text{м}}^{\text{I}}} = D + 2 \frac{D^2}{K_{\text{с}}} C_{\text{м}}^{\text{I}}, \end{aligned}$$

так как $C_{\text{м}}^{\text{I}} = C^{\text{I}}$; следовательно,

$$\frac{C^{\text{II}}}{C^{\text{I}}} = D + 2 \frac{D^2}{K_{\text{с}}} C^{\text{I}}.$$

Зависимость $\frac{C^{\text{II}}}{C^{\text{I}}} - C^{\text{I}}$ выражается прямой, отсекающей по оси ординат величину коэффициента распределения D уксусной кислоты между водной и органической фазами.

8. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия изучает взаимосвязь химических и электрических явлений, протекающих с участием ионов и электронов в растворах (расплавах) на границе раздела фаз.

Все вещества делятся на электролиты и неэлектролиты. *Электролиты* – это вещества, которые в растворе (расплаве) частично или полностью распадаются на ионы. Гипотеза об электролитической диссоциации базировалась на следующих экспериментальных фактах:

- способности разбавленных растворов солей, кислот, оснований проводить электрический ток;
- отклонении коллигативных свойств растворов электролитов от свойств растворов неэлектролитов (при одинаковой концентрации растворов значения π , $\Delta T_{кр.}$, $\Delta T_{кип.}$ электролитов превосходят таковые для неэлектролитов).

8.1. Слабые электролиты

Для количественной характеристики электролитов используют константу диссоциации и степень диссоциации.

Различают термодинамическую и условную константы электролитической диссоциации:

- выражение для термодинамической константы диссоциации K_a электролита K_2A имеет следующий вид:

$$K_2A \rightleftharpoons 2K^+ + A^{2-}, \quad K_a = \frac{a_{K^+}^2 \cdot a_{A^{2-}}}{a_M},$$

где $a_{K^+}, a_{A^{2-}}$ – активность ионов;

a_M – активность недиссоциированных молекул;

- условная константа диссоциации определяется из выражения:

$$K_c = K_a = \frac{C_{K^+}^2 \cdot C_{A^{2-}}}{C_M},$$

где $C_{K^+}, C_{A^{2-}}, C_M$ – концентрации ионов и недиссоциированных молекул.

Величины K_a и K_c – постоянные для данного вещества при заданной температуре.

Степень электролитической диссоциации α определяет долю продиссоциированных молекул от общего числа растворенных молекул. Она может изменяться от нуля до единицы.

Степень диссоциации зависит от концентрации электролита в растворе, свойств растворителя и температуры. Зависимость величины α от концентрации электролита в разбавленных растворах выражается *законом разбавления*

Оствальда ($\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$).

Растворам электролитов свойственны отклонения от значений $\Delta T_{\text{кип.}}$, $\Delta T_{\text{кр.}}$, π , найденных по известным формулам для растворов неэлектролитов: $\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot m$; $\Delta T_{\text{кр.}} = K \cdot m$; $\pi = C \cdot R \cdot T$. Для того чтобы эти формулы были справедливы и для растворов электролитов, было предложено ввести в них множитель i – изотонический коэффициент, учитывающий число частиц, образующихся при диссоциации электролита ($\Delta T_{\text{кип.}} = i \cdot E \cdot m$; $\Delta T_{\text{кр.}} = i \cdot K \cdot m$; $\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$). Доля общего числа частиц в растворе от числа молекул электролита до диссоциации называется *изотоническим коэффициентом*.

Взаимосвязь между i и α выражается следующим соотношением:

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

где n – число ионов, образующихся при диссоциации.

При известных значениях величин i возможно определение степени диссоциации электролита:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

8.2. Сильные электролиты

Состояние сильных электролитов в растворе можно охарактеризовать следующим образом:

- сильные электролиты в разбавленных растворах и в растворах со значительной концентрацией содержатся в виде ионов;
- каждый ион окружен ионной атмосферой;
- имеет место упорядоченное распределение ионов по всему объему раствора. Это распределение аналогично размещению ионов в соответствующих ионных кристаллах. Отличие заключается в больших расстояниях между ионами в присутствии молекул растворителя;
- молекулы растворителя не только заполняют пространство между ионами, но и взаимодействуют с ними, образуя сольваты;

- в растворах сильных электролитов, вследствие большой концентрации ионов, важное значение имеет электростатическое взаимодействие между ионами.

8.3. Движение ионов в электрическом поле

Ионы, образующиеся при диссоциации электролита, в растворе испытывают хаотическое движение. При наложении на раствор электролита разности потенциалов хаотическое движение ионов заменяется на упорядоченное. *Скорость движения ионов* в электрическом поле определяется силой $\frac{e \cdot Z_i \cdot \Delta U}{l}$, действующей на ионы и сопротивлением среды R :

$$V_i = \frac{e \cdot Z_i}{R} \cdot \frac{\Delta U}{l},$$

где ΔU – разность потенциалов;

l – расстояние между электродами;

$e Z$ – заряд иона;

$\frac{\Delta U}{l}$ – градиент потенциала.

Сравнение скоростей движения ионов проводится при градиенте потенциала, равном 1: $\frac{\Delta U}{l} = 1$. *Скорость движения ионов* в этих условиях называется *абсолютной* (U_i):

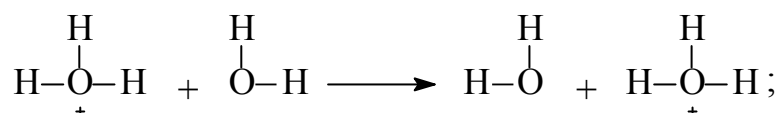
$$U_i = \frac{e \cdot Z_i}{R}.$$

Абсолютные скорости движения ионов слабо зависят от заряда, размера иона и характеризуются близкими значениями U_i ($0,4 \cdot 10^{-3} \dots 0,8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$). Только ионы H_3O^+ и OH^- обладают более высокими значениями U_i :

$$U_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}; \quad U_{\text{OH}^-} = 2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}.$$

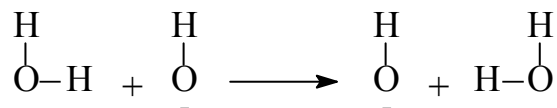
Для объяснения этого факта *высказано предположение* о том, что перемещение ионов H_3O^+ и OH^- происходит не только путем *объемной миграции*, но и по *эстафетному механизму*:

при наложении электрического поля передвижение иона будет совершаться по цепочке:



ионы гидроксония обмениваются протонами с соседними молекулами H_2O .

Аналогично объясняется повышенная подвижность иона OH^- :



Из сравнения значений U_i следует, что $U_{\text{H}_3\text{O}^+} > U_{\text{OH}^-}$, т.к. энергия отрыва протона от молекулы H_2O больше, чем от иона H_3O^+ ($E_{\text{O-H}}(\text{H}_3\text{O}^+) < E_{\text{O-H}}(\text{H}_2\text{O})$) – энергия связи O-H в ионе H_3O^+ меньше, чем в молекуле H_2O).

8.4. Числа переноса ионов

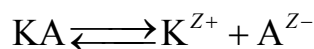
Каждый вид ионов переносит определенное количество электричества. Для оценки вклада каждого иона в перенос электричества вводится понятие о *числах переноса ионов*:

$$t_i = \frac{q_i}{q}.$$

Различают число переноса катионов: $t_+ = \frac{q_+}{q}$ и число переноса анионов:

$$t_- = \frac{q_-}{q}, \text{ или } t_K = \frac{q_K}{q} \text{ и } t_A = \frac{q_A}{q},$$

где q_K, q_A – количество электричества, переносимое ионом данного типа;
 q – общее количество переносимого электричества.



$$q_K = e \cdot Z_K \cdot C_K \cdot U_K; \quad q_A = e \cdot Z_A \cdot C_A \cdot U_A.$$

$$t_K = \frac{q_K}{q} = \frac{e \cdot Z_K \cdot C_K \cdot U_K}{e \cdot Z_K \cdot C_K \cdot U_K + e \cdot Z_A \cdot C_A \cdot U_A} =$$

$$= \left| \text{по условию электронейтральности } e \cdot Z_K \cdot C_K = e \cdot Z_A \cdot C_A \right| = \frac{U_K}{U_K + U_A}.$$

$$\text{По аналогии } t_A = \frac{U_A}{U_K + U_A}.$$

$$t_K + t_A = \frac{U_K}{U_K + U_A} + \frac{U_A}{U_K + U_A} = 1.$$

8.5. Удельная электропроводность, ее зависимость от природы электролита, концентрации и температуры

Удельная электропроводность (χ) – это электропроводность 1 см^3 раствора, заполняющего пространство между плоскими электродами, находящимися на расстоянии 1 см :

$$\chi = \frac{1}{\rho} [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}],$$

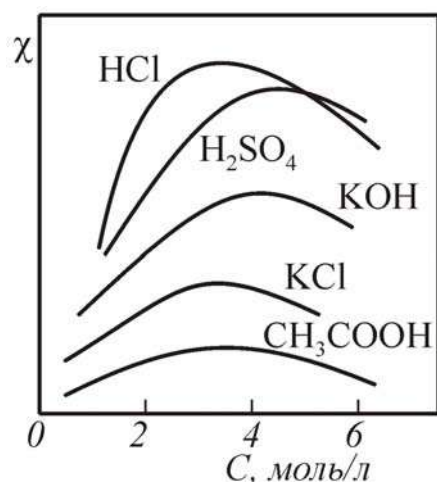
где ρ – удельное сопротивление [$\text{Ом} \cdot \text{см}$].

Удельная электропроводность раствора электролита определяется количеством ионов, переносящих электричество, и скоростью их миграции:

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot 10^{-3} \cdot F(U_K + U_A),$$

где $\alpha \cdot C$ – концентрация ионов, F – число Фарадея, U_K и U_A – абсолютные скорости движения ионов в растворе.

Из уравнения следует, что величина χ тем больше, чем выше концентрация ионов и их абсолютная скорость.



Зависимость χ от концентрации носит экстремальный характер.

В разбавленных растворах сильных электролитов величина χ растет практически линейно с концентрацией электролита. Это связано с увеличением общего числа ионов, в этом диапазоне концентраций скорость движения ионов не зависит от их концентрации.

В концентрированных растворах сильных электролитов повышение концентрации приводит к уменьшению величины χ ввиду увеличения вязкости раствора и усиления электростатического взаимодействия ионов. В этих условиях плотность ионной атмосферы велика!

Для слабых электролитов плотность ионной атмосферы мала и скорость движения ионов мало зависит от концентрации. Однако с ростом концентрации раствора заметно уменьшается степень диссоциации ($\alpha \cong \sqrt{\frac{K}{C}}$). А это приводит к уменьшению концентрации ионов и, соответственно, величины χ .

Повышение температуры на 1°C увеличивает величину χ примерно на 2...2,5 %. Это объясняется понижением вязкости раствора и уменьшением гидратации ионов, а также увеличением степени диссоциации слабых электролитов.

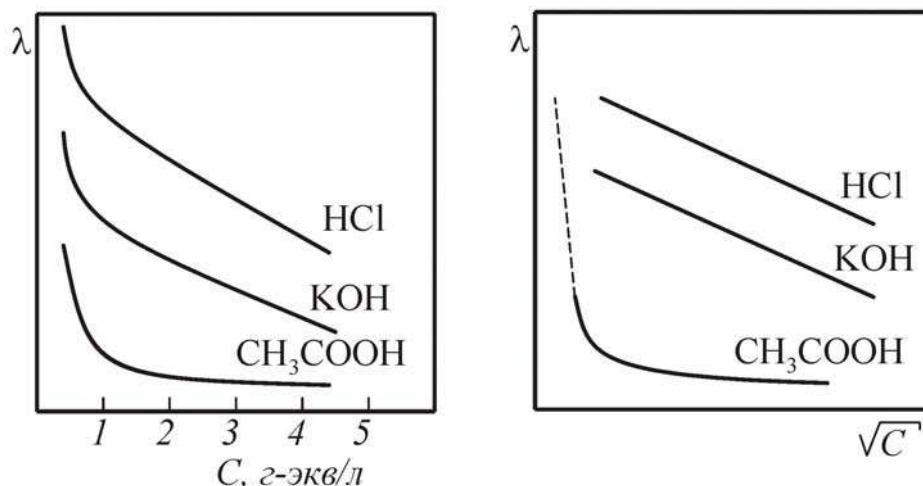
8.6. Эквивалентная электропроводность

Эквивалентная электропроводность – это электропроводность такого объема раствора, в котором содержится 1 г-экв (1 моль) растворенного вещества, причем электроды находятся на расстоянии 1 см.

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 10^3}{C} = \left[\frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{г-экв}} \right] = \chi \cdot V,$$

где V – разведение – объем раствора, в котором содержится 1 г-экв. электролита.

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 10^3}{C} = \left| \chi = \alpha \cdot C \cdot 10^{-3} \cdot F(U_K + U_A) \right| = \alpha \cdot F(U_K + U_A).$$



Из рисунка следует, что имеет место линейная зависимость $\lambda - \sqrt{C}$ для сильных электролитов, которая выражается уравнением Кольрауша (правило квадратного корня):

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A \cdot \sqrt{C},$$

где λ_{∞} – предельная эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении: при $C \rightarrow 0$, $V \rightarrow V_{\infty}$, $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$.

Величина λ_{∞} отвечает электропроводности бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием электростатического взаимодействия между ионами.

8.7. Закон Кольрауша

При большом разбавлении $\alpha \cong 1$ и $\lambda = \lambda_\infty$, $U_K = U_{\infty,K}$, $U_A = U_{\infty,A}$.

Следовательно,

$$\lambda_\infty = F(U_{\infty,K} + U_{\infty,A}) = F \cdot U_{\infty,K} + F \cdot U_{\infty,A} = \lambda_{\infty,K} + \lambda_{\infty,A},$$

где $\lambda_{\infty,K}$, $\lambda_{\infty,A}$ – предельная подвижность катиона и аниона (справочные данные).

Соотношение $\lambda_\infty = \lambda_{\infty,K} + \lambda_{\infty,A}$, полученное Кольраушем, называется законом независимого движения ионов (закон Кольрауша).

8.8. Взаимосвязь между λ и λ_∞

Из сопоставления двух рассмотренных ранее формул вытекает отношение, характеризующее взаимосвязь λ и λ_∞ :

$$\lambda = \alpha \cdot F(U_K + U_A); \quad \lambda_\infty = F(U_{\infty,K} + U_{\infty,A}),$$

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{\alpha \cdot (U_K + U_A)}{U_{\infty,K} + U_{\infty,A}} = \alpha \cdot f_\lambda,$$

где f_λ – коэффициент электропроводности.

Рассмотрим два возможных случая:

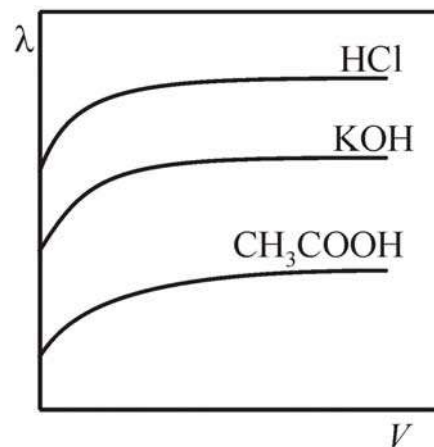
1. Разбавленные растворы слабых электролитов.

В этих условиях взаимодействие между ионами мало, абсолютная скорость движения ионов соответствует их предельным значениям:

$$U_K = U_{\infty,K}, \quad U_A = U_{\infty,A}, \quad f_\lambda = 1,$$

поэтому $\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha$.

Из этого соотношения следует, что рост эквивалентной электропроводности с увеличением разбавления раствора объясняется увеличением степени электролитической диссоциации и в пределе при $\alpha \rightarrow 1$ $\lambda \rightarrow \lambda_\infty$.



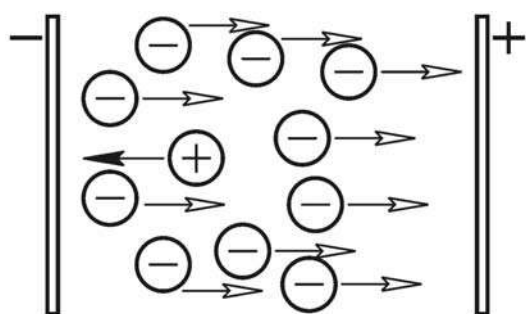
2. Разбавленные растворы сильных электролитов, диссоциирующие полностью ($\alpha = 1$).

При $\alpha = 1$ $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = f_{\lambda}$. В растворах сильных электролитов увеличение λ с

ростом разбавления раствора обусловлено уменьшением электростатического взаимодействия ионов и, как следствие этого, увеличением электропроводности.

8.9. Электростатическое взаимодействие ионов в растворе

Различают: электрофоретическое и релаксационное торможение.

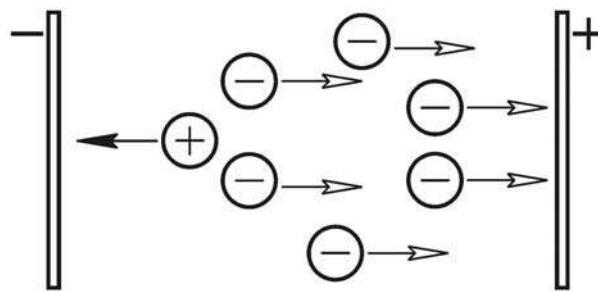


1. *Электрофоретическое торможение* (термин *электрофорез* – явление разделения заряженных частиц в электрическом поле)

Движение сольватированных ионов в различных направлениях создает как бы дополнительное трение и уменьшает абсолютную скорость движения ионов.

2. *Релаксационное торможение* (термин *релаксация* – процесс восстановления нормального состояния, когда каждый ион окружен ионной атмосферой)

При движении центральный ион покидает свою атмосферу, при этом в течение



короткого промежутка времени (время релаксации $\tau \approx 10^{-10}$ с) "старое" окружение продолжает свое существование, а "новое" еще не сформировано. Нарушается симметричность ионной атмосферы, возникающий избыточный заряд противоположного знака вызывает торможение движения центрального иона.

8.10. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации

Эта зависимость выражается эмпирическим уравнением *Кольрауша* (правило квадратного корня):

$$\lambda = \lambda_{\infty} - h\sqrt{C},$$

где h – эмпирическая постоянная.

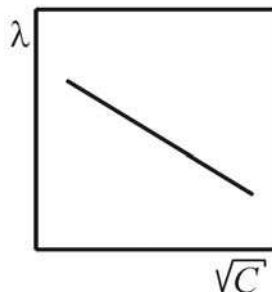
Зависимость λ от C была рассмотрена теоретически *Онзагером*. Для 1,1-валентного электролита ($m \leq 0,02$ моль/л) полученное уравнение имеет вид

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B \cdot \lambda_{\infty})\sqrt{C}.$$

Сопоставление уравнений Кольрауша и Онзагера позволяет вскрыть физический смысл постоянной h :

$$h = A + B \cdot \lambda_{\infty}.$$

Слагаемое $A\sqrt{C} = 82,4 \frac{\sqrt{C}}{\eta\sqrt{\epsilon T}}$ характеризует *электрофоретический эффект* торможения движения ионов (η – вязкость, ϵ – диэлектрическая проницаемость), а $B \cdot \lambda_{\infty} \sqrt{C} = 8,2 \cdot 10^5 \cdot \lambda_{\infty} \sqrt{\frac{C}{(\epsilon T)^3}}$ – эффект релаксационного торможения.



8.11. Применение измерений электропроводности растворов для определения количественных характеристик электролитов (α , K , ΔG^0 , ΔS^0 и ΔH^0)

1. *Определение α* (для слабых электролитов).

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}};$$

Величину λ определяют на основе экспериментально измеренной величины χ :

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 10^3}{C}.$$

Значение λ_{∞} находят на основе справочных данных:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty, K} + \lambda_{\infty, A}.$$

2. Определение K .

Получим формулу, позволяющую определить величину K путем измерений электропроводности растворов различной концентрации. В качестве базовой формулы используем уравнение, выражающее закон разведения Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \left| \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \right| = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)};$$

разделим на K :

$$1 = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda) K};$$

умножим на $(\lambda_{\infty} - \lambda)$:

$$\lambda_{\infty} - \lambda = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty} K};$$

разделим на λ_{∞} :

$$1 - \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty}^2 K};$$

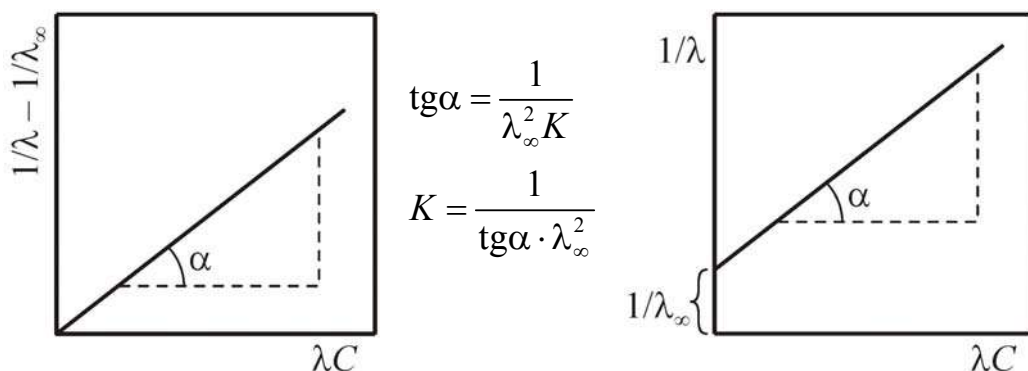
разделим на λ :

$$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{\infty}} = \frac{1}{\lambda_{\infty}^2 K} \cdot \lambda \cdot C.$$

Или (если λ_{∞} в справочнике отсутствует)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} + \frac{1}{\lambda_{\infty}^2 K} \cdot \lambda \cdot C.$$

Значение K находим по тангенсу угла наклона α , используя графические зависимости, построенные в координатах $\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{\infty}} \right) = f(\lambda C)$ или $\frac{1}{\lambda} = f(\lambda C)$.



3. Определение ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 электролитической диссоциации.

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K;$$

K – константа диссоциации электролита при температуре T ;

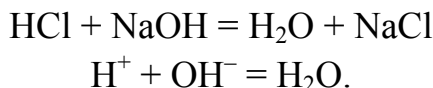
$$\Delta H^0 = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1};$$

K_1, K_2 – константа диссоциации электролита при T_1 и T_2 ;

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}.$$

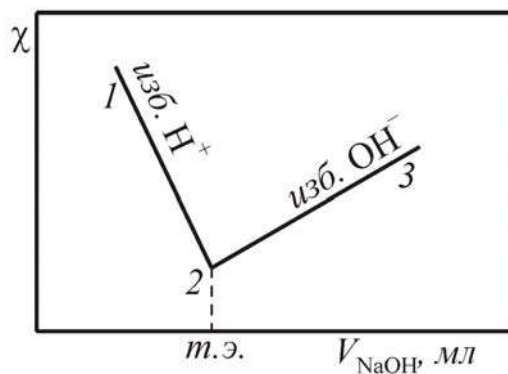
8.12. Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование представляет собой метод определения эквивалентной точки при титровании по изменению электропроводности. Этот прием используется при титровании окрашенных, мутных растворов или растворов, содержащих вещества, разрушающие индикатор. Характер изменения электропроводности при титровании обусловлен замещением одних ионов другими и позволяет найти точку эквивалентности. На рисунке показано изменение электропроводности при титровании сильной кислоты сильным основанием:



Участок 1 характеризуется избытком ионов H^+ , среда кислая, величина $\chi \downarrow$, т.к. $\downarrow C_{\text{H}^+}$ ($\chi = \alpha \cdot C \cdot 10^3 \cdot F(U_K + U_A)$). Электропроводность раствора обеспечивают ионы H^+ , Cl^- , Na^+ , причем ионы H^+ вносят основной вклад, поскольку $U_{\text{H}^+} \gg U_{\text{Na}^+}$ и U_{Cl^-} .

В точке 2 среда нейтральная ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$), $\chi = \text{const}$. Ионы Na^+ и Cl^- участвуют в электропроводности.



На участке 3 наблюдается избыток ионов OH^- , среда щелочная. Ионы в растворе: OH^- , Cl^- , Na^+ . Основной вклад в электропроводность вносит ион OH^- , т.к. $U_{\text{OH}^-} \gg U_{\text{Na}^+}$ и U_{Cl^-} , поэтому величина $\chi \uparrow$, т.к. $\uparrow C_{\text{OH}^-}$ ($\chi = \alpha \cdot C \cdot 10^3 \cdot F(U_K + U_A)$).

8.13. Кондуктометрическое определение растворимости труднорастворимых солей

Известна формула для эквивалентной электропроводности

$$\lambda = \frac{\chi_c \cdot 10^3}{C};$$

следовательно,

$$C = \frac{\chi_c \cdot 10^3}{\lambda},$$

где C – концентрация насыщенного раствора соли;

χ_c – соответствующая удельная электропроводность.

Ввиду малой растворимости соли образуются растворы малой концентрации, поэтому в данном случае

$$\lambda = \lambda_\infty = \lambda_{\infty,K} + \lambda_{\infty,A}.$$

В соответствии с этим последнее уравнение принимает вид

$$C = \frac{\chi_c \cdot 10^3}{\lambda_{\infty,K} + \lambda_{\infty,A}} = \frac{(\chi - \chi_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 10^3}{\lambda_{\infty,K} + \lambda_{\infty,A}},$$

где χ – удельная электропроводность раствора (соль + H_2O),

$\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ – удельная электропроводность H_2O .

Полученная формула используется для расчета растворимости солей.

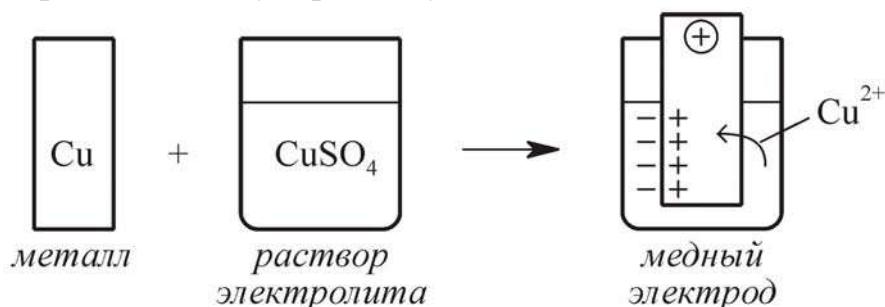
8.14. Возникновение потенциала на границе двух фаз

Переход энергии химической реакции в энергию электрического тока и обратно происходит в электрических системах, состоящих из электролитов и электродов. *Электрод* – это система, состоящая из двух фаз, одна из которых является металлом, а другая – электролитом. Между компонентами фаз происходит реакция (т.н. электродная реакция), сопровождающаяся переходом электрических зарядов из одной фазы в другую и возникновением скачка потенциа-

ла на границе их раздела. Согласно современным воззрениям, у обращенной к раствору поверхности металла можно найти ионы металла и адсорбированные молекулы H_2O . Ионы металла могут переходить из водной фазы в металлическую, теряя гидратную оболочку, и входить в состав кристаллической решетки. В то же время молекулы H_2O , адсорбируясь и ориентируясь определенным образом на границе раздела двух фаз, могут взаимодействовать с ионами, находящимися в металле, и при известных условиях вырывать их из металлической решетки. Поэтому значение электродного потенциала зависит от прочности связи иона в металле и от энергии сольватации (гидратации) иона.

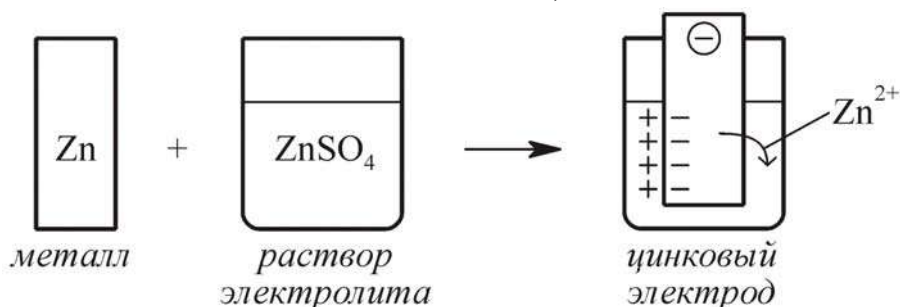
Направление движения зарядов определяется отличием величины *работы выхода иона* или *электрона* из металла (A) и энергии взаимодействия этой частицы с молекулами растворителя – энергии сольватации (U_{sol}). При этом возможны два случая:

– при выполнении условия, когда $A > U_{sol}$, ионы металла будут переходить из раствора в кристаллическую решетку металла (это т.н. неактивный металл):



Металл зарядится положительно, а раствор – отрицательно;

– если $A < U_{sol}$, то ионы металла из кристаллической решетки переходят в раствор (это так называемый активный металл):



Металл зарядится отрицательно, а раствор – положительно.

Электростатическое взаимодействие между заряженным металлом и ионами раствора препятствует беспредельному переходу ионов в одном направлении. В системе устанавливается подвижное равновесие, а на границе раздела фаз возникает *двойной электрический слой*.

Количественно электродное равновесие характеризуется величиной электродного скачка потенциала ($\Delta\psi$). Условие равновесия между металлом и его ионом в растворе схематически можно представить следующим образом:



где Ox – окисленная форма металла (ион в растворе),

Red – восстановленная форма металла.

Условие равновесия выражается уравнением

$$\mu_{Ox} - \mu_{Red} = z \cdot F \cdot \Delta\psi \quad \text{и} \quad \Delta\psi = \frac{\mu_{Ox} - \mu_{Red}}{z F}.$$

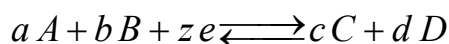
Так как $\mu_{Ox} = \mu_{Ox}^0 + RT \ln a_{Ox}$; $\mu_{Red} = \mu_{Red}^0 + RT \ln a_{Red}$, то

$$\begin{aligned} \Delta\psi &= \frac{\mu_{Ox}^0}{z F} + \frac{RT}{z F} \ln a_{Ox} - \frac{\mu_{Red}^0}{z F} - \frac{RT}{z F} \ln a_{Red} = \\ &= \frac{\mu_{Ox}^0 - \mu_{Red}^0}{z F} + \frac{RT}{z F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \end{aligned}$$

Уравнение для электродного скачка потенциала примет вид

$$\Delta\psi = \Delta\psi^0 + \frac{RT}{z F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad \text{при} \quad a_{Ox} = a_{Red} = 1, \quad \Delta\psi = \Delta\psi^0.$$

Для электродной реакции вида



зависимость величины $\Delta\psi$ от активности компонентов выражается уравнением

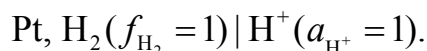
$$\Delta\psi = \Delta\psi^0 + \frac{RT}{z F} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d}.$$

Способов измерения или расчета абсолютных значений электродных скачков потенциала $\Delta\psi$ ($\Delta\psi^0$) нет. Однако доступна измерению ЭДС цепи из двух электродов, она равна разности двух электродных скачков потенциала. Международным соглашением установлена *водородная шкала* потенциалов, в которой за нуль принят потенциал стандартного водородного электрода.

8.15. Стандартный водородный электрод

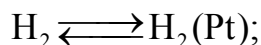
Он состоит из платинированной платиновой пластинки, находящейся в контакте с раствором кислоты (H_2SO_4 , HCl) и омываемой потоком газообразного H_2 .

Схематическая запись электрода:

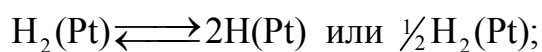


Электродный процесс включает несколько стадий:

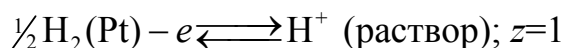
– *адсорбция* молекул H_2 на губчатой (платинированной) платине:



– *диссоциация* адсорбированных молекул на атомы, катализируемая платиной:



– *ионизация* атомарного водорода и переход в раствор:



(потенциалоопределяющая стадия).

Уравнение Нернста:

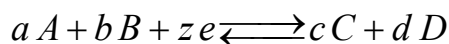
$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}_2}}.$$

Условно считают, что в стандартных условиях ($a_{\text{H}^+} = 1, f_{\text{H}_2} = 1, T = 298 \text{ K}$)

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = 0.$$

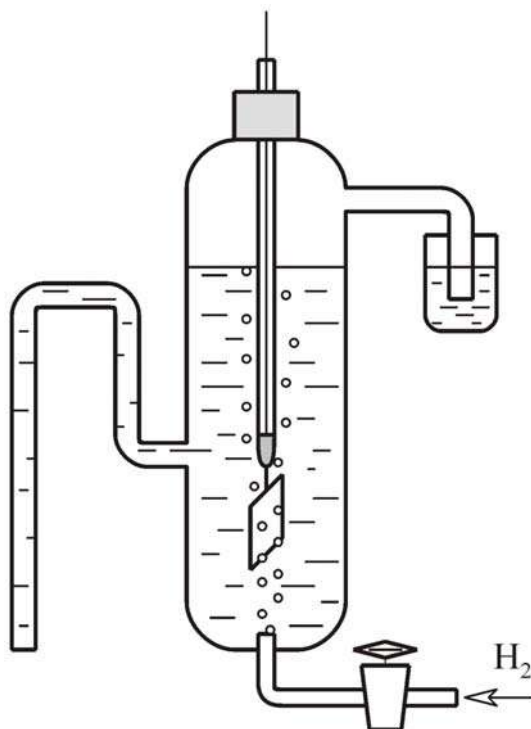
Абсолютные значения величин электродных потенциалов неизвестны. Поэтому для практических расчетов используются условные значения электродных потенциалов по водородной шкале. Электродным потенциалом является ЭДС элемента, составленного из испытуемого электрода и стандартного водородного электрода сравнения, величину электродного потенциала которого принимают равной нулю.

Для электродной реакции



в водородной шкале потенциалов уравнение для электродного скачка потенциала

$$\Delta\psi = \Delta\psi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d}.$$



переходит в важное уравнение Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d},$$

где φ – условный равновесный электродный потенциал;

φ^0 – условный стандартный потенциал по водородной шкале.

При $T = 298 \text{ K}$

$$\varphi = \varphi^0 + 2,3 \frac{RT}{zF} \lg \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d}.$$

Стандартные электродные потенциалы образуют ряд, который применительно к системе металл – ион металла соответствует ряду химической активности (ряду напряжений).

8.16. Классификация электродов

В зависимости от типа электродной реакции и устройства различают электроды 1-го и 2-го рода, а также окислительно-восстановительные электроды.

Электроды 1-го рода. Это металлические или газовые электроды, обратимые по отношению к ионам металла, водорода, хлора и другим, от активности которых зависит потенциал электрода:

Электрод	Схематическая запись	Электродная реакция	Электродный потенциал (уравнение Нернста)
Медный	Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Cu}$	$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$
Водородный	$\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2$	$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}_2}^{1/2}}; \varphi^0 = 0$

Электроды 2-го рода. Это металлы, покрытые слоем труднорастворимой соли металла и опущенные в раствор хорошо растворимой соли, имеющие общий анион с малорастворимой солью. Электроды 2-го рода обратимы как к катиону, так и к аниону:

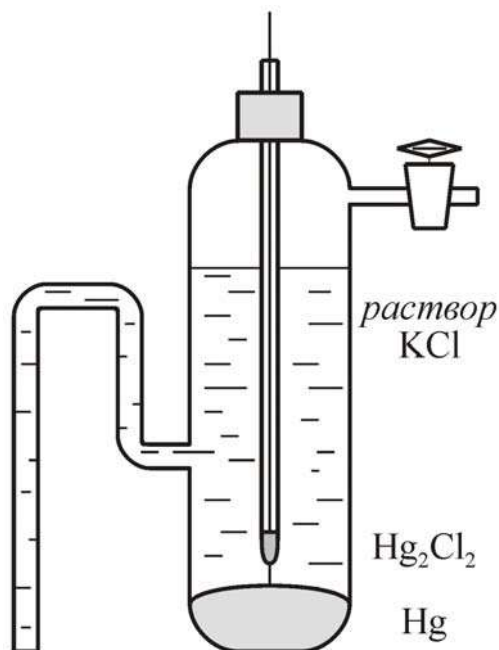
Электрод	Схематическая запись	Электродная реакция	Электродный потенциал
Каломельный	$\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$	$\varphi_{\text{кал}} = \varphi_{\text{кал}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$
Хлорсеребряный	$\text{Cl}^- \text{AgCl}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$\varphi_{\text{хс}} = \varphi_{\text{хс}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$

Устройство каломельного электрода

Активность ионов Cl^- зависит от концентрации KCl , изменением которой регулируется величина $\varphi_{\text{кал}}$:

$C_{\text{кал}}, \text{г-экв/л}$	0,1	1,0	насыщ.
$\varphi_{\text{кал}}, \text{В}$	0,334	0,280	0,241

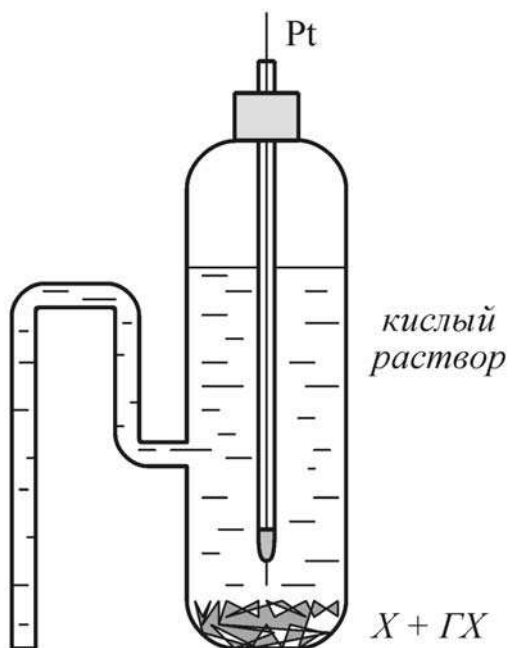
Окислительно-восстановительные электроды. В них металл не участвует в электродной реакции, а является посредником в передаче электронов от восстановителя к окислителю, находящихся в одном растворе:



Электрод	Схематическая запись	Электродная реакция	Электродный потенциал
Ох–Red	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$
Хингидронный	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \text{Pt}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$\varphi_{\text{хз}} = \varphi_{\text{хз}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{хз}}^0 - 0,059\text{pH}$

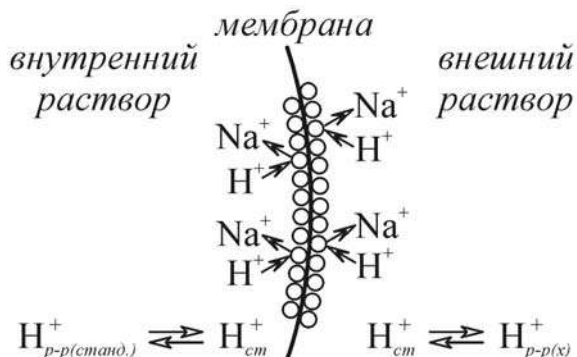
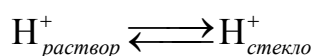
Устройство хингидронного электрода

При $25\text{ }^\circ\text{C}$ и активности ионов водорода $a_{\text{H}^+} = 1$ стандартный потенциал хингидронного электрода $\varphi_{\text{хз}}^0 = 0,699 \text{ В}$. Хингидронный электрод нельзя использовать в щелочных растворах, а также в присутствии сильных окислителей или восстановителей.



Стеклянный электрод

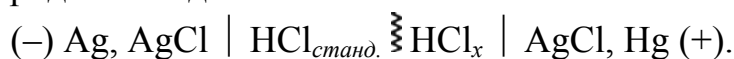
Он выполнен в виде колбочки из тонкого стекла, заполненной раствором кислоты, в которую погружен инертный проводник – платиновая проволока. В электродной реакции на поверхности стеклянной мембраны электроны не участвуют, а перенос электричества через границу обеспечивается переходом ионов H^+ и раствора в стекло и обратно:



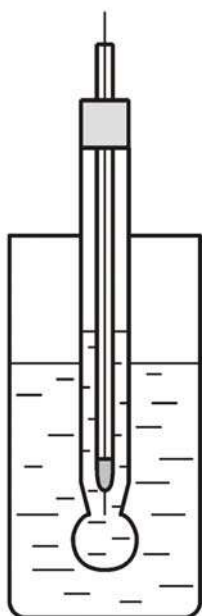
На обеих границах стеклянной мембраны с растворами (внутренним, постоянным раствором, и внешним, исследуемым раствором) устанавливаются скачки потенциала, разность между которыми называется потенциалом стеклянного электрода $\varphi_{ст}$:

$$\varphi_{ст} = \varphi_{ст}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \varphi_{ст}^0 - 0,059 \text{pH} .$$

Стеклянный электрод используется для определения pH мутных, окрашенных растворов и растворов, содержащих вещества, разрушающие индикатор. Для измерения pH растворов *стеклянный электрод* в паре с хлорсеребряным или каломельным электродами соединяют в гальванический элемент:

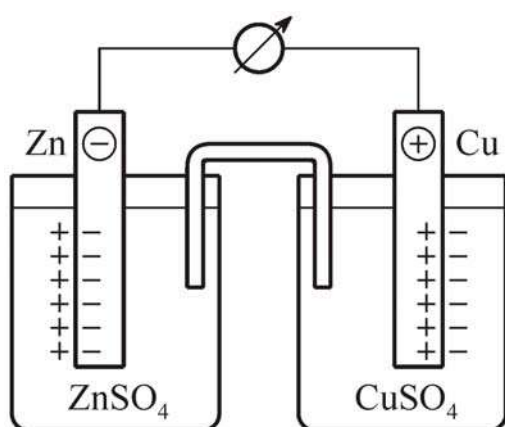


Калибруют его по растворам с известным pH и используют в pH-метрии.



8.17. Гальванический элемент

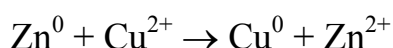
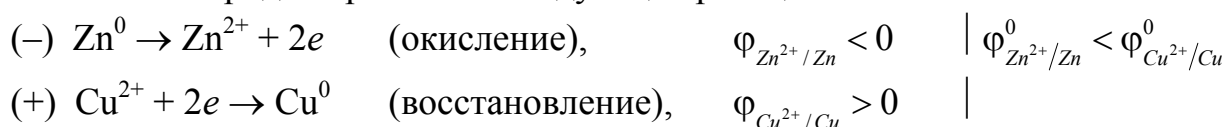
Гальванический элемент – это устройство, состоящее из двух электродов, в которых энергия химической реакции преобразуется в электрическую. Гальванические элементы являются источником постоянного тока. В простейшем случае он состоит из двух металлических электродов (например, цинкового и медного), погруженных в растворы электролитов (солей этих металлов). Между этими растворами осуществляется контакт с помощью пористой перегородки или электролитического мостика (сифонной трубки с гелем, насыщенным рас-



твором KCl или NH_4NO_3), которые обеспечивают электрическую проводимость между электродными растворами, но препятствуют их взаимной диффузии.

Активный металл (Zn) частично растворяется с поверхности (ион Zn^{2+} переходит в раствор и заряжает его положительно, а пластинка заряжается отрицательно). Неактивный металл (Cu) не растворяется, ионы Cu^{2+} из раствора переходят на пластинку и заряжают ее положительно, раствор приобретает отрицательный заряд. Если электроды соединить проводником, то происходит растворение активного металла – цинкового электрода, и по цепи потечет ток под действием электродвижущей силы E , равной разности электродных потенциалов ($E = \varphi^+ - \varphi^-$).

На электродах протекают следующие реакции:



При работе гальванического элемента происходит перемещение во внешней цепи электронов от цинкового электрода и к медному электроду, во внутренней цепи – ионов Zn^{2+} от цинкового электрода к медному, а ионов SO_4^{2-} – в обратном направлении.

Сокращенно схему медно-цинкового элемента записывают следующим образом:



8.18. Термодинамика гальванического элемента

При работе гальванического элемента на каждом электроде растворяется или разряжается z z -экв вещества. Следовательно, согласно закону Фарадея, во внешней цепи протекает $z \cdot F$ Кл электричества. Электрическая энергия, получаемая от элемента, определяется произведением $z \cdot F \cdot E$, где E – ЭДС, основная характеристика гальванического элемента; F – число Фарадея ($F = 96500 \text{ Кл} = 23062 \text{ кал/г-экв}$).

Если гальванический элемент работает обратимо при $P, T = const$, то, согласно 2-му закону термодинамики, убыль изобарного потенциала равна максимальной полезной работе, которая равна электрической энергии $z \cdot F \cdot E$, получаемой от элемента:

$$-\Delta G = A_m = z \cdot F \cdot E.$$

Это выражение используется для оценки величины ΔG .

В уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ величина ΔH характеризует тепловой эффект реакции, когда никакой полезной работы не совершается ($A_m = 0$) при проведении реакции вне гальванического элемента. Произведение $T\Delta S$ характеризует теплоту, выделяемую или поглощаемую при обратимом протекании реакции в гальваническом элементе.

Для нахождения значения $T\Delta S$ дифференцируют по температуре уравнение:

$$-\Delta G = zFE, \quad \frac{d\Delta G}{dT} = zF \frac{dE}{dT}.$$

При $P = const$, $\frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta S$.

Следовательно, $\Delta S = zF \frac{dE}{dT}$ и $T\Delta S = zFT \frac{dE}{dT}$.

Из полученного уравнения следует, что характер процесса (выделение или поглощение тепла), протекающего в гальваническом элементе, определяется знаком температурного коэффициента ЭДС ($\frac{dE}{dT}$). При этом возможны два случая:

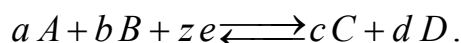
– если с ростом температуры имеет место *увеличение* значений E , то $\frac{dE}{dT} > 0$, $\Delta S > 0$ и $T\Delta S > 0$. В этом случае элемент работает с поглощением тепла из окружающей среды;

– если с ростом температуры наблюдается уменьшение величины E , то $\frac{dE}{dT} < 0$, $\Delta S < 0$ и $T\Delta S < 0$. В этом случае элемент работает с выделением тепла в окружающую среду.

Тепловой эффект реакции при ее проведении вне гальванического элемента (ΔH) может быть рассчитан по известным значениям E и $\frac{dE}{dT}$, характеризующим работу гальванического элемента по следующей формуле:

$$\Delta H = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right).$$

Рассмотрим электрохимический процесс, протекающий в гальваническом элементе



Установим связь между ЭДС элемента E , константой равновесия электрохимического процесса K_a и активностями исходных веществ и продуктов реакции.

Запишем уравнение изотермы химической реакции:

$$-\Delta G = RT \left(\ln K_a - \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right),$$

подставим это уравнение в выражение для E :

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{RT}{zF} \ln K_a + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d}.$$

В стандартных условиях, при $a_A = a_B = a_C = a_D = 1$, $E = E^0$.

Следовательно,

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d}, \text{ где } E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a.$$

Полученные уравнения применяются для расчета ЭДС гальванического элемента E при известных активностях ионов и оценки величины K_a по значению стандартной ЭДС ($E^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0$):

$$\lg K_a = \frac{zE^0}{0,059}.$$

8.19. Типы электрохимических элементов

1. Химические элементы

1.1. Элемент Даниэля-Якоби (элемент с переносом (растворы электролитов – разные))



– через перегородку осуществляется перенос ионов Cu^{2+} , SO_4^{2-} .

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Zn}^0}}{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}^0}};$$

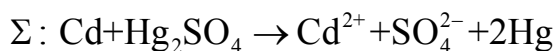
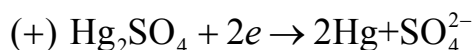
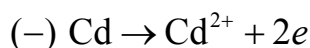
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

1.2. *Элемент Вестона* (элемент без переноса – раствор электролита общий)



12,5 % амальгама

кадмия



$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_+^0 - \varphi_-^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} =$$

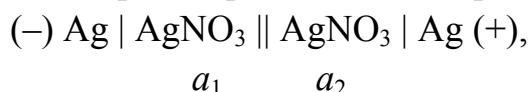
$$= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{Cd}^{2+}}) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm \text{CdSO}_4}.$$

Известно, что $a_{\pm} = a_+^{v+} \cdot a_-^{v-}$.

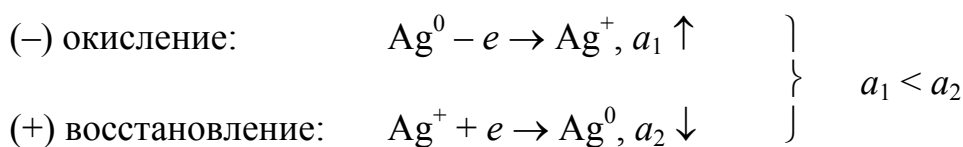
2. Концентрационные элементы

В этих гальванических элементах *источником энергии является работа выравнивания* концентраций (активностей) ионов или выравнивания давлений газа в электродах.

2.1. Два серебряных электрода с разной концентрацией электролита:



где a_1, a_2 - активности ионов Ag^+ .

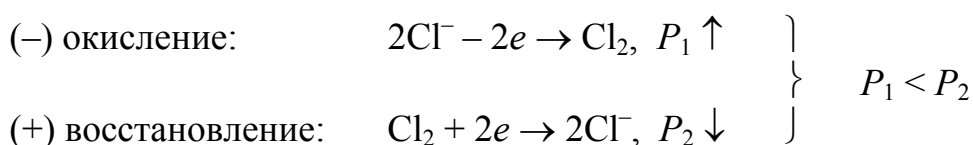


Для этого элемента стандартные электродные потенциалы равны между собой: $\varphi_+^0 = \varphi_-^0$; следовательно, $E^0 = 0$.

$$\text{ЭДС: } E = \varphi_+ - \varphi_- = \frac{RT}{F} \ln a_2 - \frac{RT}{F} \ln a_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

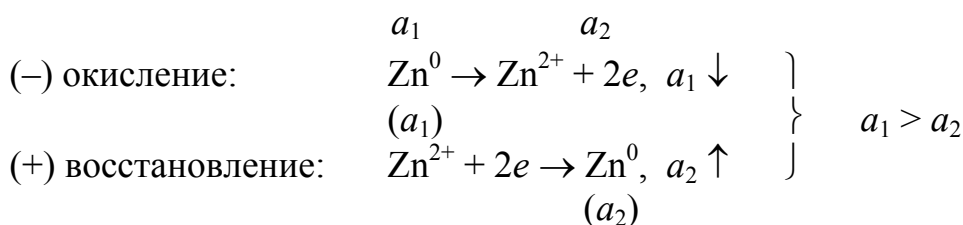
Элемент работает до тех пор, пока не произойдет выравнивание активностей ($a_1 = a_2$).

2.2. Два хлорных электрода с разными давлениями газа



$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

2.3. Два амальгамных электрода с различной концентрацией растворенного металла



$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

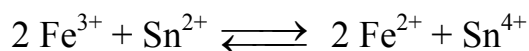
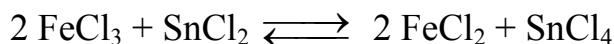
8.20. Потенциометрия

Потенциометрия – электрохимический метод анализа, основанный на зависимости ЭДС элемента от состава раствора. Он применяется для определения термодинамических характеристик реакций, K_a , pH и т.д.

1. Определение стандартных термодинамических функций

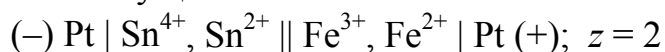
$$\Delta G^0 = -z F E^0; \Delta S^0 = z F \frac{dE}{dT}; \Delta H^0 = -z F \left(E^0 - T \frac{dE^0}{dT} \right).$$

2. Определение K_a химической реакции



$$K_a = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{2+}}}.$$

Эту реакцию можно осуществить в гальваническом элементе:



$$E^0 = \frac{RT}{2F} \ln K_a; \ln K_a = \frac{z F E^0}{RT}.$$

3. Определение pH растворов хингидронным методом:

- индикаторный электрод – хингидронный;
- электрод сравнения – каломельный.



$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{хг}} - \varphi_{\text{кал}} = \left| \varphi_{\text{хг}} = \varphi_{\text{хг}}^0 - 0,059\text{pH} \right| = \varphi_{\text{хг}}^0 - 0,059\text{pH} - \varphi_{\text{кал}}.$$

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{хг}}^0 - E - \varphi_{\text{кал}}}{0,059}.$$

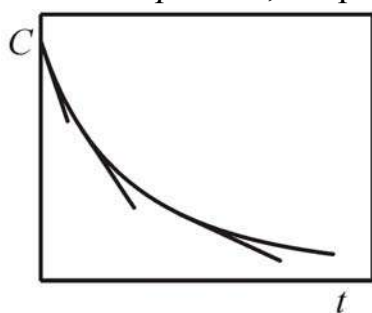
9. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика (ХК) – это учение о скоростях химических реакций; факторах, определяющих эти скорости; механизме химических реакций.

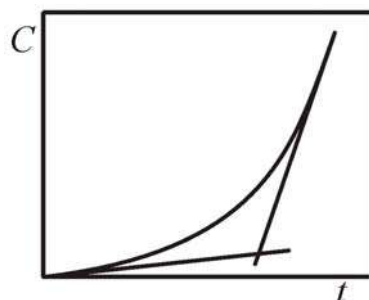
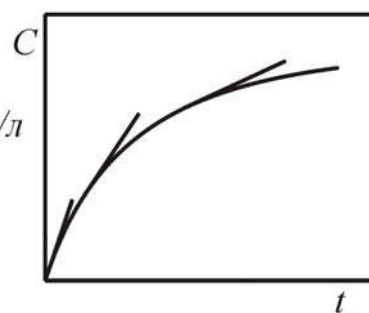
Формальная кинетика – это раздел ХК, в котором рассматривается *количественное описание хода химической реакции во времени ($T = const$)* в зависимости от концентрации реагирующих веществ. *Знание кинетических характеристик* химических процессов позволяет находить пути для их управления; находить наиболее общие методы выяснения механизма реакции.

9.1. Основные понятия ХК

1. *Исходные вещества* – химические соединения, вступающие в химическую реакцию.
2. *Продукты реакции* – химические соединения, накапливающиеся в результате химической реакции.
3. *Промежуточные вещества* – химические соединения, появляющиеся и расходуемые в ходе химической реакции.
4. *Гомогенная химическая реакция* – процесс, протекающий в одной фазе.
5. *Гетерогенная химическая реакция* – процесс, протекающий на поверхности раздела фаз.
6. *Гомогенно-гетерогенная реакция* – одна стадия гомогенная, другая – гетерогенная.
7. *Скорость химической реакции* – важнейшая количественная характеристика. *Как правило, скорость реакции во времени уменьшается:*



C – концентрация, моль/л
 t – время



Однако известны так называемые *автокаталитические* и *цепные* реакции, скорость которых с течением времени увеличивается.

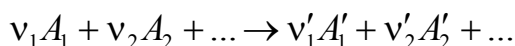
Скорость гомогенной химической реакции характеризуется количеством вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции в единицу времени в единице объема (W):

$$W = \pm \frac{dn}{dt \cdot V}.$$

Скорость гетерогенной химической реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего или образовавшегося в единицу времени на единице поверхности:

$$W = \pm \frac{dn}{dt \cdot S}.$$

Поскольку в реакции чаще участвуют несколько химических соединений, то следует рассматривать не скорость реакции вообще, а *скорость по некоторому компоненту*. Для реакции:



скоростью реакции по веществу A_1 (W_{A_1}) в момент времени t в статических условиях называется изменение количества вещества A_1 в единицу времени в единице объема:

$$W_{A_1} = -\frac{dn_{A_1}}{dt \cdot V} = -\frac{dC_{A_1}}{dt}.$$

Поскольку скорость реакции W всегда положительная величина ($W > 0$), а производная $\frac{dC_A}{dt}$ – отрицательная (т.к. C_A во времени уменьшается), в уравнении перед производной указан знак «минус».

Скорость реакции по веществу A_2 :

$$W_{A_2} = -\frac{dC_{A_2}}{dt}.$$

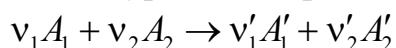
Между W_{A_1} и W_{A_2} выполняется соотношение $\frac{1}{\nu_1} W_{A_1} = \frac{1}{\nu_2} W_{A_2}$.

Скорость реакции может быть выражена по изменению концентрации продукта реакции:

$$W_{A'_1} = \frac{dC_{A'_1}}{dt}; \quad \frac{dC}{dt} > 0$$

(производная – положительная, т.к. $C_{A'_1} \uparrow$).

При заданных внешних условиях (T , P , среда, катализатор) скорость является функцией концентрации реагирующих веществ. *Основной постулат химической кинетики* (закон действующих масс, Гульдберг и Вааге) определяет, что скорость реакции, протекающей в статических условиях, пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции:



$$W = k C_1^{n_1} C_2^{n_2},$$

где k – константа скорости реакции,

n_1 – порядок реакции по веществу A_1 ;

n_2 – порядок реакции по веществу A_2 .

Сумма $n_1 + n_2$ – *порядок реакции* (общий порядок).

Порядок реакции – это математическое понятие, физического смысла не имеет. Он может принимать целые и дробные, положительные и отрицательные значения.

Если $n_1 = \nu_1$ и $n_2 = \nu_2$, то реакция *простая*.

Если $n_1 \neq \nu_1$ и $n_2 \neq \nu_2$, то реакция *сложная*.

О физическом смысле константы скорости реакции k

При $C_{A_1} = C_{A_2} = 1$, $W = k$. Следовательно, *константа скорости* реакции – это *удельная скорость* (т.е. она равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ, равной единице).

8. Элементарная реакция

Химическая реакция, протекающая в одну стадию, называется элементарной. Для элементарной реакции степенные показатели в уравнении для скорости реакции равны стехиометрическим коэффициентам.

9. Молекулярность реакции

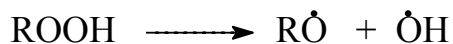
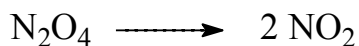
Химические реакции различаются по признаку молекулярности:

- мономолекулярные;
- бимолекулярные;
- тримолекулярные.

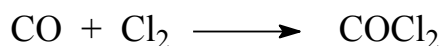
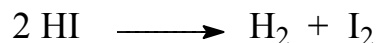
Реакции более высокой молекулярности не встречаются.

Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременным взаимодействием которых осуществляется элементарная реакция.

В мономолекулярных реакциях элементарным является распад одной молекулы:



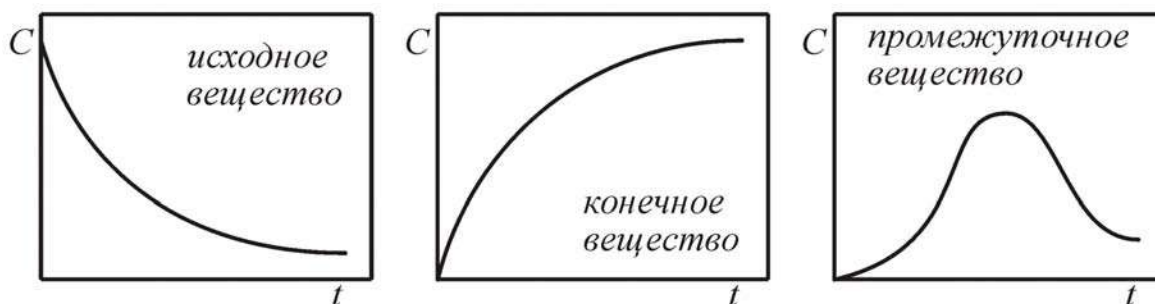
В бимолекулярных реакциях элементарный акт осуществляется при столкновении двух молекул:



10. Кинетические данные

Они могут быть представлены в табличной форме или в графическом виде:

t
C



"кинетические кривые"

11. Кинетические уравнения

Основной задачей формальной кинетики является вывод кинетического уравнения, выражающего зависимость C от t для реакции любого типа. Он включает следующую последовательность действий:

- 1) Записывается основной постулат химической кинетики (ЗДМ)

$$W = k C_1^{n_1} C_2^{n_2} .$$

- 2) Записывается выражение для скорости реакции по определению

$$W = -\frac{dC}{dt} .$$

3) Скорости приравняются, в результате получается кинетическое уравнение в дифференциальной форме:

$$-\frac{dC}{dt} = k C_1^{n_1} C_2^{n_2}.$$

4) Решается дифференциальное уравнение.

Для этого проводится разделение переменных и интегрирование.

12. Прямая и обратная кинетические задачи

Решение *прямой* кинетической задачи заключается в поиске теоретического выражения зависимости концентрации вещества от времени при известных значениях констант отдельных стадий.

При решении *обратной* кинетической задачи проводят обработку экспериментальной кинетической кривой в соответствующих координатах и определяют константу скорости реакции.

9.2. Кинетика реакций простых типов

9.2.1. Кинетика реакции нулевого порядка

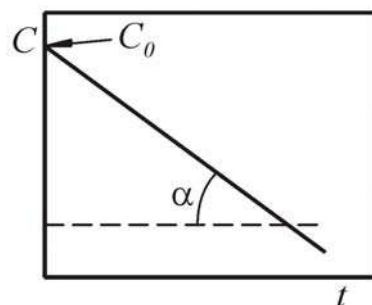
$$1) \quad W = k C^0 = k; \quad 2) \quad W = -\frac{dC}{dt};$$

$$3) \quad k = -\frac{dC}{dt}; \quad 4) \quad -dC = k dt;$$

$$5) \quad -\int_{C_0}^C dC = k \int_0^t dt,$$

$$-(C - C_0) = kt,$$

$$C = C_0 - kt.$$



Для реакций нулевого порядка характерна линейная зависимость C от t (установлено опытным путем):

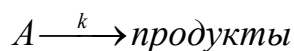
$$\operatorname{tg} \alpha = k.$$

Размерность k :

$$W = k, \text{ поэтому } \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}, \text{ т.е. } [\text{концентрация} \cdot \text{время}^{-1}].$$

Эта зависимость находит теоретическое обоснование ($C = C_0 - kt$).

9.2.2. Кинетика реакции первого порядка



$$1) \quad W = kC; \quad 2) \quad W = -\frac{dC}{dt};$$

$$3) \quad kC = -\frac{dC}{dt}; \quad 4) \quad k dt = -\frac{dC}{C};$$

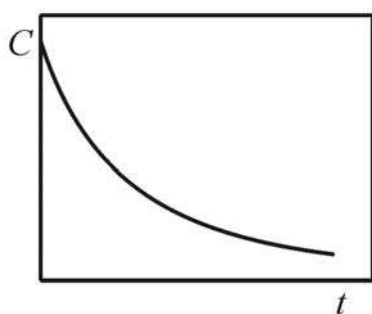
$$5) \quad \int_0^t k dt = -\int_{C_0}^C \frac{dC}{C},$$

$$kt = \ln C_0 - \ln C, \quad kt = \ln \frac{C_0}{C} - \text{интегральные уравнения реакции первого по-}$$

рядка.

Уравнения, связывающие концентрацию и время ($C = f(t)$):

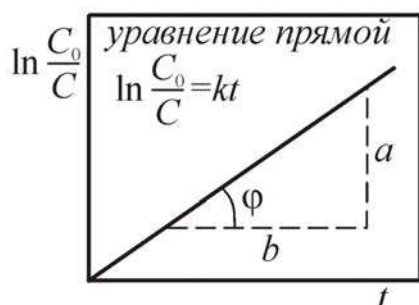
$\ln C = \ln C_0 - kt$ и после потенцирования: $C = C_0 e^{-kt}$. Следовательно, характер изменения концентрации во времени для реакции первого порядка – экспоненциальный.



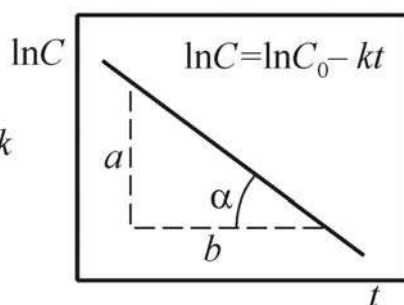
Криволинейная зависимость трансформируется в линейную в соответствии со следующими уравнениями:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad \text{и} \quad \ln C = \ln C_0 - kt,$$

в координатах $\ln \frac{C_0}{C} - t$ и $\ln C - t$:



$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{a}{b} = k$$



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{b} = k$$

полулогарифмические анаморфозы кинетической кривой

Размерность k реакции первого порядка: $W = k \cdot C$

$$W \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right], \quad C \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right], \quad \text{следовательно, } k \left[\text{с}^{-1} \right], \quad \text{т.е. } [\text{время}^{-1}].$$

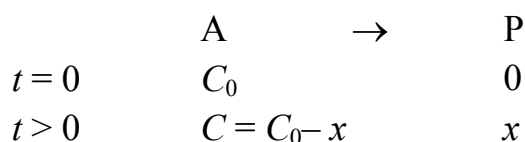
Определение k расчетным методом можно осуществить по следующему уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}.$$

Размерность k [время⁻¹].

Часто кинетику процесса изучают не по расходу исходного вещества, а по накоплению продукта реакции. Введем переменную x , которая характеризует глубину протекания химической реакции (или количество прореагировавшего вещества равно количеству образующегося продукта).

Для реакции простого типа:



где x – количество образующегося продукта.

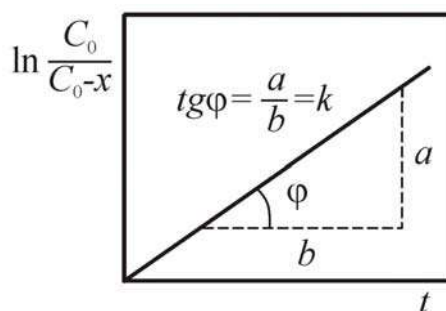
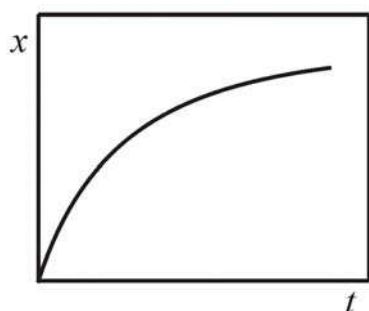
$$W = \frac{dx}{dt}; \quad W = k \cdot C = k(C_0 - x).$$

Необходимые кинетические уравнения находят по аналогии формул. Известно, что $\ln \frac{C_0}{C} = kt$ и $C = C_0 e^{-kt}$, следовательно,

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - x} = kt, \quad \text{а} \quad C_0 - x = C_0 e^{-kt} \quad \text{и} \quad x = C_0 (1 - e^{-kt}).$$

Эксперимент:

t
x



Время полупревращения исходного вещества

Это время, в течение которого исходное вещество израсходуется *наполовину* ($t_{1/2}$). Найдем уравнение, связывающее $t_{1/2}$ и k :

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt; \quad C = \frac{C_0}{2} \text{ при } t = t_{1/2}.$$

После подстановки получим

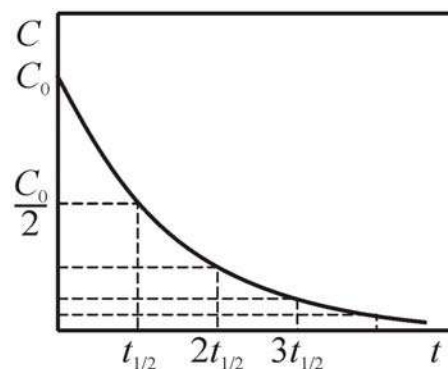
$$\ln \frac{C_0}{C_0/2} = kt_{1/2}; \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{k}.$$

Из уравнения следует, что период полупревращения не зависит от концентрации исходного вещества для реакции первого порядка.

Период полупревращения является важной кинетической характеристикой реакции. По величине $n \cdot t_{1/2}$ можно судить о *глубине процесса*.

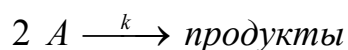
Из рисунка следует:

Время реакции	Количество продукта
$t_{1/2}$	$x = 0,5 C_0$
$2 t_{1/2}$	$x = 0,75 C_0$
$3 t_{1/2}$	$x \cong 0,87 C_0$
$4 t_{1/2}$	$x \cong 0,93 C_0$



Следовательно, по уравнению $t_{1/2} = \frac{0,69}{k}$, зная величину k , находят $t_{1/2}$, а затем оценивают время, необходимое для проведения реакции на требуемую глубину.

9.2.3. Кинетика реакции второго порядка



$$W = k \cdot C^2; \quad W = -\frac{dC}{dt}; \quad k \cdot C^2 = -\frac{dC}{dt}; \quad kdt = -\frac{dC}{C^2}.$$

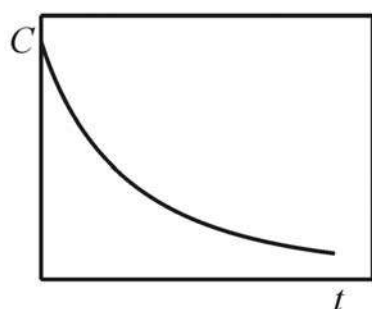
Интегрируем в пределах от 0 до t и C_0 до C :

$$\int_0^t kdt = -\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2}; \quad kt = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}.$$

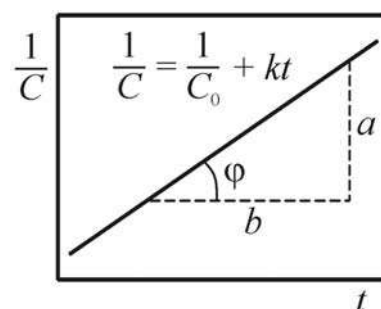
Следовательно, уравнение, характеризующее связь концентрации со временем для реакции второго порядка, имеет вид

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$$

– интегральное уравнение для реакции II порядка.



Эта зависимость трансформируется в линейную в координатах $\frac{1}{C} - t$.



Из линейной зависимости находят величину k ($k = \operatorname{tg} \varphi$).

Величину k также определяют по формуле

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} \quad \left| \quad kt = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}, \quad kt = \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} \right|.$$

Размерность k реакции второго порядка

Выразим величину k из кинетического уравнения $k = \frac{W}{C^2}$. При $W \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$

$$C \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right], \text{ получим } k \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right].$$

Размерность k легко установить, исходя из уравнения

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} \quad [\text{время}^{-1} \text{концентрация}^{-1}].$$

Период полупревращения реакции второго порядка:

$$kt = \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}.$$

При $t = t_{1/2}$, $C = \frac{C_0}{2} = 0,5C_0$. После подстановки, получим

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{C_0 - 0,5C_0}{C_0 \cdot 0,5C_0} = \frac{1}{k \cdot C_0}.$$

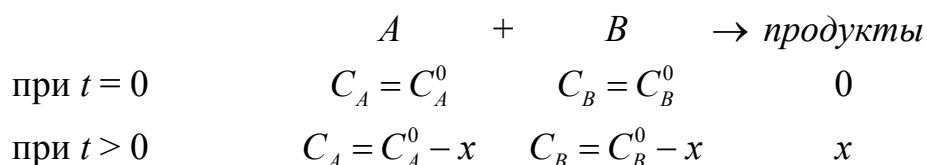
Для реакции второго порядка величина $t_{1/2}$ обратно пропорциональна начальной концентрации исходного вещества.

9.2.4. Кинетика реакции второго порядка с различными реагентами



$$W = k \cdot C_A \cdot C_B, \quad W = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt}, \quad -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B.$$

В этом уравнении – 3 переменных: C_A , C_B и t , а нужно – 2. Для исключения одной переменной необходимо выразить C_A и C_B через количества прореагировавших молей A и B . Введем новую переменную x – количество прореагировавшего вещества. Рассмотрим схему реакции:



Тогда выражение для скорости реакции примет вид

$$\frac{dx}{dt} = k(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)$$

– дифференциальное уравнение кинетики реакции второго порядка.

Необходимо привести это уравнение к виду, удобному для интегрирования:

$$kdt = \frac{dx}{(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)}.$$

Это преобразование осуществляется с использованием метода неопределенных коэффициентов:

$$\frac{1}{(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)} = \frac{A}{C_A^0 - x} + \frac{B}{C_B^0 - x},$$

где A и B – неопределенные коэффициенты.

Приведем правую часть к общему знаменателю:

$$\frac{1}{(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)} = \frac{A(C_B^0 - x) + B(C_A^0 - x)}{(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)}.$$

Из этого равенства следует, что

$$1 = A(C_B^0 - x) + B(C_A^0 - x).$$

Неизвестными в этом уравнении являются коэффициенты A и B . Для их нахождения воспользуемся следующими рассуждениями. Запишем левую часть, равную 1, в виде $0 \cdot x + 1 \cdot x^0$ и раскроем скобки в правой части уравнения. Тогда

$$1 \cdot x^0 + 0 \cdot x = AC_B^0 - Ax + BC_A^0 - Bx = (AC_B^0 + BC_A^0)x^0 - (A + B)x.$$

Из уравнения следует, что коэффициенты перед x^0 и x должны быть равны. Тогда

$$\begin{aligned} AC_B^0 + BC_A^0 &= 1 & -BC_B^0 + BC_A^0 &= 1 \\ A + B &= 0 & A &= -B. \end{aligned}$$

Таким образом, находим значение коэффициентов A и B :

$$B = \frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \quad \text{и} \quad A = -\frac{1}{C_A^0 - C_B^0}.$$

Отсюда следует:

$$\frac{1}{(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)} = \frac{A}{C_A^0 - x} + \frac{B}{C_B^0 - x} = \frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \left(\frac{1}{C_B^0 - x} - \frac{1}{C_A^0 - x} \right).$$

Интегрируем уравнение:

$$\begin{aligned} kdt &= \frac{dx}{C_A^0 - C_B^0} \left(\frac{1}{C_B^0 - x} - \frac{1}{C_A^0 - x} \right) \\ k \int dt &= \frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \left(\int \frac{dx}{C_B^0 - x} - \int \frac{dx}{C_A^0 - x} \right) = \\ &= \left| \int \frac{dx}{C - x} = \ln(C - x) \right| = \frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \left[\ln(C_A^0 - x) - \ln(C_B^0 - x) \right] + B. \end{aligned}$$

B – постоянная интегрирования, ее значение определяется из начальных условий:

$$\text{при } t = 0, x = 0, B = \frac{1}{C_A^0 - C_B^0} (\ln C_B^0 - \ln C_A^0).$$

Следовательно, кинетическое уравнение реакции второго порядка с разными реагентами примет следующий вид:

$$\begin{aligned} kt &= \frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \ln \frac{C_A^0 - x}{C_B^0 - x} + \frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \ln \frac{C_B^0}{C_A^0}, \\ kt &= \frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \ln \frac{C_B^0 (C_A^0 - x)}{C_A^0 (C_B^0 - x)}. \end{aligned}$$

Определение k с помощью этого уравнения

1. Графически из зависимости

$$\ln \frac{C_B^0 (C_A^0 - x)}{C_A^0 (C_B^0 - x)} - \text{время}.$$

2. Расчетом по формуле

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \ln \frac{C_B^0 (C_A^0 - x)}{C_A^0 (C_B^0 - x)}.$$

9.3. Способы определения порядка реакции

Известны *дифференциальный* и *интегральный* методы определения порядка реакции.

9.3.1. Дифференциальный метод

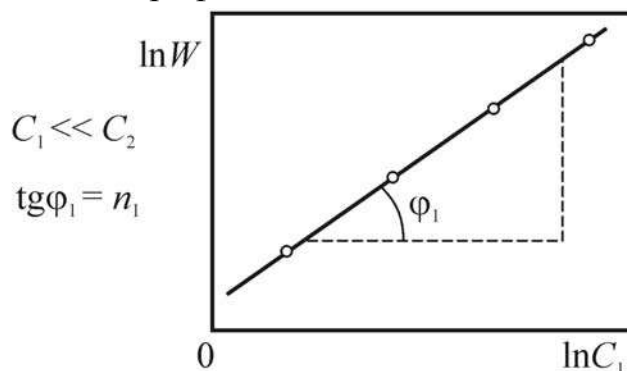
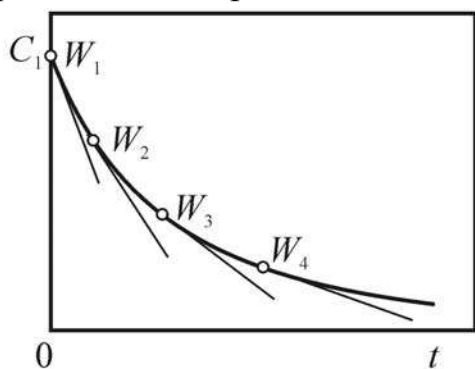
Дифференциальный метод основан на применении дифференциального уравнения кинетики реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \xrightarrow{k} \text{продукты}$.

$$W = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2}, \quad n = n_1 + n_2.$$

Определение порядка реакции по первому компоненту проводят при условии большого избытка второго компонента ($C_2 \gg C_1$). В этих условиях можно считать, что изменяется лишь концентрация первого компонента, а концентрация второго компонента сохраняется практически постоянной (это так называемый метод избыточных концентраций). В этих условиях уравнение $W = k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2}$ приводится к виду $W = k' \cdot C_1^{n_1}$, где $k' = k \cdot C_2^{n_2}$. После логарифмирования уравнение для скорости реакции принимает следующий вид:

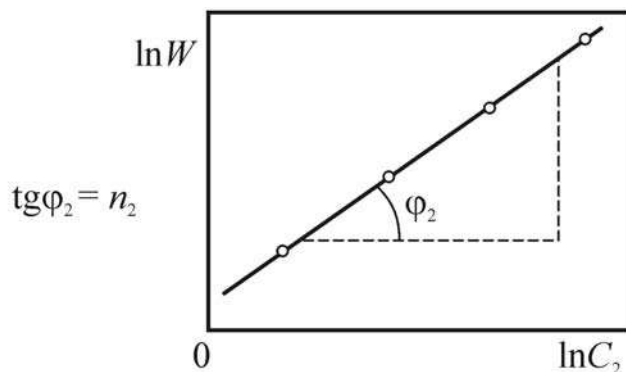
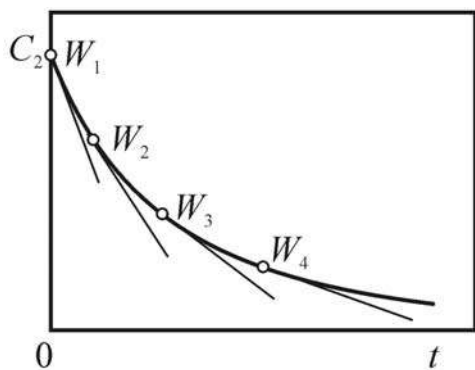
$$\ln W = \ln k' + n_1 \ln C_1.$$

Проводится опыт и строится кинетическая кривая, и в различных точках определяется скорость, затем исследуется логарифмическая зависимость:



Определение порядка реакции по второму компоненту проводят при условии $C_1 \gg C_2$. При этом $W = k'' \cdot C_2^{n_2}$, где $k'' = k \cdot C_1^{n_1}$.

$$\ln W = \ln k'' + n_2 \ln C_2.$$



Общий порядок реакции: $n = n_1 + n_2$.

Достоинство метода – простота, возможность определения дробных значений порядка реакции.

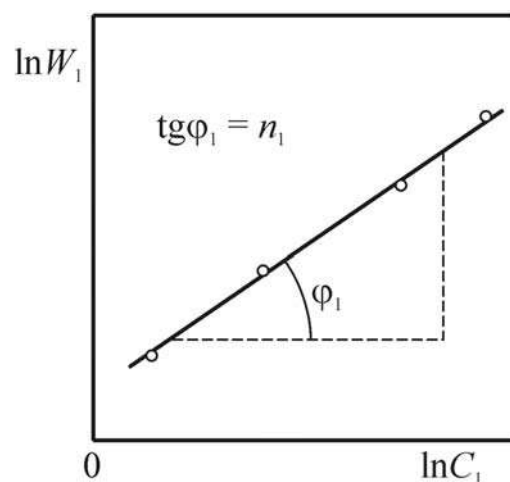
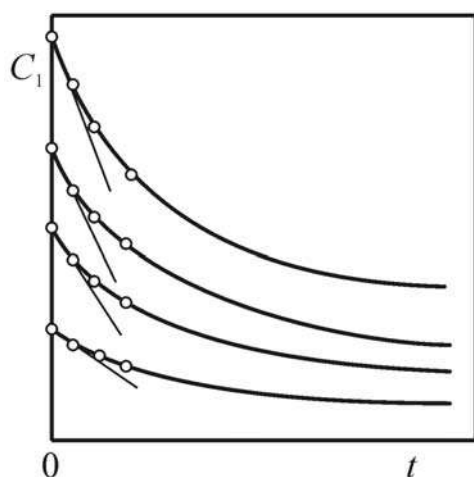
Недостаток – большая погрешность в определении значений W в разных точках кинетической кривой.

Более надежные результаты получаются при исследовании зависимости начальной скорости реакции от концентрации реагента в рамках известного уравнения

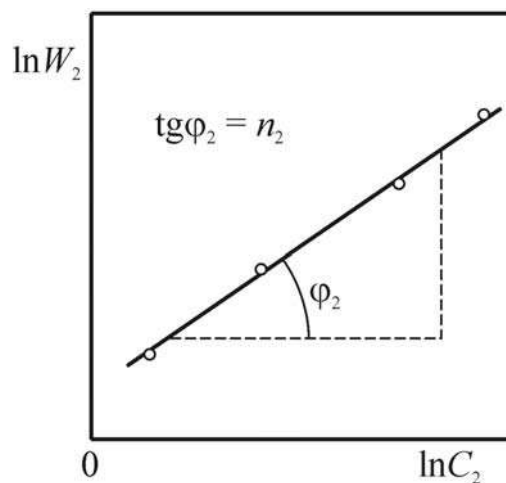
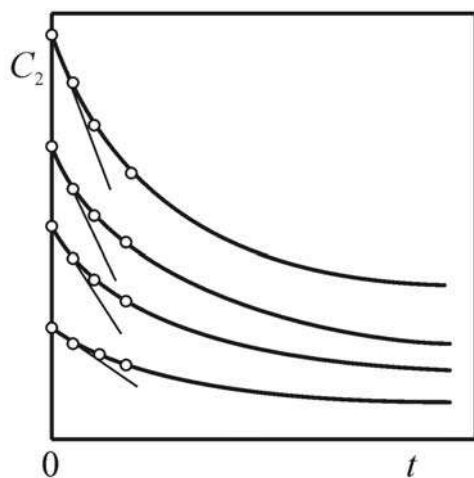
$$\ln W = \ln k + n \ln C.$$

В этом случае также используется метод избыточных концентраций:

a) $C_2 \gg C_1$, $\ln W_1 = \ln k' + n_1 \ln C_1$



$$\text{б) } C_1 \gg C_2, \ln W_2 = \ln k'' + n_2 \ln C_2$$



9.3.2. Интегральный метод

Интегральный метод базируется на использовании интегральных уравнений, характеризующих кинетику реакции первого, второго, третьего порядков. Существует несколько интегральных методов:

1. Метод подстановки

По опытным данным рассчитываются константы скорости реакции по уравнениям:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad \text{— для реакции первого порядка;}$$

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad \text{— для реакции второго порядка;}$$

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) \quad \text{— для реакции третьего порядка.}$$

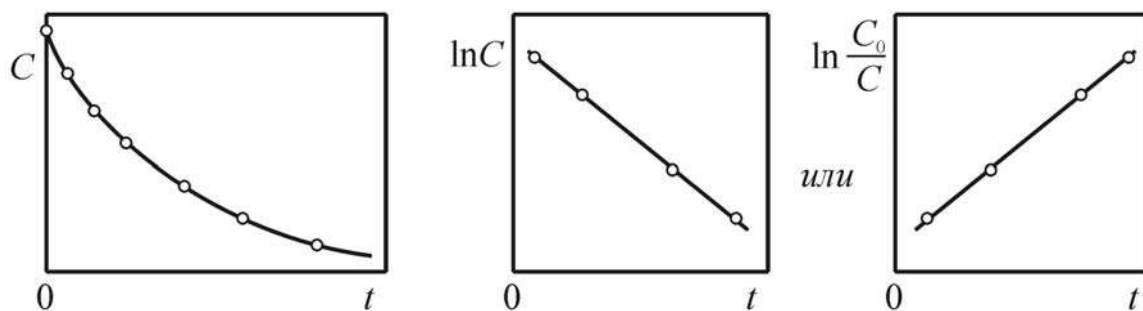
Можно считать, что уравнение характеризует процесс, если полученные значения k колеблются около какой-то средней величины в пределах ошибки измерения.

2. Графический метод

По опытным данным ($C - t$) строят графики в координатах:

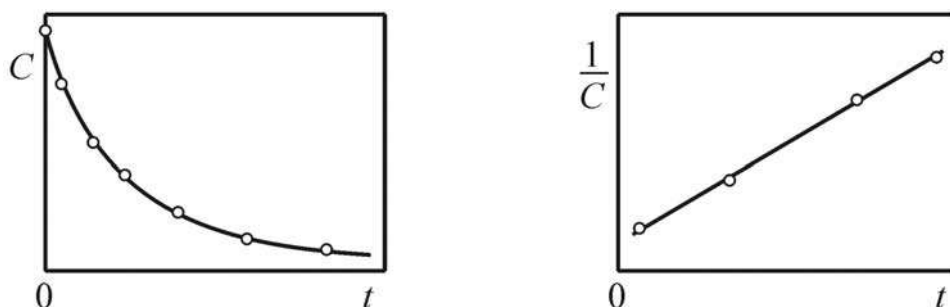
— уравнения реакции первого порядка:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad \text{или} \quad \ln \frac{C_0}{C} = kt$$



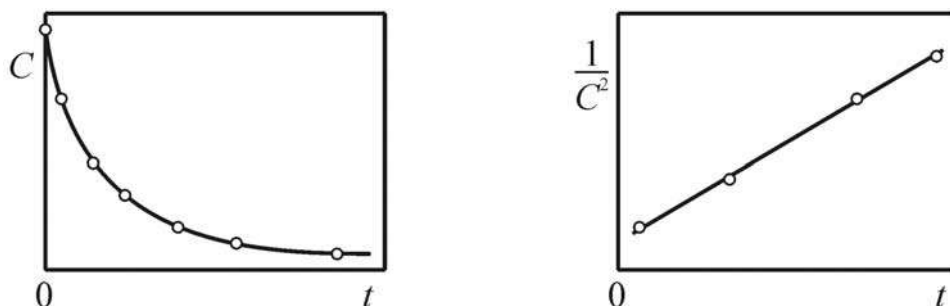
– уравнения реакции второго порядка:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$$



– уравнения реакции третьего порядка:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2kt$$



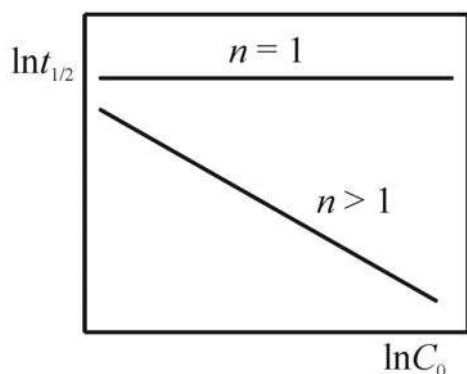
В зависимости от порядка данной реакции по веществу график зависимости, построенный по экспериментальным данным в координатах соответствующих интегральных уравнений, будет выражаться прямой линией.

3. Метод определения порядка реакции по времени полупревращения

Ранее было установлено, что зависимость $t_{1/2}$ от C_0 выражается уравнением

$t_{1/2} = \frac{\text{const}}{C_0^{n-1}}$. После логарифмирования этого уравнения, получим

$$\ln t_{1/2} = \ln \text{const} - (n-1) \ln C_0.$$



Проводя опыты с различной начальной концентрацией реагирующих веществ (C_0) и найдя значения $t_{1/2}$, по тангенсу угла наклона прямой, определяют значение $(n - 1)$ и, следовательно, n .

При $n = 1$ зависимость представляет прямую, параллельную оси абсцисс.

Значение n можно определить также по результатам двух измерений $t_{1/2}$ при двух значениях C_0 .

Тогда

$$t'_{1/2} = \frac{const}{C_0^{n-1}}; t''_{1/2} = \frac{const}{C_0^{n-1}}; \frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \left(\frac{C''_0}{C'_0}\right)^{n-1} \text{ и } \ln\left(\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}}\right) = (n-1)\ln\left(\frac{C''_0}{C'_0}\right).$$

Следовательно,

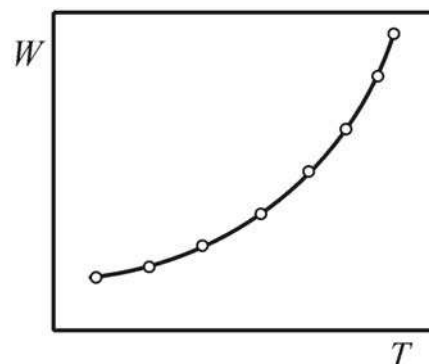
$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}}\right)}{\ln\left(\frac{C''_0}{C'_0}\right)}.$$

9.4. Зависимость скорости и константы скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса

Опытным путем было установлено, что зависимость $W = f(T)$ носит экспоненциальный характер.

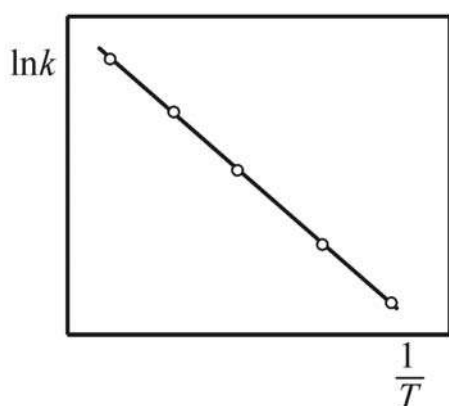
Существует эмпирическое правило Вант-Гоффа, согласно которому увеличение температуры на 10°C вызывает рост значения скорости (константы скорости) реакции от двух до четырех раз:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \dots 4.$$



Анализ многочисленных экспериментальных

результатов, выполненный Аррениусом, показал, что зависимость $\ln k - \frac{1}{T}$ имеет линейный характер.



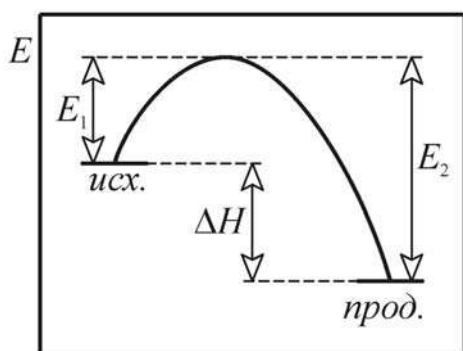
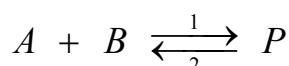
Эмпирическое уравнение Аррениуса, характеризующее эту зависимость, имеет вид

$$\ln k = B - \frac{A}{T},$$

где A и B – эмпирические константы.

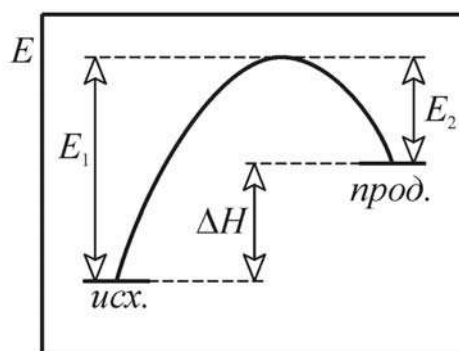
Было установлено, что константа A сильно зависит от природы реакции, а для B это нехарактерно.

Для объяснения этого уравнения Аррениус использовал *понятие об энергии активации* (E , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$). E – это минимальная дополнительная энергия, которую надо сообщить реагирующим веществам, чтобы произошла химическая реакция.



ход реакции

$$\Delta H = E_1 - E_2 < 0; \quad \Delta H < 0 \text{ (экзо)}$$



ход реакции

$$\Delta H = E_1 - E_2 > 0; \quad \Delta H > 0 \text{ (эндо)}$$

Уравнение Аррениуса выполняется и для *сложных реакций*. В этих случаях E не имеет простого физического смысла и является функцией энергии активации отдельных стадий. Поэтому в этих случаях E – эффективная (эмпирическая) энергия активации.

9.4.1. Вывод уравнения Аррениуса

Уравнение Аррениуса может быть получено из уравнения *изобары* химической реакции:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Поскольку $K_p = \frac{k_1}{k_2}$ и $\ln K_p = \ln k_1 - \ln k_2$, а $\Delta H = E_1 - E_2$, то получаем:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{E_1}{RT^2} = \frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{E_2}{RT^2} = D.$$

Аррениус допустил, что $D = 0$, дальнейшие опытные проверки подтвердили это предположение. Поэтому уравнение можно записать следующим образом:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

– это уравнение Аррениуса в дифференциальной форме.

9.4.2. Расчет энергии активации реакции

Аррениус показал, что зависимость константы скорости реакции от температуры выражается дифференциальным уравнением

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}.$$

Приняв положение о независимости E_A от T и проинтегрировав это выражение, можно получить интегральное уравнение Аррениуса:

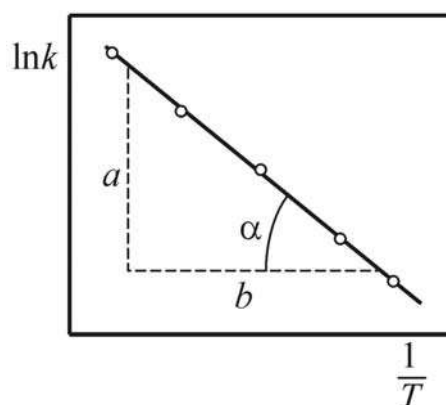
$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Для оценки величины E_A достаточно знать константы k_1 и k_2 при двух значениях температуры T_1 и T_2 . Однако такое определение E_A , как правило, не обеспечивает достаточной точности и рекомендуется определение энергии активации проводить не менее, чем по четырем значениям константы скорости при четырех различных температурах с применением интегрального уравнения Аррениуса следующего вида:

$$\ln k = \frac{E_A}{R} \cdot \left(-\frac{1}{T} \right) + \ln C,$$

где C – постоянная интегрирования.

Зависимость константы скорости от температуры в координатах $\ln k - \frac{1}{T}$ графически изображается в виде прямой линии.



Энергия активации определяется графически из тангенса угла α по формуле

$$E_A = R \cdot \operatorname{tg} \alpha \left(\operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{b} \right).$$

После потенцирования уравнения

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln C$$

получают уравнение Аррениуса в экспоненциальной форме:

$$k = C \cdot e^{\frac{E_A}{RT}},$$

где величина $C = k_0$ называется предэкспоненциальным множителем.

Значение предэкспоненциального множителя находят по формуле

$$\ln k_0 = \ln k + \frac{E_A}{RT}.$$

Для этого используют найденное значение E_A и величину k для заданной температуры T .

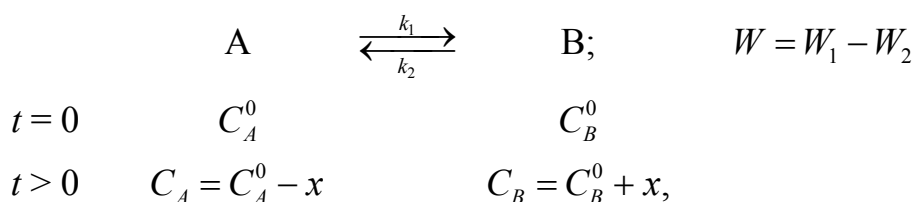
Величины k и k_0 имеют одинаковую размерность $\left(k = k_0 \cdot e^{\frac{E_A}{RT}} \right)$.

9.5. Кинетика сложных реакций

Обратимые и параллельные реакции

Обратимые и параллельные реакции относят к сложным реакциям, состоящим из нескольких реакций. Суммарное кинетическое уравнение таких реакций обычно содержит несколько констант скоростей. Такое уравнение находят, пользуясь *принципом независимого протекания химических реакций* – одним из основных постулатов химической кинетики: если протекает одновременно несколько реакций, то каждая из них независима от остальных, т.е. обладает своей независимой скоростью и независимым изменением концентраций. Конечное изменение концентрации данного вещества и скорость сложной реакции являются результатом всех этих независимых изменений.

Обратимые реакции. Обратимыми называются реакции, которые протекают одновременно в двух противоположных направлениях. Наиболее простой тип обратимых реакций – это обратимые реакции первого порядка:



где x – концентрация прореагировавшего исходного вещества А и образовавшегося продукта В к моменту времени t .

Выражение для скорости обратимой реакции имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B = k_1 (C_A^0 - x) - k_2 (C_B^0 + x) = k_1 C_A^0 - k_2 C_B^0 - (k_1 + k_2)x;$$

$$\frac{1}{k_1 + k_2} \cdot \frac{dx}{dt} = L - x,$$

где $L = \frac{k_1 C_A^0 - k_2 C_B^0}{k_1 + k_2}$.

После разделения переменных и интегрирования в пределах от 0 до t и от 0 до x получают интегральное уравнение:

$$\ln \frac{L}{L - x} = (k_1 + k_2)t.$$

Величина L характеризует концентрацию прореагировавшего вещества к моменту установившегося равновесия (x_p):

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(L - x).$$

При достижении равновесия

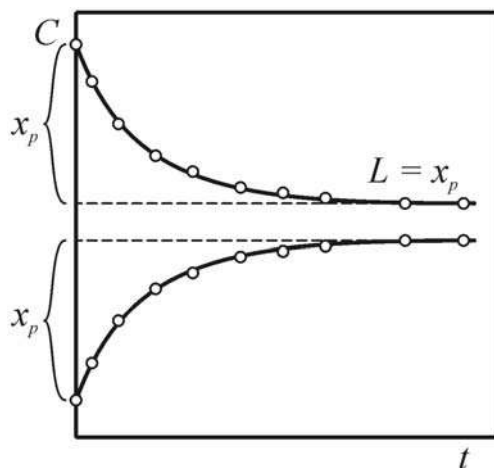
$$\frac{dx}{dt} = 0, \quad x = x_p \quad \text{и} \quad (k_1 + k_2)(L - x_p) = 0.$$

Следовательно, $L = x_p$.

Расчет постоянной L проводят, используя соотношение

$$L = \frac{k_1 C_A^0 - k_2 C_B^0}{k_1 + k_2} = \frac{K C_A^0 - C_B^0}{K + 1},$$

где $K = \frac{k_1}{k_2}$ – константа химического равновесия.



Раздельное определение значений констант скоростей прямой k_1 и обратной k_2 реакций осуществляют, используя значение отношения констант $\frac{k_1}{k_2} = K$ и их суммы $k_1 + k_2 = H$, по следующим формулам:

$$k_1 = \frac{KH}{K+1}, \quad k_2 = \frac{H}{K+1}.$$

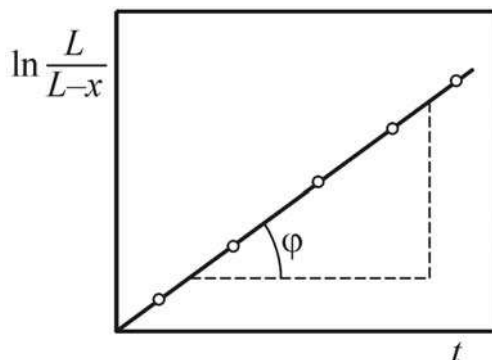
Величину H находят графически при исследовании зависимости: $\ln \frac{L}{L-x}$ – время:

$$\ln \frac{L}{L-x} = (k_1 + k_2)t,$$

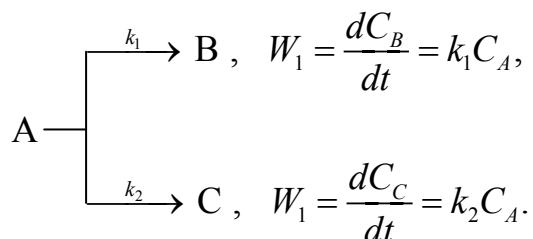
$$\operatorname{tg} \varphi = k_1 + k_2 = H.$$

Величину K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{C_B^0 + x_p}{C_A^0 - x_p}.$$



Параллельные реакции. При параллельных реакциях одно и то же вещество участвует в нескольких реакциях, давая различные продукты:



В начальный момент в системе присутствует только вещество А с концентрацией C_A^0 ; к моменту времени t прореагирует x молей вещества А и концентрация становится равной $C_A^0 - x$. Обе реакции протекают независимо, а общее изменение концентрации составляется из суммы независимых изменений:

$$W = W_1 + W_2 = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A = (k_1 + k_2) (C_A^0 - x).$$

Следовательно,

$$W = \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) (C_A^0 - x).$$

При интегрировании этого выражения получают уравнение кинетики первого порядка:

$$\ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x} = (k_1 + k_2)t,$$

где $x = C_B + C_C$.

Исследуют изменение концентрации продуктов реакции во времени $C_B = f(t)$; $C_C = f(t)$ и логарифмическую зависимость $\ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x} - t$, проводят

определение отношения констант скоростей $\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$ и

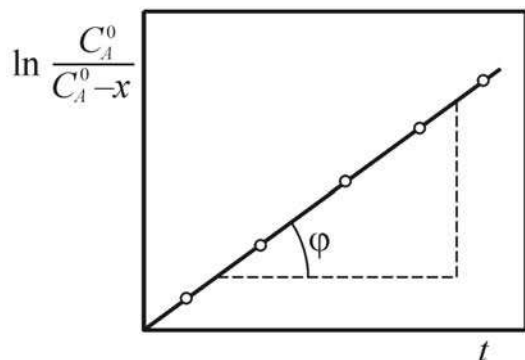
их суммы $(k_1 + k_2)$ (см. рис.).

Из схемы реакции следует, что

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1}{k_2}.$$

После интегрирования этого соотношения получают $\frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2} = N$. Следо-

вательно, на протяжении всего хода реакции отношение концентрации продуктов остается постоянным и равным отношению констант скоростей.



Из логарифмической зависимости, выражаемой уравнением

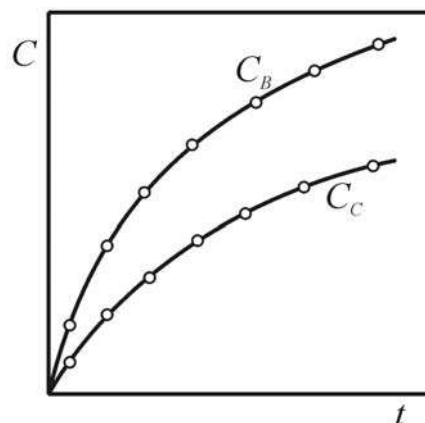
$$\ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x} = (k_1 + k_2)t,$$

проводят определение суммы констант скоростей $k_1 + k_2$: $\operatorname{tg} \varphi = k_1 + k_2 = M$.

Раздельное определение значений констант скоростей k_1 и k_2 осуществляют, используя следующие соотношения:

$$k_1 = \frac{MN}{N+1}, \quad k_2 = \frac{M}{N+1}.$$

Последовательные реакции. В таких реакциях образование конечного продукта и исходных веществ происходит не непосредственно, а через один или несколько более или менее неустойчивых промежуточных соединений. В про-



стейшем случае для двух последовательных односторонних реакций первого порядка



Дифференциальные и соответствующие интегральные кинетические уравнения для исходных веществ и промежуточных соединений выражаются следующим образом:

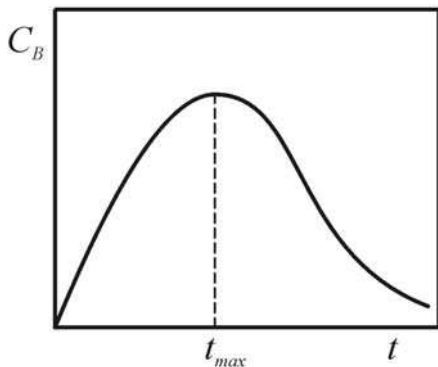
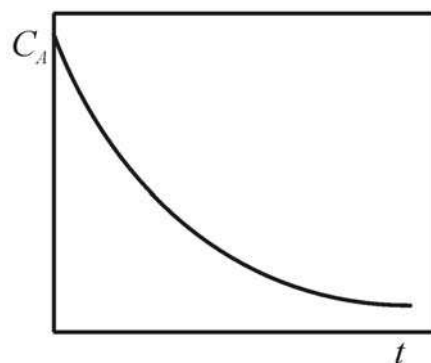
– для исходного вещества А:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A; \quad C_A = C_A^0 \cdot e^{-k_1 t}.$$

Вид уравнения для C_A свидетельствует об экспоненциальном характере зависимости C_A – время;

– для промежуточного соединения В:

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A^0 \cdot e^{-k_1 t} - k_2 C_B; \quad C_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_A^0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$



Следовательно, кинетическая кривая для промежуточного вещества В имеет экстремальный характер.

Параметр t_{max} – постоянная для данной реакции, не зависит от концентрации промежуточного вещества В, а определяется соотношением констант скорости реакции k_1 и k_2 :

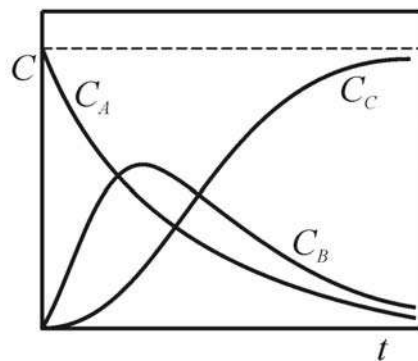
$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}.$$

Выражение, характеризующее изменение концентрации конечного продукта С во времени, находится из уравнения материального баланса:

$$C_C = C_A^0 - C_A - C_B = C_A^0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right).$$

Из анализа полученного уравнения следует, что кинетика накопления конечного продукта С имеет S-образную форму с двумя точками перегиба:

Причем время, соответствующее первой точке перегиба, практически совпадает с моментом достижения максимальной концентрации промежуточ-



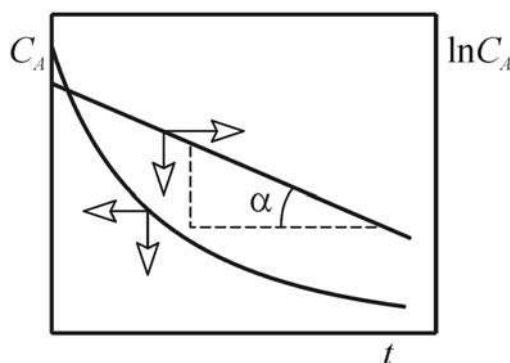
ного вещества В (t_{max}). S-образная форма кинетики накопления продукта С означает, что процесс происходит с ускорением. Сначала концентрация увеличивается медленно, затем все быстрее и после первой точки перегиба достигает максимума, а после второй точки перегиба наблюдается замедление процесса. Начальный период разгона реакции называется индукционным периодом ($t_{инд.}$).

Определение констант скорости отдельных стадий проводят графическим методом:

Определение k_1 :

$$\ln C_A = \ln C_A^0 - k_1 t,$$

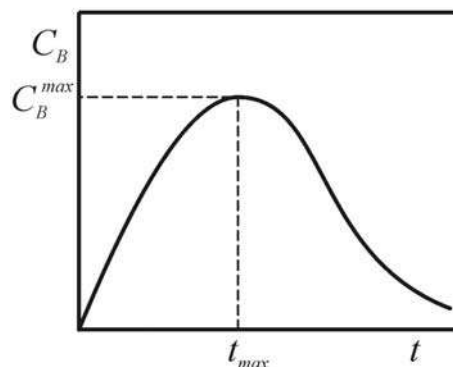
$$\operatorname{tg} \alpha = k_1.$$



Определение k_2 :

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B; \quad dC_C = k_2 C_B dt,$$

$$C_C = k_2 \int_0^t C_B dt, \quad k_2 = \frac{C_C}{\int_0^t C_B dt}.$$



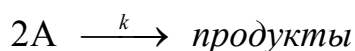
Знаменатель этого выражения находится путем графического интегрирования.

9.6. Теории химической кинетики

9.6.1. Теория активных соударений

Наиболее распространенными среди элементарных реакций являются бимолекулярные реакции. Широкое распространение при их рассмотрении получила теория активных соударений, на основе которой оказалось возможным рассчитать величину константы скорости для некоторых простых реакций.

Согласно теории соударений, скорость бимолекулярной реакции



равна удвоенному числу активных соударений реагирующих частиц (обладающих достаточной энергией для преодоления потенциального барьера реакции) за единицу времени в единице объема и должным образом ориентированных относительно друг друга. По закону Больцмана число активных столкновений (Z_a) выражается следующим уравнением:

$$Z_a = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где Z – общее число столкновений.

Согласно молекулярно-кинетической теории, количество столкновений n молекул за единицу времени в единице объема определяется выражением

$$Z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi D^2 U n^2,$$

где πD^2 – сечение соударения реагирующих молекул;

D – эффективный диаметр молекул;

U – средняя относительная скорость движения молекул $\left(U = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m^*}} \right)$;

m^* – приведенная масса $\left(m^* = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \right)$;

k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$).

Из приведенного уравнения следует, что число столкновений пропорционально произведению числа молекул в единице объема ($Z \sim n^2$). После преобразования рассматриваемого уравнения оно принимает следующий вид:

$$Z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi D^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m^*}} \cdot n^2 = 2D^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m^*}} \cdot n^2.$$

В результате каждого активного столкновения расходуется две молекулы, поэтому скорость реакции равна удвоенному количеству активных столкновений за единицу времени в единице объема:

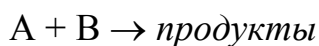
$$W = 2Z_a = 2Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = 4D^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m^*}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot n^2 = k \cdot n^2,$$

где $k = 4D^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m^*}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ – коэффициент, имеющий смысл константы скорости k .

Следовательно, выражение для константы скорости реакции k можно записать следующим образом:

$$k = \frac{W}{n^2} = 2 \frac{Z}{n^2} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Сопоставление полученного выражения с уравнением Аррениуса ($k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$) позволяет установить физический смысл предэкспоненциального множителя, согласно которому величина $k_0 = 2 \frac{Z}{n^2}$ пропорциональна общему количеству столкновений всех молекул в единице объема за единицу времени. В случае единичной концентрации ($n = 1$), величина k_0 отличается от Z коэффициентом 2. Однако для реакции типа



этот коэффициент равен 1. Поэтому уравнение для константы скорости реакции можно записать в виде $k = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$.

Пользуясь формулой теории активных соударений, удалось рассчитать численные значения константы скорости реакции лишь в простейших случаях (например, для $2 \text{ HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$).

При взаимодействии более сложных молекул и для реакций в растворах наблюдается значительное расхождение между теорией и опытом.

Реакция	E , ккал/моль	$\lg A_{\text{эксн}}$	P
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2 \text{ HI}$	39,0	14,1	~ 1
$2 \text{ HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	44,0	13,9	$\sim 0,3$
$2 \text{ NOCl} = 2 \text{ NO} + \text{Cl}_2$	24,5	13,0	$\sim 0,04$
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	10,4	11,3	$\sim 7,5 \cdot 10^{-4}$

Поэтому для приведения данных в соответствие в уравнение для константы скорости введен множитель P , учитывающий отклонение теоретических значений k от опытных:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где E называется истинной энергией активации, в отличие от опытной или аррениусовской энергии активации (E_A). Истинная энергия активации является величиной, зависящей от температуры: $E = E_A - \frac{1}{2}RT$, при 300 K

$\frac{1}{2}RT = 1,25 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Следовательно различие между E и E_A невелико и обычно находится в пределах ошибки опыта.

Множитель P был назван стерическим фактором ($P \leq 1$), учитывающим ориентацию частиц при столкновениях. После этого уточнения становится ясно, что $k_0 = P \cdot Z$.

Учитывая тот факт, что предэкспоненциальный множитель слабо, но зависит от температуры ($\sim \sqrt{T}$), выражение для константы скорости реакции в рамках рассматриваемой теории имеет вид

$$k = C\sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln C + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E}{RT},$$

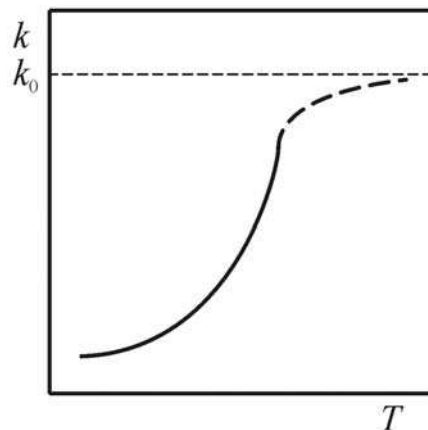
где C имеет порядок величины $10^{12} \dots 10^{13}$, а $C\sqrt{T} = k_0$.

Для обычных молекул при не слишком высоких температурах усредненное значение предэкспоненциального множителя k_0 для бимолекулярных реакций имеет следующую величину:

$$k_0 \approx 2,8 \cdot 10^{14} \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}.$$

Реакции, для которых значения k_0 близки к этим величинам, называются нормальными.

Величины k и k_0 имеют одинаковую размерность, поскольку $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$. Из этой формулы следует, что с ростом температуры T значение k увеличивается и может достичь величины k_0 при $T = \infty$ ($k = k_0$ при $e^{-\frac{E}{RT}} = 1$, а это реализуется при $\frac{E}{RT} = 0$, когда $T = \infty$).

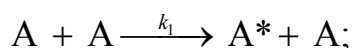


Следовательно, k_0 – это максимально возможное значение константы скорости реакции, когда практически каждое столкновение реагирующих молекул приводит к взаимодействию.

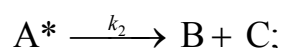
Мономолекулярные реакции

Теория соударений оказалась полезной при рассмотрении механизма мономолекулярных реакций. *Линдеман* показал, что реакция $A \rightarrow B + C$ включает несколько стадий:

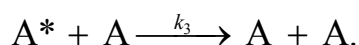
– активация молекул путем двойных соударений



– распад активных молекул



– дезактивация



Для установления связи между скоростью реакции и концентрацией исходного вещества (C_A) активные молекулы A^* рассматриваются в качестве неустойчивого промежуточного продукта, концентрация которого в течение процесса поддерживается на стационарном уровне (т.е. выполняется принцип стационарности: $W_1 = W_2 + W_3$, $\frac{dC_{A^*}}{dt} = 0$, $C_{A^*} = \text{const}$).

Согласно схеме в стационарных условиях

$$\frac{dC_{A^*}}{dt} = k_1 C_A^2 - k_2 C_{A^*} - k_3 C_{A^*} C_A = 0$$

и скорость образования активных молекул A^* равна скорости их расходования ($k_1 C_A^2 = k_2 C_{A^*} + k_3 C_{A^*} C_A$). Следовательно, стационарная концентрация активных молекул A^* определяется выражением

$$C_{A^*} = \frac{k_1 C_A^2}{k_2 + k_3 C_A}.$$

Скорость реакции, определяющаяся скоростью второй стадии, в которой образуются продукты, выражается уравнением

$$W = k_2 C_{A^*} = \frac{k_1 k_2 C_A^2}{k_2 + k_3 C_A}.$$

Из анализа полученного уравнения следует:

– при малых концентрациях исходного вещества (C_A), когда скорость распада активных молекул A^* много больше скорости их дезактивации ($k_3 C_A \ll k_2$), выражение для скорости реакции принимает следующий вид:

$$W = k_1 C_A^2 \text{ (второй порядок).}$$

При малых концентрациях вещества А промежутки между столкновениями молекул настолько велики, что дезактивация молекул A^* происходит резко, а их распад на продукты происходит без затруднений. Лимитирующей является стадия активации, протекающая по второму порядку;

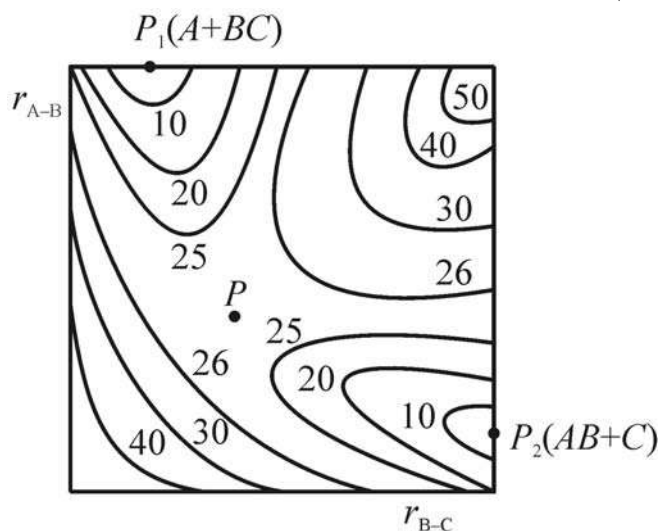
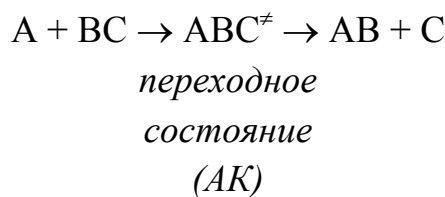
– при больших концентрациях исходного вещества А скорость дезактивации активных молекул будет много больше скорости их распада ($k_3 C_A \gg k_2$), поэтому выражение для скорости реакции имеет вид

$$W = \frac{k_1 k_2}{k_3} C_A = k' C_A \text{ (первый порядок).}$$

В этом случае реакция протекает по первому порядку, лимитирующей является мономолекулярная стадия распада активных молекул.

9.6.2. Теория активированного комплекса

Согласно этой теории в элементарной реакции происходит постепенная перестройка химических связей, при которой начальная конфигурация атомов в исходных молекулах переходит в конечную у продуктов реакции при непрерывном изменении межъядерных расстояний. Так, например, в реакции $A + BC \rightarrow AB + C$ при сближении молекул ослабляется связь В–С, возникает связь А–В. В переходном состоянии атом В в одинаковой степени принадлежит старой молекуле ВС и новой молекуле АВ:

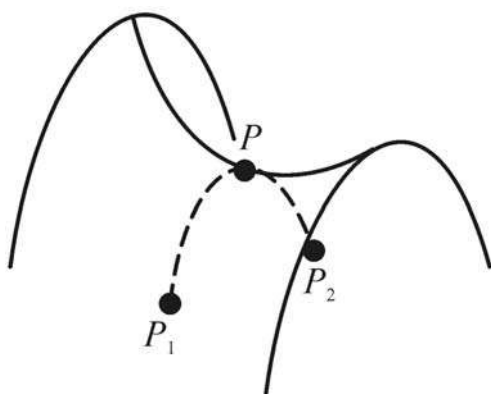


В течение реакции изменяются межатомные расстояния и, соответственно, изменяется потенциальная энергия системы. Указанные изменения могут быть представлены диаграммой, на двух осях которой откладываются расстояния А–В (r_{A-B}) и В–С (r_{B-C}), а отвечающую им энергию E указывают на плоскости в виде изо-

энергетических линий, которые строят по расчетным данным. Изоэнергетические линии – это линии одинаковой энергии, цифры обозначают энергию системы в зависимости от r_{A-B} или r_{B-C} . В ходе реакции величина r_{A-B} уменьшается, а r_{B-C} увеличивается.

P_1 – долина, в которой система $A + BC$ находится до реакции;

P_2 – долина, в которой система $AB + C$ находится после реакции.



Для перехода от P_1 до P_2 система должна преодолеть энергетический барьер, разделяющий эти долины. Для перехода существует один, энергетически наиболее выгодный путь, проходящий по ложбине через самую низкую точку перевала (P).

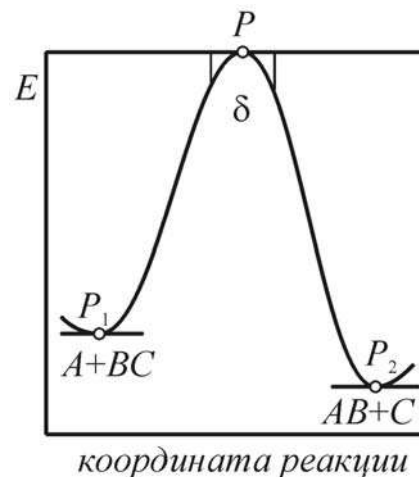
Точка P и соседние с ней участки определяют область существования активированного комплекса (АК).

Разрез потенциальной поверхности вдоль пути реакции дает линию, называемую профилем пути реакции, или координата реакции.

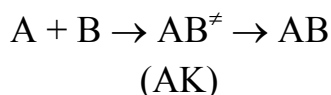
Теория активированного комплекса (АК) позволяет рассчитать скорость реакции, если известны свойства АК:

$$W = \chi \cdot C_{AK} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}} \cdot \frac{1}{\delta},$$

где χ – трансмиссионный коэффициент, учитывающий долю АК, скатывающихся с вершины P в долину P_2 ; C_{AK} – концентрация АК; δ – интервал вдоль пути реакции, включающий вершину P (область существования АК).



Теория активированного комплекса позволяет получить выражение для константы скорости реакции. Для реакции



уравнения скорости реакции выражаются следующим образом:

$$W = kC_A C_B \quad \text{и} \quad W = \chi \cdot C_{AB^{\ddagger}} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}} \cdot \frac{1}{\delta}.$$

Следовательно, константа скорости реакции имеет вид

$$k = \frac{W}{C_A C_B} = \chi \frac{C_{AB^\ddagger}}{C_A C_B} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^\ddagger}} \cdot \frac{1}{\delta} = \chi K^\ddagger \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^\ddagger}} \cdot \frac{1}{\delta},$$

где K^\ddagger – константа равновесия образования АК $\left(K^\ddagger = \frac{C_{AB^\ddagger}}{C_A C_B} \right)$.

После выполнения соответствующих преобразований, позволивших исключить из уравнения для k величины m^\ddagger и δ , получается выражение

$$k = \chi \frac{kT}{h} K^\ddagger,$$

где множитель $\frac{kT}{h}$ имеет размерность частоты (c^{-1}).

Константа равновесия образования АК выражается уравнением

$$K^\ddagger = \frac{e^{-\Delta G_0^\ddagger}}{RT},$$

где ΔG_0^\ddagger – изменение изобарного потенциала при образовании АК в стандартных условиях ($C_A = C_B = C_{AK} = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$).

Поскольку $\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T\Delta S_0^\ddagger$, то уравнение для константы скорости реакции будет иметь следующий вид:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}},$$

где ΔH_0^\ddagger , ΔS_0^\ddagger – стандартные теплота и энтропия активации.

В рамках теории активированного комплекса предэкспоненциальный множитель k_0 выражается следующим образом:

$$k_0 = \chi \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}.$$

Эмпирическая (аррениусовская) энергия активации E_a связана со стандартной теплотой активации ΔH^\ddagger уравнением

$$E_a = \Delta H_0^\ddagger + RT,$$

где $RT \approx 2,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ при 300 К.

10. КАТАЛИЗ

Каталитические реакции протекают с участием катализаторов, они не входят в стехиометрическое уравнение и остаются после реакции неизменными. Катализаторы вступают во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных комплексных соединений, а после реакции выделяются вновь.

10.1. Общие свойства катализаторов

Катализаторы не влияют на положение термодинамического равновесия, т.к. катализируют прямую и обратную реакции.

Катализаторы обладают избирательностью действия, что позволяет осуществлять превращение веществ только по одному направлению.

Для заметного каталитического действия достаточно очень малого количества катализатора.

Молекула катализатора способна вызвать превращение большого числа молекул реагирующих веществ.

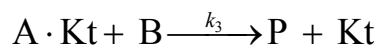
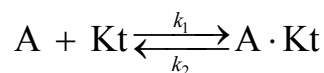
Действие катализатора характеризуется удельной каталитической активностью. Мерой удельной каталитической активности является скорость каталитической реакции, отнесенная к единице количества катализатора (в гомогенном катализе) и к единице поверхности катализатора (в гетерогенном катализе).

Механизм действия катализатора сложен, но всегда в присутствии катализатора реакция идет через образование промежуточных комплексов и значительно быстрее, чем некаталитическая реакция. Энергия активации каталитической реакции (40...200 кДж) всегда значительно меньше энергии активации некаталитической реакции (80...400 кДж).

10.2. Гомогенный катализ

При гомогенном катализе реагенты и катализатор составляют одну общую фазу. Согласно теории гомогенного катализа, в ходе процесса образуются неустойчивые комплексы реагентов с катализатором, которые затем распадаются с регенерацией катализатора.

Схема гомогенной каталитической реакции $A + B \xrightarrow{Kt} P$ как совокупность нескольких стадий выражается следующим образом:



Промежуточный комплекс ($A \cdot Kt$) находится в равновесии с исходным веществом (A) и катализатором (Kt), а реакция комплекса ($A \cdot Kt$) не нарушает равновесия. Поэтому

$$W_1 = W_2 \text{ и } k_1 C_A (C_{Kt} - C_{A \cdot Kt}) = k_2 C_{A \cdot Kt},$$

где $(C_{Kt} - C_{A \cdot Kt})$ – действующая концентрация катализатора, не связанного с молекулой реагента.

Концентрация комплекса выражается уравнением

$$C_{A \cdot Kt} = \frac{k_1 C_A C_{Kt}}{k_2 + k_1 C_A}.$$

Скорость гомогенной каталитической реакции определяется скоростью стадии 3, в которой образуется продукт P :

$$W = k_3 C_{A \cdot Kt} C_B = \frac{k_1 k_3 C_A C_B C_{Kt}}{k_2 + k_1 C_A}.$$

Из анализа полученного кинетического уравнения следует:

– при $k_1 C_A \gg k_2$, $W = k_3 C_B C_{Kt}$ общий порядок реакции равен двум, скорость реакции не зависит от концентрации компонента A ;

– при $k_1 C_A \ll k_2$, $W = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_A C_B C_{Kt}$ общий порядок реакции равен трем.

В целом независимо от вида кинетического уравнения скорость гомогенной каталитической реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора.

10.3. Некоторые общие положения гетерогенного катализа

Активность гетерогенного катализатора зависит от физического или химического сродства к реагентам.

Действие катализатора сильно зависит от его физического состояния (плотный, порошкообразный) и от присутствия посторонних веществ (промоторов, усиливающих каталитическое действие, и каталитических ядов, снижающих активность катализатора).

Активность катализатора обеспечивается выступами и ребрами отдельных мельчайших кристаллов на поверхности.

Реакционная способность катализатора зависит от его термодинамической неустойчивости. Катализатор, получаемый в неравновесных условиях, более активен. Самопроизвольная потеря активности катализатора (старение) объясняется переходом его в устойчивое состояние.

На практике часто применяют адсорбционные катализаторы, получаемые путем нанесения катализатора на носитель из неактивного материала (асбест, уголь, пемза, силикагель). Это позволяет повысить устойчивость катализатора к нагреванию и действию ядов.

10.4. Стадии гетерогенно-каталитических реакций

В гетерогенно-каталитических процессах выделяют ряд стадий: подвод исходных веществ к поверхности катализатора; адсорбция молекул на поверхности катализатора; химическая реакция адсорбированных молекул с образованием продуктов; десорбция продуктов с поверхности катализатора; отвод продуктов реакции от поверхности катализатора в глубину фазы путем диффузии.

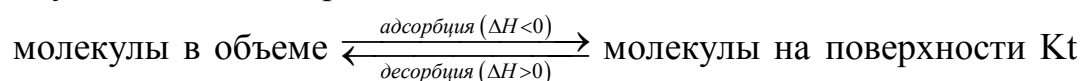
В зависимости от внешних условий, каталитическая реакция протекает в диффузионной, кинетической и диффузионно-кинетической области. Если самая медленная стадия – первая, то реакция протекает в диффузионной области. Если наиболее медленной является третья стадия, то процесс лимитируется скоростью химического взаимодействия реагентов, и реакция протекает в кинетической области.

10.5. Роль адсорбции в гетерогенно-каталитических реакциях

Адсорбцией называется процесс самопроизвольного концентрирования веществ из объема на поверхности раздела фаз. Величина адсорбции измеряется количеством молей поглощаемого вещества (адсорбата) на 1 кг (или на 1 м²) поглотителя (адсорбента).

Различают физическую адсорбцию и хемосорбцию:

При физической адсорбции молекулы адсорбата удерживаются на поверхности адсорбента слабыми молекулярными силами притяжения. При $T = const$ устанавливается равновесие:



Из анализа схемы следует:

Адсорбция – процесс *экзотермический*, поэтому для усиления адсорбции необходимо *понизить температуру*. Также понятно, что для увеличения адсорбции необходимо *повысить давление*.

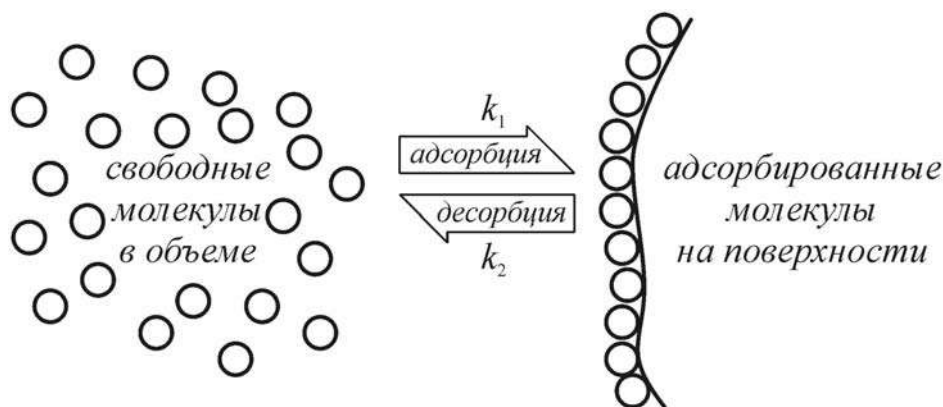
При *хемосорбции* молекулы поглощаемого вещества (адсорбата) образуют поверхностное химическое соединение, поэтому этот процесс обычно *необратим*. При хемосорбции молекулы реагентов преодолевают значительный энергетический барьер, поэтому такая адсорбция называется *активированной*.

Изотерма монослойной адсорбции Лэнгмюра

Закономерности адсорбции количественно характеризуются уравнением Лэнгмюра. При выводе *уравнения Лэнгмюра* были сделаны следующие допущения:

1. На поверхности адсорбента имеется ограниченное количество адсорбционных центров, где происходит адсорбция. Количественно адсорбцию можно охарактеризовать степенью заполнения поверхности (θ). Она выражается отношением количества занятых адсорбционных центров к их общему числу на поверхности.
2. На каждом адсорбционном центре может адсорбироваться лишь одна молекула адсорбата.
3. Поверхность адсорбента однородна; все центры – одинаковы.
4. Адсорбированные молекулы не влияют друг на друга.
5. Адсорбированные молекулы находятся в динамическом равновесии с неадсорбированными молекулами, присутствующими в объеме.

Рассмотрим адсорбцию молекул газообразного вещества на поверхности твердого тела:



Скорость адсорбции W_{adc} пропорциональна давлению газа P и степени незаполненности поверхности $(1 - \theta)$: $W_{adc} = k_1 P(1 - \theta)$, k_1 – константа скорости адсорбции молекул.

Скорость десорбции W_{dec} возрастает с ростом числа адсорбированных молекул: $W_{dec} = k_2 \theta$, где k_2 – константа скорости десорбции молекул. При равновесии $W_{adc} = W_{dec}$. Из этого условия может быть выражена *равновесная степень заполнения поверхности*:

$$\theta = \frac{k_1 P}{k_2 + k_1 P} \quad \text{или} \quad \theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

– уравнение изотермы Лэнгмюра,

где b – адсорбционный коэффициент ($b = \frac{k_1}{k_2}$).

Адсорбционный коэффициент $b = \frac{k_1}{k_2} = K$ равен константе равновесия адсорбции и для него справедливы известные формулы термодинамики:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$K_p = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

$$K_p = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} \cdot e^{\frac{\Delta H^0}{RT}}$$

$$\ln b = -\frac{\Delta G_{adc}^0}{RT}$$

$$\Delta G_{adc}^0 = \Delta H_{adc}^0 - T\Delta S_{adc}^0$$

$$b = e^{\frac{\Delta G_{adc}^0}{RT}}$$

$$b = e^{\frac{\Delta S_{adc}^0}{R}} \cdot e^{\frac{\Delta H_{adc}^0}{RT}} = b_0 \cdot e^{\frac{\Delta H_{adc}^0}{RT}}$$

Из анализа полученных уравнений следует:

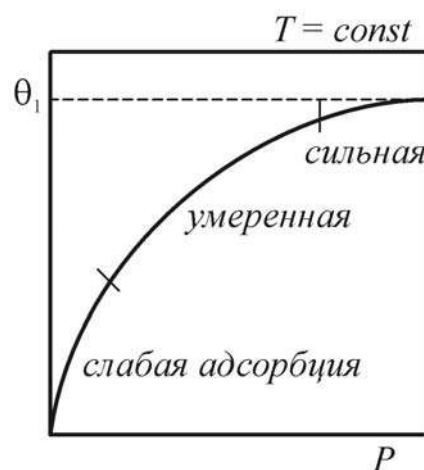
– при $T = const$, $P = const$, $b = const$ (т.к.

$b = b_0 \cdot e^{\frac{\Delta H_{adc}^0}{RT}}$) и $\theta = const$ (т.к. $\theta = \frac{bP}{1 + bP}$);

– процесс адсорбции – экзотермичен ($\Delta H_{adc} < 0$), поэтому с ростом температуры величины b и θ уменьшаются ($\uparrow T$, $b \downarrow$ и $\theta \downarrow$);

– зависимость θ от P имеет предельный характер в соответствии с уравнением $\theta = \frac{bP}{1 + bP}$.

Графически эта зависимость может быть представлена следующим образом.



Зависимость степени заполнения поверхности катализатора от давления

При *малых давлениях* – наблюдается слабая адсорбция: $bP \ll 1$ и $\theta = bP$. В этих условиях поверхность, занятая сорбированными молекулами, пропорциональна давлению (это область линейной адсорбции).

При *высоких давлениях* – имеет место *сильная адсорбция* $bP \gg 1$ и $\theta = 1$.

В переходной области (*среднее значение P*) наблюдается *умеренная адсорбция*.

10.6. Кинетика гетерогенных каталитических реакций

Условия проведения эксперимента: Кт – твердый, реагенты и продукты реакции – газообразные вещества. Реагирует только одно вещество, а продукты не тормозят процесс (пример: $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$).

По определению *скорость гетерогенной химической реакции* определяется количеством вещества, образующимся в единицу времени на единице площади поверхности катализатора:

$$W = \frac{dx}{dt \cdot S}.$$

Согласно основному постулату химической кинетики, скорость гетерогенной химической реакции прямо пропорциональна поверхностной концентрации вещества, следовательно, величине θ , характеризующей степень заполнения поверхности катализатора. Поэтому

$$\frac{dx}{dt \cdot S} = k'\theta, \text{ т.к. } S_{\text{Кт}} = \text{const}, \text{ то } k'S = k \text{ и}$$

$$\frac{dx}{dt} = k\theta$$

– уравнение для скорости гетерогенной химической реакции.

10.7. Активационный процесс в гетерогенных реакциях

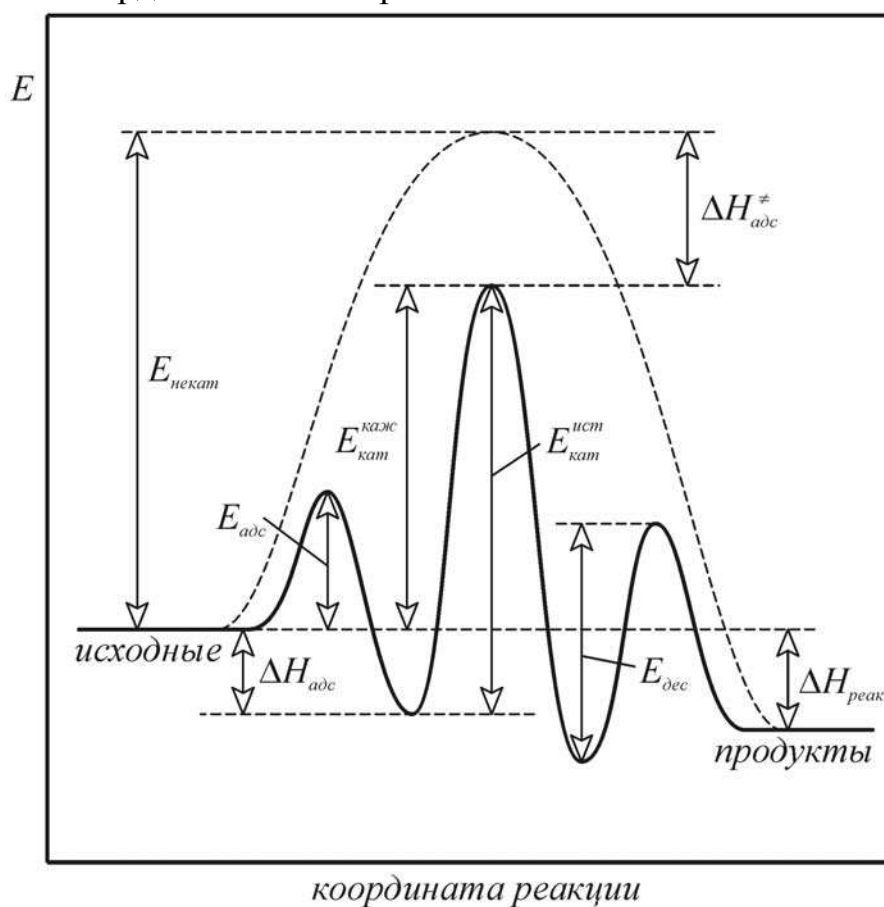
Для большинства каталитических реакций выполняется соотношение Аррениуса

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

На основании этого уравнения определены значения E для ряда реакций (E , кДж/моль):

Реакция	$E_{некат}$	Kt	$E_{кат}$
1. $2 \text{ HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184	Pt	59
2. $2 \text{ N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ N}_2 + \text{O}_2$	245	Au	121
		Pt	134
3. $2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$	326	W	163
		Mo	121...176
		Os	197
4. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{ H}_2$	335	Pt	230...251
5. $2 \text{ SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ SO}_3$	251	Pt	63

Из таблицы следует, что имеет место резкое отличие энергии активации некаталитического ($E_{некат}$) и каталитического ($E_{кат}$) процессов. Активационный процесс в гетерогенно-каталитических реакциях существенным образом отличается от такового для некаталитического процесса. Для понимания этого рассматривают некаталитический и каталитический пути протекания реакции в газовой фазе на твердом катализаторе.



Как известно, каталитический процесс протекает в несколько этапов. Вначале происходит адсорбция с энергией активации $E_{адс}$; т.к. эта стадия экзотермическая ($\Delta H_{адс} < 0$), то система, выделяя энергию, переходит на более низкий энергетический уровень. Далее, для того, чтобы произошла реакция должен возникнуть активированный комплекс (АК), адсорбированный на поверхности катализатора с энергией активации $E_{кат}^{ист}$. После перехода вершины потенциального барьера на поверхности катализатора находятся адсорбированные продукты реакции. Затем с энергией активации десорбции ($E_{дес}$) происходит десорбция продуктов реакции.

Из диаграммы следует ряд важных заключений:

– определяемая на опыте по уравнению Аррениуса эффективная энергия активации $E_{кат}^{эфф} = E_{некат} - \Delta H_{адс}^\ddagger$, где $\Delta H_{адс}^\ddagger$ – теплота адсорбции активированного комплекса. Следовательно, $E_{кат}^{эфф} < E_{некат}$;

– истинная энергия активации ($E_{кат}^{ист}$) превосходит эффективную энергию активации ($E_{кат}^{эфф}$) на величину теплоты адсорбции исходных веществ;

– ускоряющее действие гетерогенных катализаторов связано с экзотермическим процессом адсорбции активированного комплекса на катализаторе, существенно уменьшающим величину энергии активации процесса. Однако это объяснение справедливо в предположении, что предэкспоненциальные множители некаталитического и каталитического процессов близки или равны. Однако такие случаи крайне редки, на практике чаще имеет место обратное.



Kt	стекло	Au	Ag	Pt	Rh
$E, \text{кДж/моль}$	103	98	130	92	146
Относительная скорость реакции	1	40	40	$2 \cdot 10^3$	10^4

Из представленных данных следует, что при весьма незначительном изменении величины E ($\sim 50\%$) скорость реакции увеличивается в 10^4 раз. Эту разницу объясняют за счет отличий в значениях предэкспоненциального множителя, исходя из предположения, что не вся поверхность катализатора, а только ее отдельные участки являются активными центрами, число которых определяется природой катализатора.

10.8. Теории гетерогенного катализа

В настоящее время не существует единой теории гетерогенного катализа, на основе которой можно было бы подобрать катализатор для соответствующей реакции. Существующие теории объясняют некоторые аспекты сложных каталитических явлений.

Мультиплетная теория (Баландин, 1930 г.) базируется на двух принципах:

– принципе *геометрического соответствия* между расположением атомов на активных участках поверхности катализатора и строением молекул реагентов;

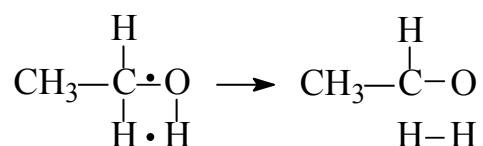
– принципе *энергетического соответствия*, согласно которому энергия связи атомов реагирующей молекулы с атомами активного участка катализатора должна соответствовать наименьшей энергии активации реакции.

Теория рассматривает не просто взаимодействие молекул с поверхностью катализатора, а взаимодействие отдельных атомов в молекуле реагента с *определёнными геометрически правильными группировками атомов* или ионов поверхности катализатора (мультиплетами).

Мультиплеты – участки кристаллической решетки катализатора, состоящие из нескольких атомов или ионов (2 – дублет, 3 – триплет, 4 – квартет, 6 – секстет), имеющие правильную конфигурацию, связанную со строением кристаллической решетки катализатора.

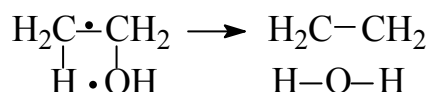
Адсорбированная молекула «садится» на мультиплет.

Пример: Дегидрирование этилового спирта на дублете:

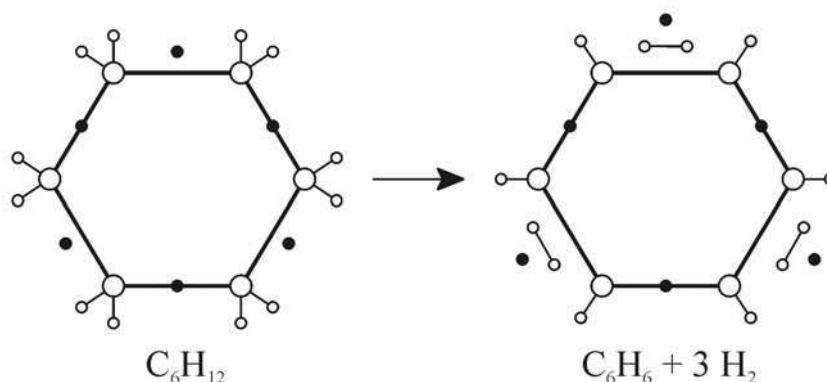


Происходит *разрыв* связей C–H и O–H и образование связей H–H и C=O.

Если расстояния между атомами катализатора в дублете будут иными, то возможен другой процесс (дегидратация):



В реакциях дегидрирования циклопарафинов пригодны в качестве катализатора лишь те металлы, на поверхности которых атомы расположены в виде сетки из равносторонних треугольников: при этом расстояние между атомами должны лежать в пределах от 2,47 Å (Ni) до 2,8 Å (Pt).



Кроме Ni и Pt каталитически активны Pb (2,47 Å), Rh (2,68 Å).

Теория активных ансамблей (Кобозев, 1939 г). Согласно этой теории каталитически активным центром является совокупность свободных атомов катализатора (ансамбль), находящихся на отдельном участке *блока* поверхности катализатора. Эти атомы *не входят* в кристаллическую решетку и могут свободно мигрировать в пределах каждого блока. Разделение поверхности на отдельные блоки происходит при термообработке вследствие образования микротрещин. Предполагается, что остальные атомы катализатора образуют кристаллическую фазу и играют роль неактивной подложки.

Опыты показали, что каталитическая активность адсорбционных катализаторов с увеличением количества атомов катализатора, находящихся на поверхности носителя, обычно возрастает до некоторого предела, а затем уменьшается. Экстремальный характер этой зависимости объясняется изменением числа ансамблей, состоящих для каждой реакции из строго определенного количества атомов. Было установлено, что для *окислительных процессов* активен одноатомный ансамбль; для *реакции гидрирования* – двухатомный ансамбль.

Изменение структуры поверхности катализатора и размера блоков, происходящее при термообработке или введении примесей, влияет на количество атомов в ансамблях. Этим объясняется влияние способа приготовления катализатора на его активность.

Теория активных ансамблей позволяет использовать опытные данные для расчета количественного состава и активности каталитических центров. Однако, она не учитывает химическую природу катализатора и реагирующих веществ.

Электронная теория катализа (Волькенштейн, 50-е годы XX в.). Экспериментальные данные указывают на важную роль свободных и слабо связанных электронов катализатора в каталитической реакции. К их числу можно отнести высокие каталитические свойства переходных металлов, обладающих незавершенной d-оболочкой; каталитическую активность полупроводников, электроны которых могут осуществлять переходы между уровнями заполненной и свободной зоны и уровнями примесей, и т.д.

В *электронной теории катализа на полупроводниках* рассматривается катализатор, представляющий собой идеальный кристалл, образованный ионами с оболочкой инертного газа. В зоне проводимости такого кристалла имеются электроны, обеспечивающие свободные валентности на его поверхности. Они участвуют в образовании различного типа связей адсорбирующихся частиц с поверхностью кристалла. Наиболее реакционноспособны состояния со слабой связью, т.к. они характеризуются ненасыщенными валентностями. Исходные молекулы, взаимодействуя со свободными валентностями катализатора, адсорбируются с образованием свободных атомов или радикалов. Их взаимодействие приводит к образованию продуктов реакции.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа №1

Определение теплового эффекта химической реакции калориметрическим методом

Цель работы: калориметрическое определение теплового эффекта реакции нейтрализации сильного основания сильной кислотой, которую в ионной форме изображают уравнением



Определение «теплоты нейтрализации» проводят с помощью калориметра.

Используемое оборудование и реактивы:

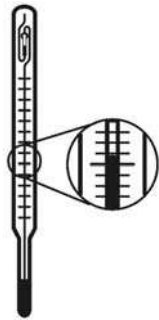
Оборудование:

калориметр состоящий из сосуда Дьюара *Д*, крышки, термометра Бекмана *ТБ* и мешалки *М*; секундомер *С*; технические весы, механические или электронные; мерная посуда для воды, растворов NaOH и HCl.

Реактивы:

вода дистиллированная; сухие соли KCl, KBr, NaCl, KI; 1*N* раствор NaOH; 2*N* раствор HCl.

Порядок выполнения работы

Блок-схема		Ход работы
①		Знакомятся с устройством и работой термометра Бекмана и настраивают его под наблюдением лаборанта на начальную температуру калориметра. Термометр Бекмана измеряет не абсолютную температуру, а только изменение ее, что позволяет повысить точность его показаний с применением лупы до 0,001 °C. Особенностью термометра является возможность изменения количества ртути в его баллоне за счет перевода части ее в верхнюю емкость. Настройка термометра заключается в установлении такого количества ртути в его баллоне, при котором в начале измерения уровень ее в капилляре находится в пределах средней трети шкалы.

Определение теплоемкости калориметра (W), проведением в нем процесса с известным тепловым эффектом (растворение какой-либо соли)		
①	 <p>$g_{\text{соли}} = 6...10 \text{ г}$</p>	Взвешивают соль (обычно $6...10 \text{ г}$) с точностью $0,1 \text{ г}$. Соль и величина ее навески задаются преподавателем.
②	 <p>$600 \text{ мл } \text{H}_2\text{O}$</p>	Наливают в калориметр 600 мл дистиллированной воды комнатной температуры.
③	 <p>$7...10 \text{ мин}$</p> <p>измерения τ_i, T_i</p>	Собирают калориметр. Пускают секундомер и при непрерывном перемешивании делают $15...20$ записей показаний термометра (с точностью до $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$) через каждые 30 с . Экспериментальные данные заносят в таблицу.
④	 <p>соль</p>	После этого приподнимают пробку, быстро высыпают в калориметр навеску соли.
⑤		Не останавливая секундомер и не прекращая перемешивания, делают еще $15...20$ записей показаний термометра. Вследствие растворения соли температура в калориметре понижается. Экспериментальные данные заносят в таблицу.

Определение теплоты нейтрализации едкого натра соляной кислотой.		
⑥		Из калориметра выливают раствор соли и споласкивают его дистиллированной водой.
⑦	580 мл H_2O + 15 мл 1N $NaOH$ 	Наливают в калориметр 580 мл дистиллированной воды и 15 мл 1N раствора $NaOH$.
⑧		Собирают калориметр и при перемешивании его содержимого делают 15...20 записей показаний термометра Бекмана с интервалом в 30 с. Экспериментальные данные заносят в таблицу.
⑨	15 мл 2N HCl 	Приподняв пробку, приливают в калориметр 15 мл 2N раствора HCl (избыток кислоты обеспечивает полную нейтрализацию щелочи).
⑩		Делают еще 15–20 записей показаний термометра. Вследствие протекания реакции нейтрализации температура в калориметре повышается. Экспериментальные данные заносят в таблицу.

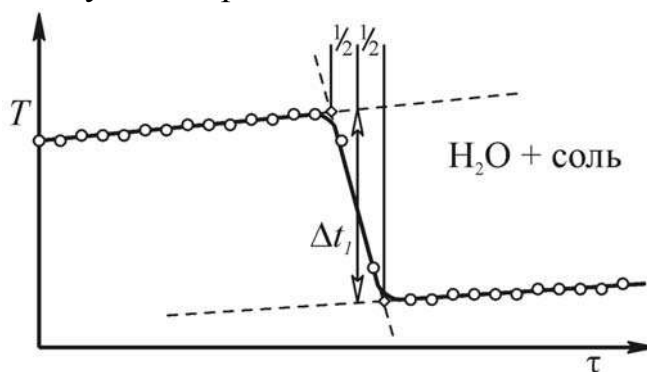
Полученные результаты

Экспериментальные данные заносят в таблицу

Опыт 1. Определение теплоемкости калориметра			Опыт 2. Определение теплоты нейтрализации		
Замер	τ_i	t_i	Замер	τ_i	t_i
вода 600 мл			вода 580 мл + 1N NaOH 15 мл		
1	0		1	0	
2			2		
...			...		
15(20)			15(20)		
+ соль XXXX г			+ 2N HCl 15 мл		
16(21)			16(21)		
17(22)			17(22)		
...			...		
30(40)			30(40)		

Обработка результатов

По результатам первого эксперимента строят график зависимости температуры в калориметре от времени – термограмму, по которой определяют Δt_1 – изменение температуры, при проведении процесса с известным тепловым эффектом, которое используют для расчета теплоемкости калориметра.



Характер начальной ветви кривой может быть разным в зависимости от исходной температуры воды. Если вода и калориметр комнатной температуры, то начальная ветвь практически горизонтальна, если вода теплее калориметра – то ветвь нисходящая, если вода холоднее калориметра – ветвь восходящая.

Для определения Δt проводят три касательные. Затем интервал между точками пересечения касательных по оси времени делят пополам, и для этого значения времени находят разность температур для первой и третьей касательных.

Рассчитывают моляльность раствора соли:

$$m = \frac{g_{\text{соли}}}{M \cdot 0,6},$$

где $g_{\text{соли}}$ – навеска соли; M – молекулярная масса соли.

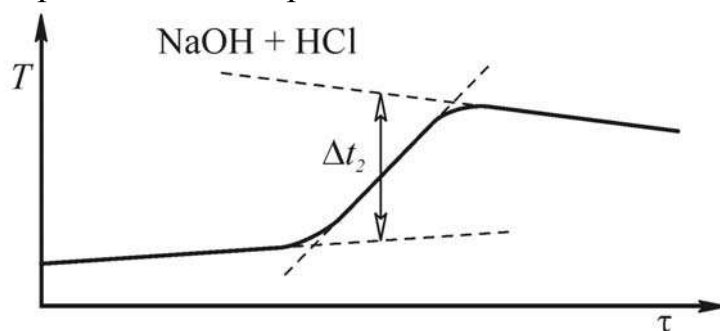
По справочнику определяют интегральную теплоту растворения соли ΔH_m .

Рассчитывают теплоемкость калориметра:

$$W = \frac{Q_1}{\Delta t_1} = \frac{\Delta H_m \cdot g_{\text{соли}}}{\Delta t_1 \cdot M}, \frac{\text{Дж}}{\text{град}},$$

где Q_1 – теплота растворения навески соли в 600 г воды.

По результатам второго эксперимента строят график зависимости температуры в калориметре от времени, по которому определяют Δt_2 – изменение температуры, при проведении нейтрализации.



Рассчитывают тепловой эффект реакции нейтрализации:

$$\Delta H_n = \frac{0,95 \cdot W \cdot \Delta t_2}{15} \cdot 10^3, \frac{\text{Дж}}{\text{г-экв}},$$

где 0,95 – поправка на разбавление кислоты.

Рассчитывают ошибку эксперимента:

$$\Delta = \frac{|\Delta H_n^{\text{теор}} - \Delta H_n|}{\Delta H_n^{\text{теор}}} \cdot 100, \%,$$

где $\Delta H_n^{\text{теор}} = 57,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Вывод: Исследование реакции нейтрализации калориметрическим методом позволило определить значение теплового эффекта процесса.

Экспериментально найденное значение $\Delta H_n =$

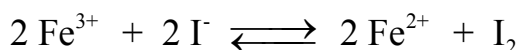
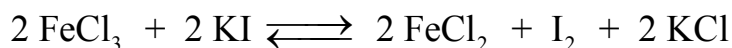
Ошибка эксперимента $\Delta =$

Контрольные вопросы

1. Основные понятия термодинамики (внутренняя энергия, теплота и работа).
2. Первый закон термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса, следствия. Вычисление ΔH_{298}^0 .
3. Уравнение Кирхгофа. Вычисление ΔH_T^0 .
4. Второй закон термодинамики. Энтропия. Вычисление ΔS_{298}^0 , ΔS_T^0 .
5. Энергия Гиббса и Гельмгольца. Критерии самопроизвольности и равновесия.
6. Вычисление ΔG_{298}^0 , ΔG_T^0 .

Лабораторная работа № 2**Изучение химического равновесия гомогенной реакции**

Цель работы: определение теплового эффекта обратимой химической реакции



по значениям констант химического равновесия, найденным при двух различных температурах.

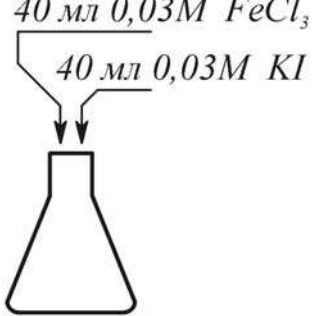
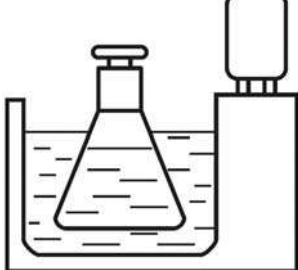
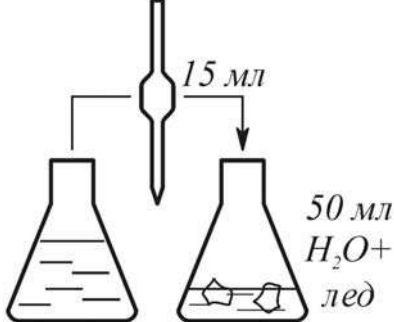
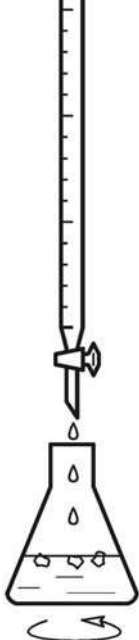
*Используемое оборудование и реактивы***Оборудование:**

реакционные колбы емкостью 100 мл; конические колбы для титрования емкостью 250 мл; пипетки для отбора проб; бюретка; мерная посуда для растворов; термостат.

Реактивы:

дистиллированная вода; лед; 0,03М раствор FeCl_3 ; 0,03М раствор KI ; раствор крахмала; 0,015N раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Порядок выполнения работы

	Блок-схема	Ход работы
①		<p>В сухую колбу на 100 мл наливают по 40 мл растворов FeCl_3 и KI (возможны варианты 30/50; 35/45; 45/35; 50/30).</p>
②		<p>Помещают колбу в термостат с заданной температурой (20, 30 или 40 °C).</p>
③		<p>Через 10...20 мин, в зависимости от выбранной температуры, из реакционной колбы отбирают пипеткой 15 мл пробы и переносят ее в колбу для титрования, содержащую 50 мл дистиллированной воды, охлажденной до 0 °C. Охлаждение пробы необходимо для прекращения реакции во время анализа.</p>
④		<p>При титровании пробы раствором тиосульфата натрия цвет реакционной смеси изменяется от красно-бурого до желтого. После этого в нее приливают несколько капель индикатора – раствора крахмала, при этом проба приобретает синюю окраску, которая исчезает при добавлении нескольких капель раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.</p> <p>Если проба не перетитрована, то через 1...2 минуты будет наблюдаться появление синей окраски, поскольку в охлажденной смеси в незначительной степени происходит образование I_2.</p> <p>Результаты титрования заносят в таблицу.</p>

⑤	$\Rightarrow \textcircled{3} \Rightarrow \textcircled{4} \Rightarrow$ $\Rightarrow \textcircled{3} \Rightarrow \textcircled{4} \Rightarrow$...	<p>Следующие пробы реакционной смеси отбирают и титруют через 10...20 мин, в зависимости от выбранной температуры.</p> <p>Получение одинакового результата титрования в двух последовательно взятых пробах указывает на достижение в опыте химического равновесия.</p>
---	---	--

Полученные результаты

Температура, °C	Время отбора пробы, мин	Объем раствора Na ₂ S ₂ O ₃ пошедший на титрование, мл
---(t ₁)	--- ...	--- ...
---(t ₂)	--- ...	--- ...

Обработка результатов

Для равновесных состояний, рассчитывают константы равновесия:

$$[I_2]_p = \frac{0,015 \cdot V_{mc}}{2 \cdot V_{np}}, \frac{\text{моль}}{\text{л}};$$

$$[Fe^{2+}]_p = 2 \cdot [I_2]_p, \frac{\text{моль}}{\text{л}};$$

$$[Fe^{3+}]_p = [Fe^{3+}]_0 \frac{V_{FeCl_3}}{V_{FeCl_3} + V_{KI}} - 2[I_2]_p, \frac{\text{моль}}{\text{л}};$$

$$[I^-]_p = [I^-]_0 \frac{V_{KI}}{V_{FeCl_3} + V_{KI}} - 2[I_2]_p, \frac{\text{моль}}{\text{л}};$$

$$K_{p,T} = \frac{[Fe^{2+}]_p^2 \cdot [I_2]_p}{[Fe^{3+}]_p^2 \cdot [I^-]_p^2}, \frac{\text{л}}{\text{моль}},$$

где V_{np} – объем пробы, взятой на титрование, мл; V_{mc} – объем 0,015N раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование пробы, мл; $[Fe^{3+}]_0$, $[I^-]_0$ – концентрации исходных растворов FeCl₃ и KI (0,03M); V_{FeCl_3} – объем (мл) раствора FeCl₃ взятый для реакции; V_{KI} – объем (мл) раствора KI, взятый для реакции; $K_{p,T}$ – константа равновесия при температуре T.

Результаты расчетов сводят в таблицу:

T, K	Равновесные концентрации, моль/л				$K_{p,T}$
	$[I_2]_p$	$[Fe^{2+}]_p$	$[Fe^{3+}]_p$	$[I^-]_p$	
— — — (T_1)	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
— — — (T_2)	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —

Рассчитывают тепловой эффект химической реакции:

$$\Delta H = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} \right)}{T_2 - T_1}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}},$$

где R – универсальная газовая постоянная ($8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot K}$).

Вывод: Изучена обратимая реакция хлорида железа (III) с иодидом калия. Определены значения констант равновесия при двух температурах. Найдена величина теплового эффекта химической реакции $\Delta H =$

Контрольные вопросы

1. Признаки химического равновесия. Закон действующих масс.
2. Уравнение изотермы химической реакции. Применение.
3. Уравнение изобары химической реакции. Применение.
4. Уравнение Планка. Применение.
5. Химическое равновесие в гетерогенных системах. Закон действующих масс.
6. Вычисление состава равновесной смеси. Оценка выхода продукта.

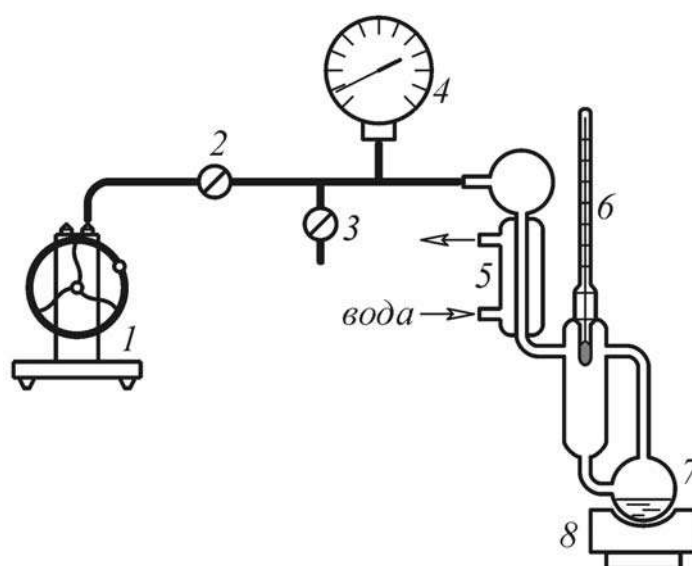
Лабораторная работа № 3

Определение теплоты испарения по упругости пара

Цель работы: определение теплоты испарения легкокипящей жидкости (ацетона, гексана) по упругости пара при разных температурах.

Используемое оборудование и реактивы

Оборудование:



установка для определения температуры кипения жидкости при пониженном и атмосферном давлении, состоящая из вакуумного насоса 1, кранов 2 и 3, мановакуумметра 4, стеклянного прибора 7 с холодильником 5 и термометром 6, колбонагревателя 8; барометр-анероид.

Реактивы:

гексан, ацетон, диэтиловый эфир и другие легкокипящие жидкости.

Порядок выполнения работы

	Блок-схема	Ход работы
①		<p>Заливают в колбу исследуемую жидкость. Устанавливают ток водопроводной воды через холодильник.</p>

②		Собирают установку. Открывают кран 2, закрывают кран 3. Вакуумным насосом 1 откачивают воздух из системы. Закрывают кран 2.																																
③		<p>Включают колбонагреватель 8 и ждут постоянства показаний термометра 6 и мановакуумметра 4.</p> <p>Результаты измерений температуры t и давления P_m заносят в таблицу.</p>																																
④		<p>Затем с помощью крана 3, соединяющего систему с атмосферой, осторожно увеличивают давление в системе на $0,05 \dots 0,1 \text{ атм.}$. Некоторое время ждут установления равновесия в системе и вновь фиксируют показания термометра $t_{\text{кин}}$ и мановакуумметра P_m.</p> <p>Результаты измерений заносят в таблицу.</p> <table border="1" data-bbox="948 1478 1176 1563"><tr><td>P_m</td><td>P_m</td><td>P_m</td><td>P_m</td><td>P_m</td><td>P_m</td><td>P_m</td><td>P_m</td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	P_m	P_m	P_m	P_m	P_m	P_m	P_m	P_m																								
P_m	P_m	P_m	P_m	P_m	P_m	P_m	P_m																											
⑤	<p>⇒ ④ ⇒</p> <p>⇒ ④ ⇒</p> <p>...</p>	Повторяют операцию, до тех пор, пока давление в системе не станет равным атмосферному (последний замер).																																
⑥		<p>После окончания эксперимента отключают и убирают колбонагреватель, закрывают воду.</p> <p>Определяют атмосферное давление P_0 по показаниям барометра-анероида.</p>																																

Полученные результаты

$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$P_m, \frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$\frac{1}{T}, \text{K}^{-1}$	$P_m, \text{мм рт. ст.}$	$P_{\text{жс}}, \text{мм рт. ст.}$	$\ln P_{\text{жс}}$
---	---					
---	---					
...	...					

Обработка результатов

Переводят температуру кипения в кельвины, а давление в миллиметры ртутного столба.

Для перевода давления из одних единиц в другие следует учитывать, что $760 \text{ мм рт. ст.} = 1,0336 \text{ кгс/см}^2$ или $1 \text{ кгс/см}^2 = 735,3 \text{ мм рт. ст.}$

Рассчитывают упругость пара исследуемой жидкости $P_{\text{жс}}$ при каждом значении температуры по формуле

$$P_{\text{жс}} = P_{\text{б}} - P_m, \text{ мм рт. ст.}$$

Определяют обратную температуру и логарифм упругости пара.

Строят зависимость $P_{\text{жс}}$ от $t_{\text{кип}}$.

Для определения теплоты испарения используют графический метод, основанный на уравнении Клаузиуса-Клапейрона:

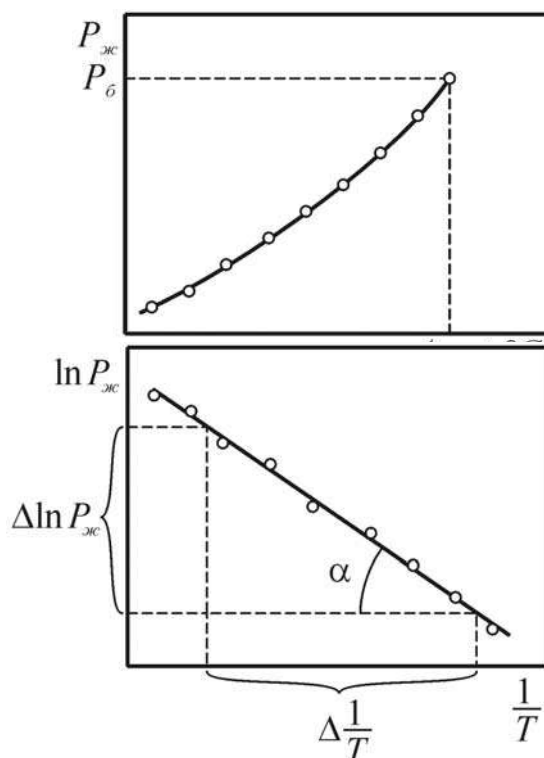
$$\ln P_{\text{жс}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln C.$$

Строят зависимость $\ln P_{\text{жс}}$ от $1/T$.

По тангенсу угла наклона прямой определяют теплоту испарения жидкости:

$$\text{tg} \alpha = \frac{\Delta \ln P_{\text{жс}}}{\Delta \frac{1}{T}}; \quad \Delta H_{\text{исп}}^{\text{эксп}} = R \cdot \text{tg} \alpha.$$

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}.$$



Определяют теоретическую теплоту испарения по правилу Трутона:

$$\Delta H_{исп}^{теор} = 89 \cdot T_{кип} \cdot \frac{Дж}{моль}.$$

Вывод: Исследована зависимость температуры кипения _____ от давления. Найдена величина теплоты испарения исследуемой жидкости с использованием интегрального уравнения Клаузиуса-Клапейрона $\Delta H_{исп}^{экс} =$

Отклонение значения $\Delta H_{исп}$ от расчетной величины составляет

$$\Delta = \frac{|\Delta H_{исп}^{теор} - \Delta H_{исп}^{экс}|}{\Delta H_{исп}^{теор}} \cdot 100\% =$$

Контрольные вопросы

1. Правило фаз Гиббса для однокомпонентных систем.
2. Давление пара твердых и жидких тел. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.
3. Применение уравнения Клаузиуса-Клапейрона для определения $\Delta H_{исп}$.
4. Правило Трутона.
5. Диаграмма состояния однокомпонентной системы (H_2O , CO_2).

Лабораторная работа № 4

Построение диаграммы перегонки двух взаимно растворимых жидкостей

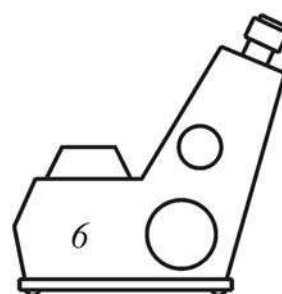
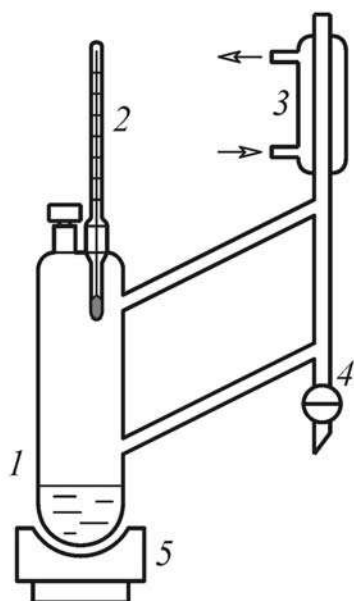
Цель работы: определение равновесных составов пара и жидкости при различных температурах и атмосферном давлении; построение диаграммы температура кипения – состав для бинарной системы.

Используемое оборудование и реактивы

Оборудование:

прибор однократного испарения, включающий перегонный сосуд 1, термометр 2, холодильник-конденсатор 3, отросток для сбора конденсата 4, колбо-нагреватель 5; рефрактометр 6 для определения состава бинарной смеси; мер-

ная посуда для жидкостей; пробирки с пробками для отбора проб жидкости и конденсата.

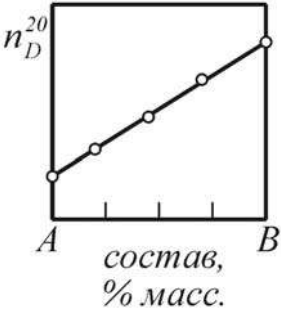
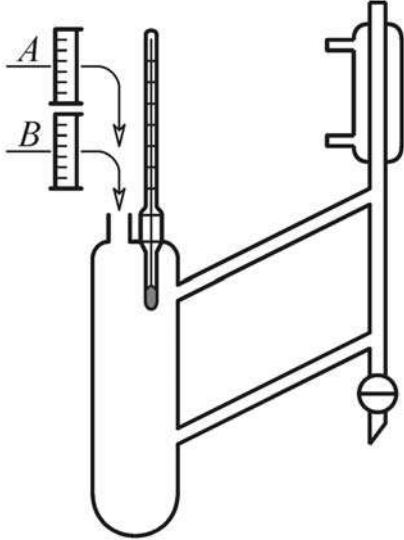
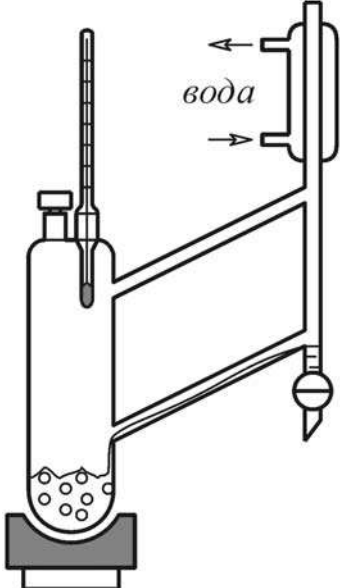



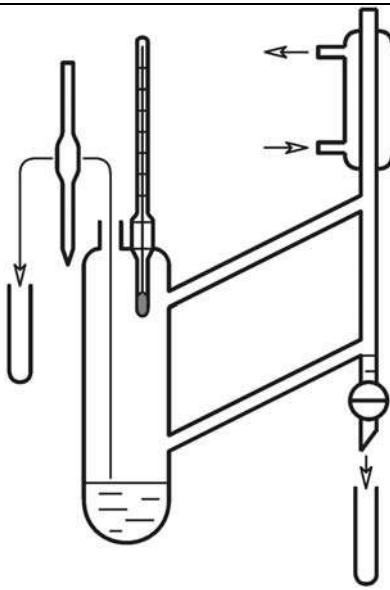
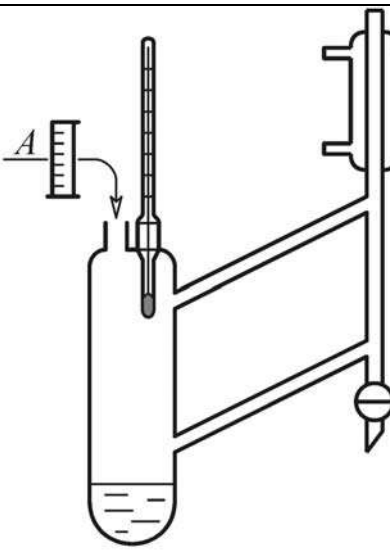
Реактивы:

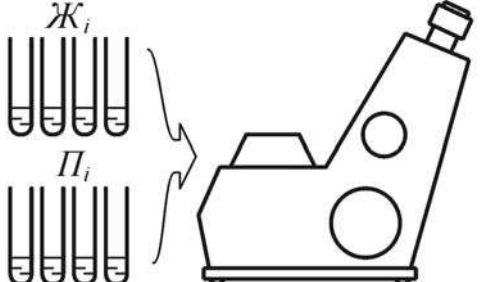
ацетон, гексан, гептан, толуол, октан, изооктан, нонан и др.

Порядок выполнения работы

Блок-схема	Ход работы
<p>①</p>	<p>С помощью рефрактометра определяют показатели преломления чистых исходных жидкостей, а также их смесей.</p>

②		<p>Строят калибровочный график в координатах: показатель преломления – состав раствора.</p> $C_A = \frac{V_A \cdot \rho_A}{V_A \cdot \rho_A + V_B \cdot \rho_B} \cdot 100, \% \text{ масс.}$ $C_B = \frac{V_B \cdot \rho_B}{V_A \cdot \rho_A + V_B \cdot \rho_B} \cdot 100, \% \text{ масс.}$
③		<p>В сухой сосуд заливают 5...10 мл низкокипящей жидкости A и 15...20 мл высококипящей жидкости B.</p>
④		<p>Собирают прибор, пускают слабый ток воды через холодильник, устанавливают колбонагреватель под сосудом и включают его.</p>

⑤		<p>Когда жидкость в сосуде закипит и показание термометра станет практически постоянным, из отростка в пробирку сливают конденсат.</p> <p>Это неравновесный конденсат, его состав не определяют.</p>
⑥		<p>Когда в отростке вновь наберется конденсат, записывают температуру T_i, выключают и убирают колбонагреватель. После снижения температуры в приборе на $40...50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в пробирку сливают из отростка конденсат (проба пара при T_i), в другую пробирку пипеткой отбирают жидкость из сосуда (проба жидкости при T_i).</p>
⑦		<p>Затем в сосуд доливают новую порцию ($5...10\text{ мл}$) легкокипящего компонента A.</p>

⑧	$\Rightarrow ④ \Rightarrow ⑤ \Rightarrow ⑥ \Rightarrow ⑦ \Rightarrow$... $\Rightarrow ④ \Rightarrow ⑤ \Rightarrow ⑥$	Нагревают смесь до кипения, отбирают пробы конденсата и жидкости. Всего определяют равновесные составы конденсата (пара) и жидкости для трех – четырех значений температуры.
⑨		После охлаждения проб конденсата и жидкости до комнатной температуры определяют показатели преломления с помощью рефрактометра. По калибровочному графику определяют их состав.

Полученные результаты

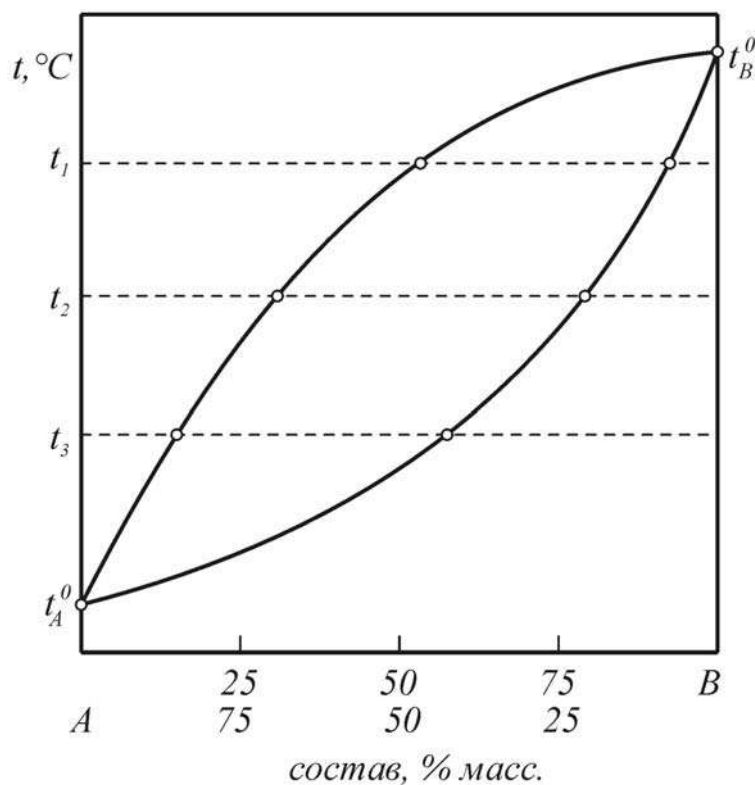
Результаты измерений показателей преломления образцов пара и жидкости, отобранных при различных температурах, и соответствующие им равновесные составы пара и жидкости должны быть представлены в табличной форме:

Температура кипения, °C	Конденсат (пар)		Жидкость	
	n_D^{20}	Содержание B , % масс.	n_D^{20}	Содержание B , % масс.

Обработка результатов

По полученным данным строят диаграмму перегонки в координатах: температура кипения – состав.

Для этого проводят изотермические линии, соответствующие температурам кипения смесей, и на каждой линии наносят точки, соответствующие составу пара и жидкости. Затем точки каждой фазы соединяют плавной линией с точками, соответствующими температурам кипения чистых компонентов.



Вывод: Построена диаграмма температура кипения – состав для системы _____ – _____. Проведен анализ диаграммы состояния системы с использованием правила фаз Гиббса и установлено:

- в точках кипения чистых компонентов система невариантна, $C=0$;
- на линиях жидкости и пара система моновариантна, $C=1$;
- на полях жидкой и паровой фаз система бивариантна, $C=2$.

Контрольные вопросы

1. Признаки идеальных растворов.
2. Законы Рауля, Генри и Шредера.
3. Законы Коновалова.
4. Диаграммы: изобара, изотерма, связь жидкой и паровой фаз.
5. Методы разделения бинарных систем. Фракционирование, ректификация.

Лабораторная работа № 5

Построение диаграммы взаимной растворимости и определение КТР двух ограниченно растворимых жидкостей

Цель работы: определение критической температуры растворения двух ограниченно растворимых веществ.

Точки для построения диаграммы взаимной растворимости веществ находят по исчезновению или появлению второй жидкой фазы в системах известного состава.

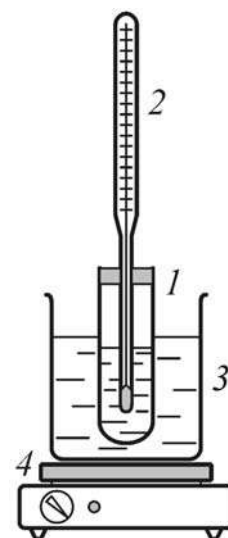
Используемое оборудование и реактивы

Оборудование:

прибор, для определения температуры растворения, состоящий из пробирки 1 с термометром 2, водяной бани 3 и электроплитки 4; мерная посуда для жидкостей.

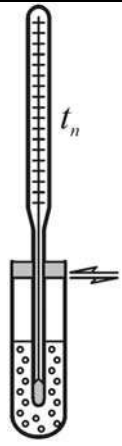
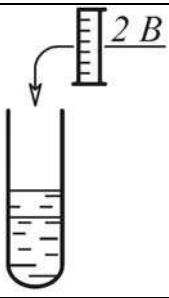
Реактивы:

анилин, гексан, гептан и др.



Порядок выполнения работы

	Блок-схема	Ход работы
①		<p>В пробирку помещают 10 частей (объемных или весовых) одного из веществ исследуемой системы, например <i>A</i>, и добавляют 1...2 части другого вещества системы, например <i>B</i>.</p>
②		<p>Закрывают пробирку пробкой с термометром и нагревают на водяной бане при перемешивании до образования однородного гомогенного раствора.</p> <p>Температуру, соответствующую растворению, записывают в таблицу.</p>

③		<p>Затем вынимают пробирку с раствором из бани и при непрерывном перемешивании замечают температуру помутнения, при которой система становится гетерогенной (появляется вторая жидкая фаза и раствор мутнеет).</p> <p>Разница между температурами исчезновения и возникновения фазы не должна превышать 1 градус.</p>
④		<p>Затем к содержимому пробирки добавляют еще 1...2 части вещества B</p>
⑤	<p>⇒ ② ⇒ ③ ⇒ ④ ⇒ ⇒ ② ⇒ ③ ⇒ ④ ⇒ ... ⇒ ② ⇒ ③</p>	<p>Вновь определяют температуру растворения – расслоения смеси данного состава.</p> <p>Так поступают до тех пор, пока общее количество вещества B в пробирке не составит 10 частей.</p>
⑥	<p>$A \rightleftharpoons B$</p> <p>① ⇒ ② ⇒ ③ ⇒ ④ ⇒ ⇒ ② ⇒ ③ ⇒ ④ ⇒ ... ⇒ ② ⇒ ③</p>	<p>В другой пробирке вначале берут избыток вещества B (10 частей), добавляют по частям вещество A и каждый раз определяют температуру растворения – расслоения системы.</p> <p>Общее количество добавленного вещества A также должно составить 10 частей.</p>

Примечания

- Если для построения кривой растворимости используют два прибора, то термометры необходимо сверить, для чего их погружают вместе на несколько минут в одну водяную баню.
- Если при добавлении малых количеств вещества к избытку другого вещества растворение наступает уже при комнатной температуре, то необходимо добавить следующую порцию вещества или добиваться расслоения, охлаждая смесь снегом или льдом.

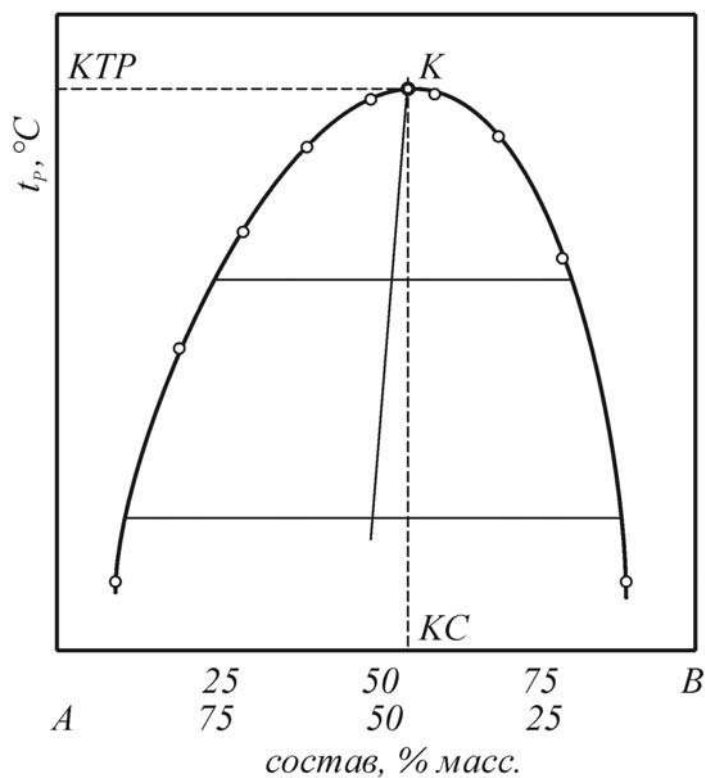
Полученные результаты

Экспериментальные и расчетные данные сводят в таблицу:

Номер опыта	Компонент А.....($\rho=...$)			Компонент В.....($\rho=...$)			$t_p, ^\circ\text{C}$
	$V, \text{мл}$	$m, \text{г}$	% масс.	$V, \text{мл}$	$m, \text{г}$	% масс.	
1	10			2			
...							
...	10			10			
...	2			10			
...							
...	10			10			

Обработка результатов

По полученным данным строят диаграмму взаимной растворимости и определяют критическую температуру растворения (КТР). При определении КТР пользуются правилом Алексеева, поэтому составы надо выражать в массовых долях или процентах.



Диаграмму взаимной растворимости веществ строят в координатах: температура растворения – состав (содержание одного из компонентов, % масс.). Для этого откладывают на диаграмме точки, соответствующие температурам растворения каждой смеси, и соединяют все точки плавной линией. Затем проводят несколько нод и соединяют их середины прямой линией. Точка пересечения этой линии (прямолинейного диаметра) с кривой растворимости является *критической*, ее координатами являются: *критическая температура растворения* (КТР), *критический состав* (КС).

Вывод: В результате исследования зависимости температуры фазового перехода от состава системы из двух ограниченно растворимых жидкостей построена диаграмма состояния системы _____ – _____ и по правилу Алексеева определено значение КТР = _____ °С. При температуре выше КТР ограниченная растворимость в системе _____ – _____ переходит в неограниченную.

Контрольные вопросы

1. Ограниченная растворимость двух жидкостей.
2. Диаграмма взаимной растворимости двух жидкостей.
3. КТР. Правило Алексеева. Причины наличия КТР_{верх} и КТР_{ниж.}
4. Температура кипения идеального раствора. Эбулиоскопия.
5. Температура замерзания идеального раствора. Криоскопия.
6. Осмотическое давление идеального раствора. Осмометрия.

Лабораторная работа № 6

Построение треугольной диаграммы взаимной растворимости

Цель работы: определение взаимной растворимости компонентов трехкомпонентной системы в изобарно-изотермических условиях и построение треугольной диаграммы.

Точки для построения диаграммы находят по появлению второй фазы при добавлении к смеси известного состава, образованной двумя неограниченно растворимыми компонентами, третьего компонента, ограниченно растворимого в двух первых.

Наряду с этим исследуют исчезновение второй фазы при добавлении к смеси из двух нерастворимых (или ограниченно растворимых жидкостей) третьего компонента, неограниченно растворимого в двух первых.

Используемое оборудование и реактивы

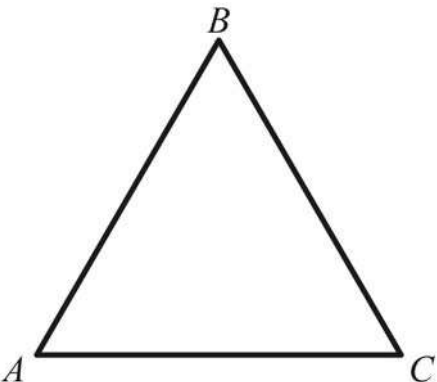
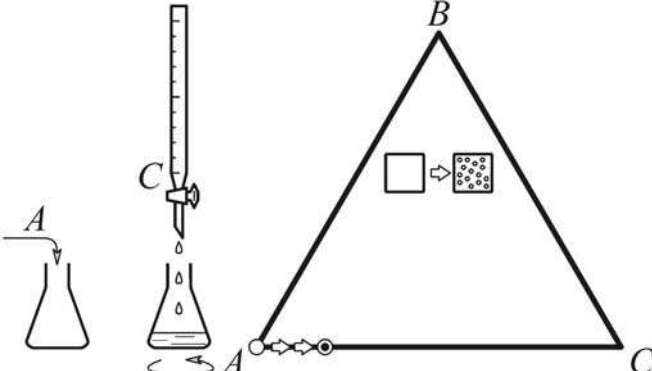
Оборудование:

микробюретки; конические колбы; мерная посуда для жидкостей.

Реактивы (трехкомпонентные системы):

- анилин, пропанол-2, октан;
- ацетон, гексан, вода;
- гексан, ацетон, четыреххлористый углерод;
- гексан, анилин, четыреххлористый углерод;
- ацетон, вода, глицерин.

Порядок выполнения работы

Блок-схема		Ход работы
①		<p>Самостоятельно или с помощью преподавателя определяют, какие пары веществ неограниченно растворимы (обозначим их $A-B$ и $B-C$).</p> <p>Вещества A и C – ограниченно растворимы друг в друге.</p>
②		<p>Для определения взаимной растворимости в бинарной системе $A-C$ в коническую колбу помещают* вещество A и титруют компонентом C до появления второй фазы (появления муты или выпадения капель другой жидкой фазы).</p>

③		<p>Аналогично определяем растворимость A в C.</p>
④		<p>Готовят смесь* A и C в равном количестве. При этом образуется гетерогенная система, которую титруют B до гомогенной.</p>
⑤		<p>Затем готовят еще несколько смесей* A и C с различными концентрациями и титруют их B (от гетерогенной системы к гомогенной).</p>
⑥		<p>Составляют несколько смесей* A и B и титруют их C (от гомогенной к гетерогенной).</p>

⑦		<p>Аналогично составляют несколько смесей* B и C и титруют их A (от гомогенной к гетерогенной).</p>
⑧		<p>Результаты титрования сводят в таблицу, рассчитывают равновесные составы смесей, строят треугольную диаграмму взаимной растворимости.</p>

*Смеси для титрования обычно готовят в количестве 4-6 мл.

Полученные результаты

Номер опыта	Компонент A ($\rho_A = \underline{\hspace{2cm}}$)		Компонент B ($\rho_B = \underline{\hspace{2cm}}$)		Компонент C ($\rho_C = \underline{\hspace{2cm}}$)	
	V_A , мл	w_A , % масс.	V_B , мл	w_B , % масс.	V_C , мл	w_C , % масс.
1						
2						
...						

Обработка результатов

$$w_A = \frac{V_A \cdot \rho_A}{V_A \cdot \rho_A + V_B \cdot \rho_B + V_C \cdot \rho_C} \cdot 100, \% \text{ масс.}$$

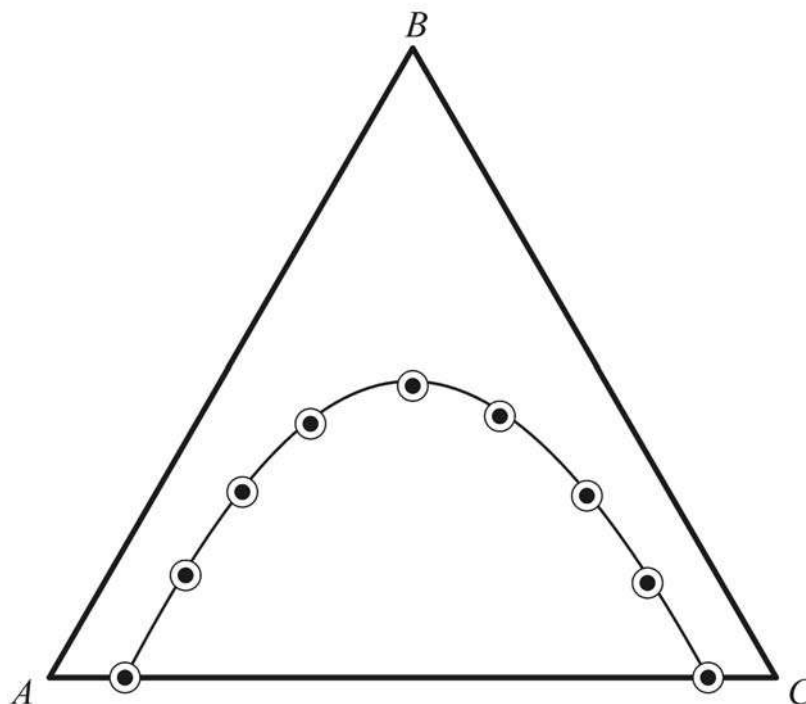
$$w_B = \frac{V_B \cdot \rho_B}{V_A \cdot \rho_A + V_B \cdot \rho_B + V_C \cdot \rho_C} \cdot 100, \% \text{ масс.}$$

$$w_C = \frac{V_C \cdot \rho_C}{V_A \cdot \rho_A + V_B \cdot \rho_B + V_C \cdot \rho_C} \cdot 100, \% \text{ масс.}$$

Треугольная диаграмма

Размер треугольной диаграммы должен составлять 10 см по каждой стороне.

Обозначения веществ A , B и C должны быть заменены на конкретные названия использованных соединений.



Вывод: 1. Определена взаимная растворимость системы _____–_____–_____ при $T = \text{_____}^\circ\text{C}$ и $P_{\text{атм}} = \text{_____ Torr}$, построена треугольная диаграмма.

2. Установлено значение содержания универсального растворителя (_____), обеспечивающее неограниченную взаимную растворимость компонентов в трехкомпонентной системе _____–_____–_____.

Контрольные вопросы

1. Правило фаз Гиббса для трехкомпонентных систем.
2. Метод Гиббса и Розебома для изображения состава тройной системы.
3. Правило треугольников. Правило Тарасенкова.
4. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем.

Лабораторная работа № 7

Определение коэффициента распределения уксусной кислоты между водой и углеводородом

Цель работы: определение коэффициента распределения уксусной кислоты между водной и углеводородной фазами

Используемое оборудование и реактивы

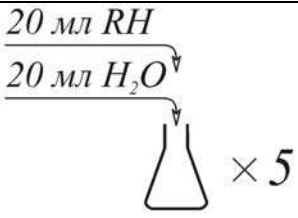
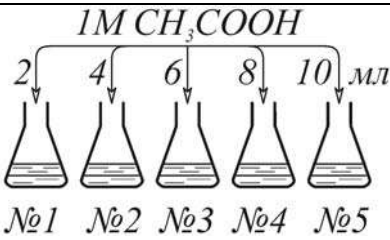
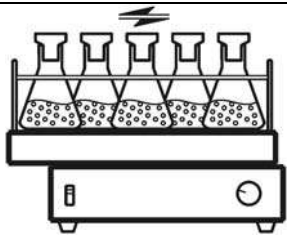
Оборудование:

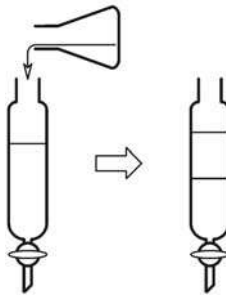
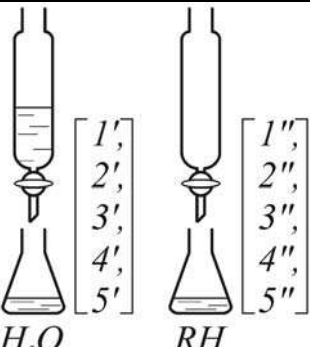
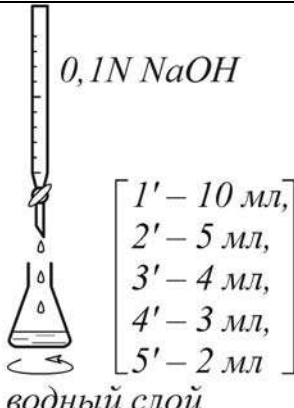
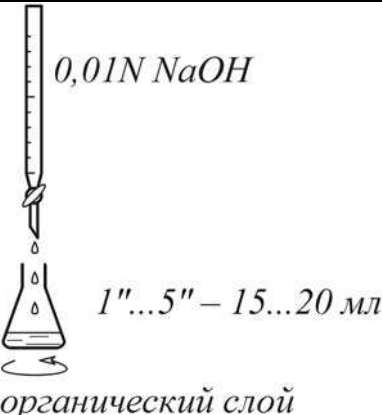
конические колбы; лабораторный встряхиватель; лабораторные штативы; делительные воронки; мерная посуда для жидкостей; бюретки для титрования.

Реактивы:

дистиллированная вода; углеводороды (толуол, октан, гептан и т.п.); раствор CH_3COOH 1 моль/л; раствор NaOH 0,1 г-экв/л; раствор NaOH 0,01 г-экв/л; индикатор (фенолфталеин, метилоранж).

Порядок выполнения работы

	Блок-схема	Ход работы
①		В пяти конических колбах готовят одинаковые смеси заданного углеводорода (RH) с водой.
②		В приготовленные смеси добавляют различное количество раствора уксусной кислоты.
③		Колбы устанавливают на встряхиватель и оставляют смеси перемешиваться на 30-40 мин.

④	 <p>органический слой водный слой</p>	Содержимое колб переливают в делительные воронки и дают отстояться.
⑤	 <p>H_2O RH</p>	Разделяют водный и органический слой
⑥	 <p>0,1N NaOH</p> <p>водный слой</p>	Титруют пробы водных слоев, содержащих уксусную кислоту, 0,1 N NaOH. Рекомендуемые объемы проб для титрования №1' – 10 мл, №2' – 5 мл, №3' – 4 мл, №4' – 3 мл, №5' – 2 мл. Индикатор – метилоранж или фенолфталеин. Результаты титрования заносят в таблицу.
⑦	 <p>0,01N NaOH</p> <p>органический слой</p>	Титруют пробы органических слоев, содержащих уксусную кислоту, 0,01 N NaOH. Рекомендуемые объемы проб для титрования №1'...5' – 15...20 мл. Индикатор – метилоранж или фенолфталеин. Результаты титрования заносят в таблицу.

Обработка результатов

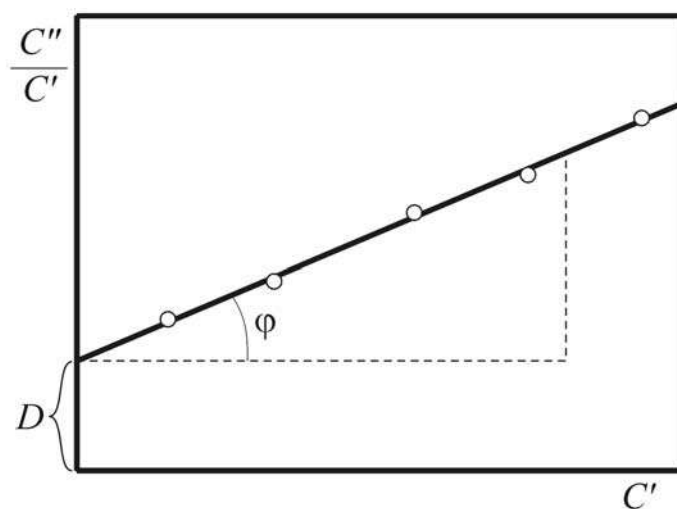
Экспериментальные и расчетные данные сводят в таблицу:

Номер опыта	Объем пробы на титрование, мл		Объем NaOH, пошедший на титрование, мл		Концентрация CH_3COOH , моль/л		$\frac{C''}{C'}$
	водный слой	органический слой	водный слой	органический слой	водный слой (C')	органический слой (C'')	
1							
2							
...							

Концентрация уксусной кислоты в пробе:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{пробы}}}, \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

По результатам расчетов строят график в координатах $\frac{C''}{C'}$ от C' .



$$\frac{C''}{C'} = D + \frac{2D^2}{K_c} \cdot C'.$$

Величину D определяют из отсечения по оси ординат:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2D^2}{K_c}.$$

Значение коэффициента распределения K_c находят с помощью уравнения

$$K_c = \frac{2D^2}{\operatorname{tg}\varphi}.$$

Вывод: Исследование растворов различной концентрации уксусной кислоты в системе углеводород – вода позволило определить значение коэффициента распределения уксусной кислоты между двумя фазами. При 20 °С $K_c =$

Контрольные вопросы

1. Распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами.
2. Отклонение от закона распределения при изменении состояния растворенных молекул в одной из фаз системы.
3. Экстракция из растворов. Влияние различных факторов на эффективность экстракции.
4. Определение коэффициента распределения.

Лабораторная работа № 8

Определение электропроводности раствора электролита

Цель работы: исследование зависимости удельной, эквивалентной электропроводности и степени диссоциации раствора слабого электролита от концентрации.

Используемое оборудование и реактивы

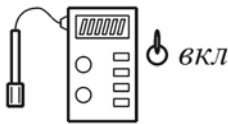
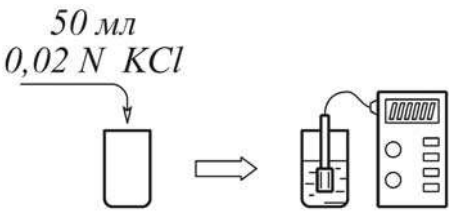
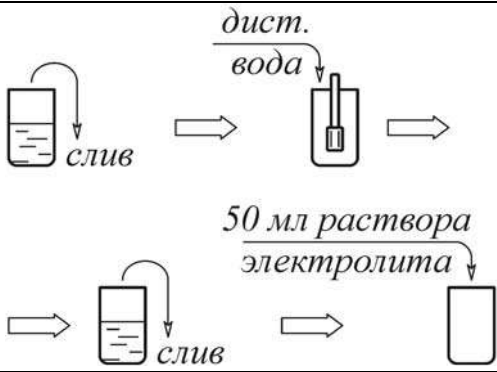
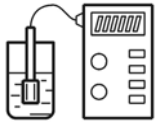
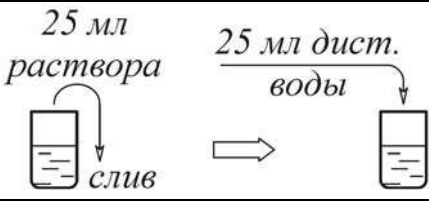
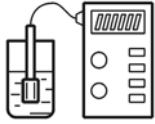
Оборудование:

кондуктометр; лабораторный штатив; химический стакан на 100 мл; мерная посуда для жидкостей.

Реактивы:

дистиллированная вода; раствор KCl 0,02 г-экв/л; раствор CH₃COOH 0,1 г-экв/л; раствор NH₄OH 0,1 г-экв/л.

Порядок выполнения работы

	Блок-схема	Ход работы
①		<p>Включают кондуктометр и дают ему прогреться (в соответствии с инструкцией к прибору). Как правило, время прогрева составляет 15-20 мин.</p>
②		<p>В стакан помещают 50 мл 0,02 N раствора KCl. Опускают в стакан электрод. Определяют температуру раствора в стакане. По инструкции к прибору настраивают и калибруют кондуктометр с учетом концентрации KCl и температуры раствора (см. таблицу удельной электропроводности KCl).</p>
③		<p>Раствор KCl выливают из стакана. Тщательно ополаскивают стакан и электрод дистиллированной водой. Наливают в стакан 50 мл исследуемого раствора слабого электролита.</p>
④		<p>Измеряют электропроводность раствора электролита. Полученный результат заносят в таблицу.</p>
⑤		<p>Для половинного разбавления, 25 мл раствора выливают из стакана, доливают в стакан 25 мл дистиллированной воды и перемешивают.</p>
⑥		<p>Измеряют электропроводность полученного раствора электролита. Результат измерений заносят в таблицу.</p>

⑦	\Rightarrow ⑤ \Rightarrow ⑥ \Rightarrow \Rightarrow ⑤ \Rightarrow ⑥ \Rightarrow ...	Раствор вновь разбавляют и измеряют его электропроводность несколько раз (по заданию преподавателя).
---	---	--

Примечания

Удельная электропроводность 0,02 N раствора KCl
при различной температуре

$t, ^\circ\text{C}$	$\chi \cdot 10^4, \text{ См/см}$	$\chi, \text{ См/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\chi \cdot 10^4, \text{ См/см}$	$\chi, \text{ См/м}$
14	21,93	0,22	24	27,12	0,27
16	22,94	0,23	26	28,19	0,28
18	23,97	0,24	28	29,27	0,29
20	25,01	0,25	30	30,36	0,30
22	26,06	0,26			

Полученные результаты

Экспериментальные и расчетные данные сводят в таблицу:

Концентрация исследуемого раствора $C, \text{ г-экв/л}$	Удельная электропроводность χ		Эквивалентная электропроводность $\lambda, \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{г-экв}}$	Степень диссоциации $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}$	Константа диссоциации K	$\frac{1}{\lambda}$	$\lambda \cdot C$
	См/м	См/см					
0,1							
0,05							
0,025							
0,0125							
...							

Обработка результатов

Полученные значения удельной электропроводности ($\chi, \text{ См/м}$) выражают в См/см . Затем вычисляют эквивалентную электропроводность (λ) исследуемых растворов:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}, \quad \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{г-экв}}.$$

Рассчитывают значение эквивалентной электропроводности (для исследуемого электролита) при бесконечном разбавлении λ^∞ :

$$\lambda^\infty = \lambda_K^\infty + \lambda_A^\infty.$$

Предельные подвижности ионов ($\lambda_K^\infty, \lambda_A^\infty$) в воде при 25 °С равны:

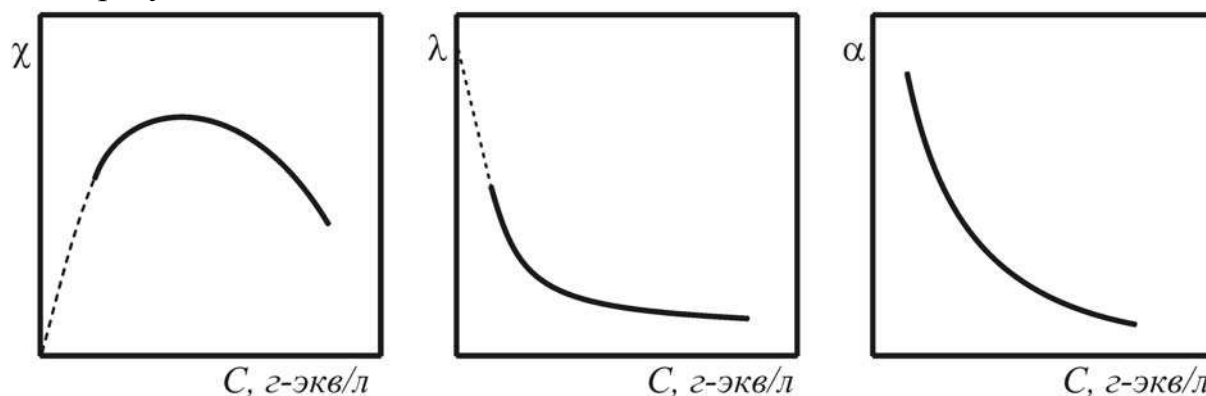
$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\infty = 350; \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty = 41; \lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty = 73,5; \lambda_{\text{OH}^-}^\infty = 198 \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{г-экв}}.$$

По значениям эквивалентной электропроводности λ и эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении λ^∞ рассчитывают степень диссоциации исследуемого электролита при различных концентрациях растворов ($\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}$).

Используя известное соотношение $K \cong \alpha^2 C$, вычисляют значения константы диссоциации исследуемого слабого электролита. Рассчитывают значения $\frac{1}{\lambda}$ и $\lambda \cdot C$.

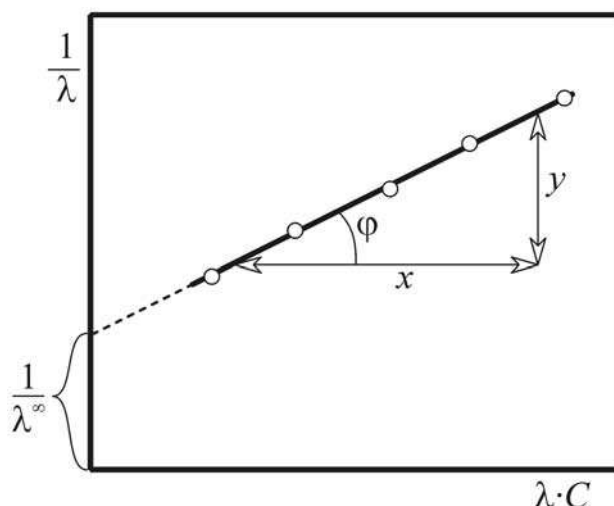
Экспериментальные и расчетные величины заносят в таблицу.

Строят графики зависимости χ от C , λ от C , α от C и анализируют полученные результаты.



Строят зависимость $\frac{1}{\lambda}$ от $\lambda \cdot C$, которая описывается уравнением

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^\infty} + \frac{1}{(\lambda^\infty)^2 K} \cdot \lambda \cdot C.$$



$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{y}{x}; \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{(\lambda^{\infty})^2 K}; \quad K = \frac{1}{(\lambda^{\infty})^2 \operatorname{tg} \varphi}.$$

По графику находят величину константы диссоциации и сопоставляют с табличным результатом ($K_{\text{сп.}}$).

Вывод: Исследована зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита. Графическим методом с использованием закона разбавления Оствальда найдена величина константы диссоциации электролита $K = \dots$ (20 °C).

Контрольные вопросы

1. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа электролитической диссоциации.
2. Скорость движения ионов. Числа переноса.
3. Удельная электропроводность, ее зависимость от природы электролита, температуры.
4. Эквивалентная электропроводность, ее зависимость от природы электролита, температуры.
5. Подвижность ионов. Закон Кольрауша. Уравнение Онзагера.
6. Применение измерений электропроводности для определения величин α , K , ΔH° , ΔS° .

Лабораторная работа № 9

Определение изменения термодинамических функций реакции, протекающей в гальваническом элементе

Цель работы: определение изменения изобарного потенциала (ΔG), энтропии (ΔS) и энтальпии (ΔH) реакции, протекающей в гальваническом элементе.

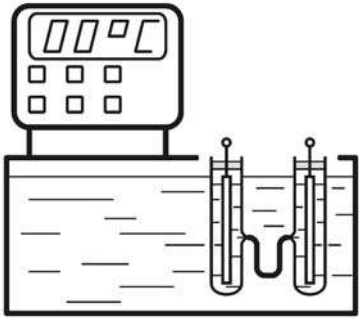
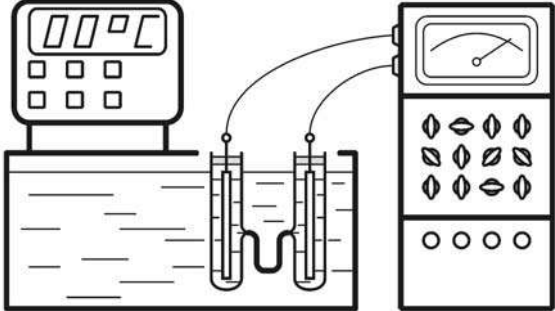
Используемое оборудование

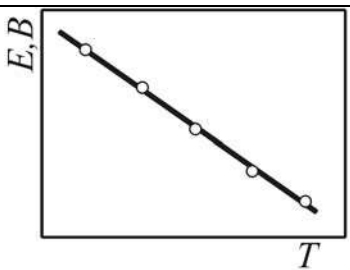
термостат водяной; потенциостат, или потенциометр, или мультиметр;
гальванические элементы:



и др.

Порядок выполнения работы

	Блок-схема	Ход работы
①		<p>Выбирают гальванический элемент. Помещают его в термостат и выдерживают при первой из выбранных температур 10...15 мин.</p>
②		<p>Подключают к гальваническому элементу потенциостат и измеряют ЭДС элемента. Результаты заносят в таблицу.</p>

③	$\Rightarrow T_i = T_{i-1} + \Delta T \Rightarrow 10 \dots 15 \text{ мин} \Rightarrow ② \Rightarrow$ $\Rightarrow T_i = T_{i-1} + \Delta T \Rightarrow 10 \dots 15 \text{ мин} \Rightarrow ② \Rightarrow$...	Увеличивают температуру термостата на $5 \dots 10^\circ\text{C}$. Выдерживают гальванический элемент при этой температуре $10 \dots 15 \text{ мин}$. Измеряют ЭДС. Измерения проводят при 4-5 температурах.
④		По экспериментальным данным строят зависимость ЭДС от температуры.
⑤	$-\Delta G^0 = W'_m = z \cdot F \cdot E$ $\Delta H^0 = \Delta G^0 + z \cdot F \cdot T \frac{dE}{dT}$ $\Delta S^0 = z \cdot F \frac{dE}{dT}$	Вычисляют изменения термодинамических функций электрохимической реакции. Анализируют работу выбранного гальванического элемента и сопоставляют опытные и расчетные значения.

Полученные данные и результаты расчетов сводят в таблицу:

T, K	ЭДС, В	$\frac{dE}{dT}$	ΔH^0 , Дж	ΔG^0 , Дж	ΔS , Дж

Первый гальванический элемент

Схема элемента	$(-) \text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{AgNO}_3 \text{Ag} (+)$
Электродные реакции	$(-) \text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e, \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В};$ $(+) \text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}^0, \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В};$ <hr/> $\text{Cu}^0 + 2 \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}^0.$
ЭДС гальванического элемента	$E = \varphi_+ - \varphi_- = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}}, \quad z = 2,$ <p>где $E^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0$ – разность стандартных потенциалов электродов</p>

Второй гальванический элемент

Схема элемента	$(-) \text{Fe} \text{FeSO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu} (+)$
Электродные реакции	$(-) \text{Fe}^0 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e, \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ В};$ $(+) \text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^0, \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В};$ <hr/> $\text{Fe}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$
ЭДС гальванического элемента	$E = \varphi_+ - \varphi_- = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}},$ где $E^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0$

Третий гальванический элемент

Схема элемента	$(-) \text{Ag, AgCl} \text{KCl}_{\text{насыщ.}} \text{KCl}_{\text{насыщ.}} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} (+)$
Электродные реакции	$(-) \text{Ag}^0 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} + e, \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}}^0 = 0,222 \text{ В};$ $(+) \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}^0 + 2\text{Cl}^-, \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Hg}}^0 = 0,268 \text{ В};$ <hr/> $2\text{Ag}^0 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{AgCl} + 2\text{Hg}^0$
ЭДС гальванического элемента	$E = \varphi_+ - \varphi_- = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-, \text{xc}}}{a_{\text{Cl}^-, \text{кал}}},$ где $E^0 = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Hg}}^0 - \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}}^0$

Электродные потенциалы хлорсеребряного и каломельного электродов связаны с активностью ионов хлора следующими соотношениями (298 К):

$$\varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}}^0 = 0,2224 - 0,0257 \cdot \ln a_{\text{Cl}^-},$$

$$\varphi_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Hg}}^0 = 0,2678 - 0,0257 \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

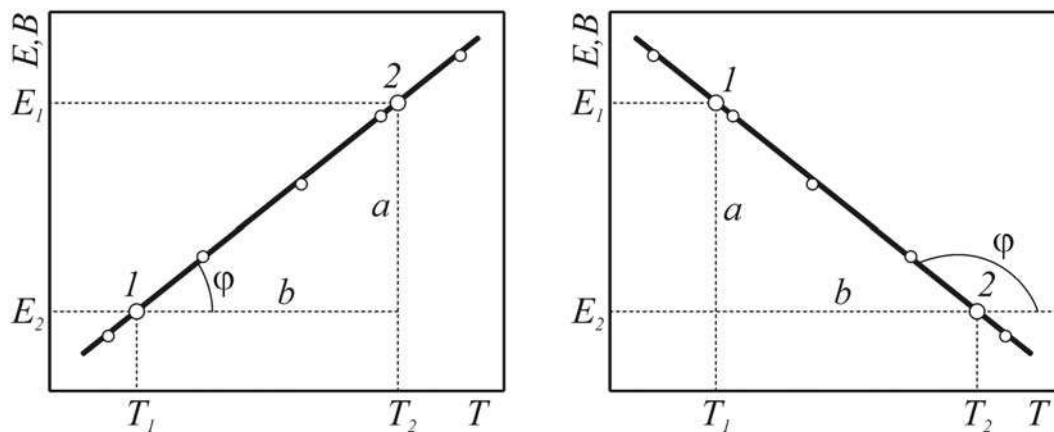
Обычно употребляют каломельные электроды с содержанием KCl 0,1М; 1,0М и насыщенный раствор. Их потенциалы при 298 К равны соответственно 0,3337; 0,2801 и 0,2417 В.

Четвертый гальванический элемент

Схема элемента	$(-) \text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu} (+)$
Электродные реакции	$(-) \text{Zn}^0 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e, \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,783 \text{ В};$ $(+) \text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^0, \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В};$ <hr/> $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$
ЭДС гальванического элемента	$E = \varphi_+ - \varphi_- = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}},$ где $E^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0$

Обработка результатов

Анализируют зависимость ЭДС от температуры графическим методом. В зависимости от типа выбранного гальванического элемента реализуется один из двух возможных вариантов:



Из графика определяют значение температурного коэффициента ЭДС:

$$\frac{dE}{dT} = \operatorname{tg} \varphi = \frac{a}{b} = \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2}.$$

Если $\frac{dE}{dT} = 0$, энергия реакции ($\Delta H < 0$, реакция экзотермическая) полностью превращается в электрическую работу:

$$(\Delta H^0 = \Delta G^0 + z F T \frac{dE}{dT}, -\Delta G^0 = W'_m = z F E).$$

Если $\frac{dE}{dT} > 0$, то получаемая работа ($W'_m = z F E$) больше энергии, освобождающейся в результате реакции, избыток энергии черпается из окружающей среды. Если реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), то работа полностью производится за счет энергии окружающей среды.

При $\frac{dE}{dT} < 0$ получаемая энергия меньше энергии, доставляемой реакцией, часть энергии выделяется в виде теплоты в окружающую среду.

Далее для всех выбранных температур вычисляют изменение изобарного потенциала реакции

$$\Delta G = -z F E, \text{ Дж},$$

где $z F$ – количество электричества, переносимое 1 z -ионом металла, Кл;

z – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе;

F – число Фарадея, равное $96500 \frac{\text{Кл}}{z - \text{экв}}$.

Вычисляют изменение энтропии (ΔS) и энтальпии (ΔH) реакции:

$$\Delta S = z F \frac{dE}{dT}, \text{ Дж};$$

$$\Delta H = \Delta G + z F T \frac{dE}{dT}, \text{ Дж}.$$

На основании полученных результатов делают вывод о характере процесса, протекающего в гальваническом элементе.

Вывод: Исследована зависимость ЭДС гальванического элемента (_____) от температуры. Реакция _____, $\frac{dE}{dT}$ _____ 0, _____. Определены изменения изобарного потенциала (ΔG =_____), энтропии (ΔS =_____) и энтальпии (ΔH =_____)

Контрольные вопросы

1. Гальванический элемент и его электродвижущая сила.
2. Термодинамика гальванического элемента.
3. Химические и концентрационные гальванические элементы.
4. Стандартные элементы и электроды.
5. Определение ΔH , ΔS , ΔG электрохимического процесса, протекающего в гальваническом элементе.

Лабораторная работа № 10

Определение водородного показателя раствора

Цель работы: определение водородного показателя исследуемого раствора по результатам измерений ЭДС хингидрон-хингидронного и хингидронно-каломельного элементов, в которых исследуемый кислый раствор помещен в хингидронный электрод.

Используемое оборудование и реактивы

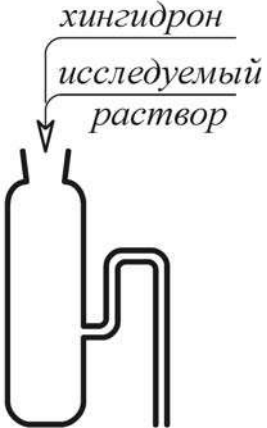
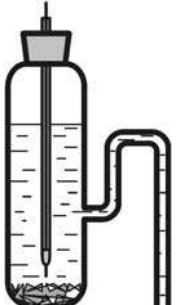
Оборудование:

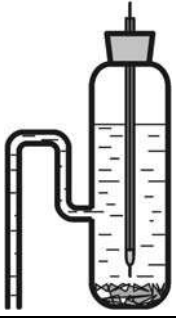
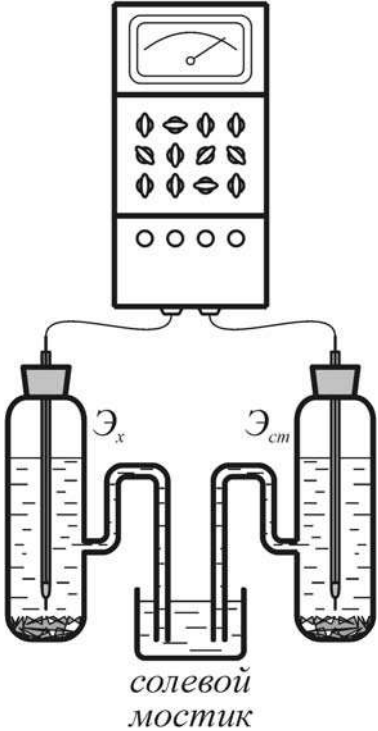
потенциостат, или потенциометр, или мультиметр; хингидронный электрод 2 шт.; каломельный электрод; солевой мостик.

Реактивы:

анализируемый кислый раствор; хингидрон.

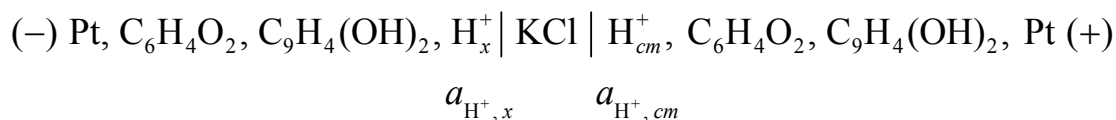
Порядок выполнения работы

Блок-схема		Ход работы
①		Заливают исследуемый раствор кислоты в сосуд хингидронного электрода примерно на 2/3 высоты, вносят в раствор небольшое количество хингидрона и перемешивают.
②		Закрывают сосуд пробкой, на которой закреплен металлический электрод, не допуская попадания пузырьков воздуха в носик сосуда, который должен быть заполнен раствором.

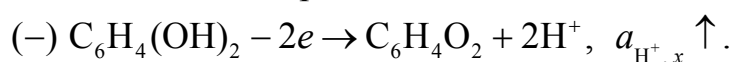
③		<p>Аналогичным образом готовят другой хингидронный электрод, содержащий раствор с известным рН.</p>
④	 <p style="text-align: center;">солевой мостик</p>	<p>Электроды приводят в контакт друг с другом, для чего их носики погружают в стакан с раствором KCl (солевой мостик), образуя двойной хингидронный элемент, и подключают к потенциостату или мультиметру. Определяют величину ЭДС хингидронно- хингидронного элемента (E_1).</p>
⑤		<p>Затем заменяют в элементе хингидронный электрод, содержащий раствор с известным рН, на каломельный электрод и замеряют ЭДС хингидронно-каломельного элемента (E_2), в котором положительным электродом является хингидронный.</p>

Двойной хингидронный элемент

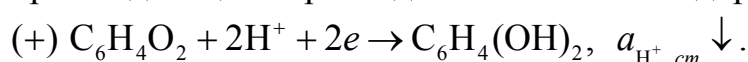
Схема элемента при $a_{\text{H}^+, \text{cm}} > a_{\text{H}^+, \text{x}}$:



На отрицательном электроде протекает процесс окисления гидрохинона до хинона с образованием ионов водорода:



На положительном электроде протекает процесс восстановления хинона до гидрохинона, сопровождающийся расходом ионов водорода:



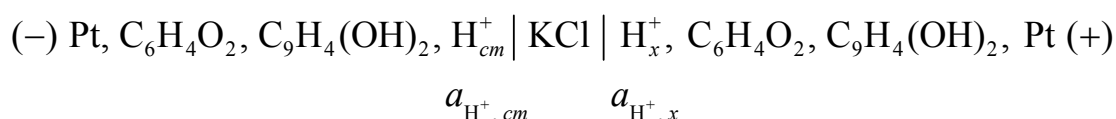
ЭДС двойного хингидронного элемента:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{cm}} - \varphi_{\text{x}} = \left| \varphi_{\text{x2}} = \varphi_{\text{x2}}^0 - 0,059 \text{pH} \right| = -0,059 \text{pH}_{\text{cm}} + 0,059 \text{pH}_{\text{x}}.$$

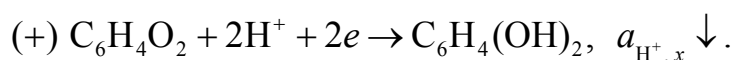
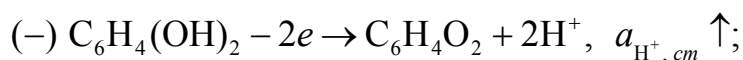
Уравнение для расчета величины pH исследуемого раствора:

$$\text{pH}_{\text{x}} = \text{pH}_{\text{cm}} + \frac{E}{0,059}.$$

Схема гальванического элемента при $a_{\text{H}^+, \text{x}} > a_{\text{H}^+, \text{cm}}$:



Электродные реакции:



ЭДС гальванического элемента:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{x}} - \varphi_{\text{cm}} = \left| \varphi_{\text{x2}} = \varphi_{\text{x2}}^0 - 0,059 \text{pH} \right| = -0,059 \text{pH}_{\text{x}} + 0,059 \text{pH}_{\text{cm}}.$$

Уравнение для расчета величины pH исследуемого раствора:

$$\text{pH}_{\text{x}} = \text{pH}_{\text{cm}} - \frac{E}{0,059}.$$

Хингидронно-каломельный элемент

<p>Схема гальванического элемента:</p> $(-) \text{ Pt} \mid \text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl} \mid \text{H}_x^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_9\text{H}_4(\text{OH})_2 \mid \text{Pt} (+)$
<p>Электродные реакции:</p> $(-) 2 \text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2e;$ $(+) \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2.$
<p>ЭДС гальванического элемента:</p> $E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{x_2} - \varphi_{\kappa} = \varphi_{x_2}^0 - 0,059 \text{pH}_x - \varphi_{\kappa} =$ $= \text{для насыщ. раствора KCl } \varphi_{\kappa} = 0,241 \text{ В} = \varphi_{x_2}^0 - 0,059 \text{pH}_x - 0,241.$
<p>Уравнение для расчета величины pH исследуемого раствора:</p> $\text{pH}_x = \frac{\varphi_{x_2}^0 - 0,241 - E}{0,059}.$

Обработка результатов

Рассчитывают pH исследуемого раствора по величине ЭДС двойного хингидронного элемента (E_1):

а) Если $a_x > a_{cm}$, т.е. $\mathcal{E}_x(+)$, то

$$E_1 = \varphi_x - \varphi_{cm} = \frac{RT}{F} (\ln a_x - \ln a_{cm}) = 0,059 (\text{pH}_{cm} - \text{pH}_x);$$

$$\text{pH}_x = \text{pH}_{cm} - \frac{E_1}{0,059}.$$

б) Если $a_{cm} > a_x$, т.е. $\mathcal{E}_{cm}(+)$, то

$$\text{pH}_x = \text{pH}_{cm} + \frac{E_1}{0,059};$$

$$\text{pH} = -\lg a_x.$$

Рассчитывают pH исследуемого раствора по величине ЭДС хингидронно-каломельного элемента (E_2):

$$E_2 = \varphi_x - \varphi_{\kappa} = \varphi_x^0 + \frac{RT}{F} \ln a_x - \varphi_{\kappa}^0 = \varphi_x^0 - \varphi_{\kappa}^0 - 0,059 \text{pH}_x;$$

$$\text{pH}_x = \frac{\varphi_x^0 - \varphi_{\kappa}^0 - E_2}{0,059}.$$

Вывод: По результатам измерений ЭДС хингидрон-хингидронного и хингидронно-каломельного элементов определен водородный показатель исследуемого раствора $pH_x = \dots$

Контрольные вопросы

1. Возникновение потенциала на границе двух фаз.
2. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста.
3. Электроды I и II рода. Окислительно-восстановительные электроды. Газовые и амальгамные электроды.
4. Индикаторные электроды (водородный, хингидронный, стеклянный).
5. Электроды сравнения (хлорсеребряный, каломельный).
6. Измерение электродных потенциалов.

Лабораторная работа № 11

Кондуктометрическое и потенциометрическое титрование

Цель работы: определение количества раствора сильного или слабого электролита (кислоты или основания) по изменению электропроводности (сопротивления) или водородного показателя раствора при его титровании (основанием или кислотой).

Используемое оборудование и реактивы

Оборудование:

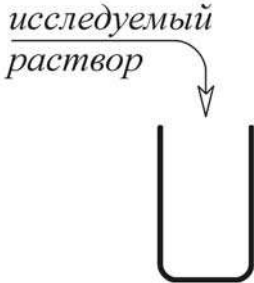
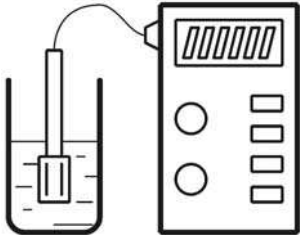
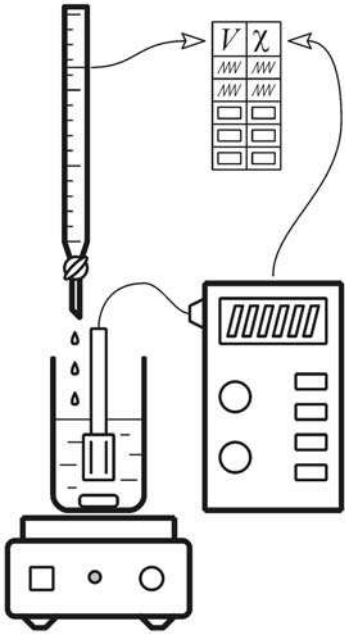
кондуктометр; потенциометр (рН-метр); лабораторные штативы; магнитные мешалки; бюретки; химические стаканы; мерная посуда для жидкостей.

Реактивы:

дистиллированная вода; растворы щелочи и кислоты с известной концентрацией.

1.Кондуктометрическое титрование

Порядок выполнения работы

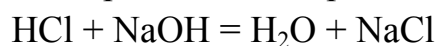
Блок-схема		Ход работы												
①		Разбавленный водой исследуемый раствор электролита, например кислоты, помещают в химический стакан.												
②		Знакомятся с устройством и работой кондуктометра. Включают и прогревают кондуктометр в течение 15 мин. Замеряют электропроводность исследуемого раствора.												
③	 <table data-bbox="574 1097 654 1254"><tr><td>V</td><td>χ</td></tr><tr><td>///</td><td>///</td></tr><tr><td>///</td><td>///</td></tr><tr><td> </td><td> </td></tr><tr><td> </td><td> </td></tr><tr><td> </td><td> </td></tr></table>	V	χ	///	///	///	///							Устанавливают магнитную мешалку и бюретку. Затем из бюретки добавляют к исследуемому раствору по 0,2 мл титрующего раствора, например 1 N NaOH, и измеряют электропроводность раствора. Во время титрования мешалка должна работать непрерывно. Полученные результаты сводят в таблицу. Измерения завершают, когда ход кривой титрования существенно изменится, т.е. электропроводность начнет интенсивно повышаться, после чего делают еще 4...5 измерений.
V	χ													
///	///													
///	///													

Обработка результатов

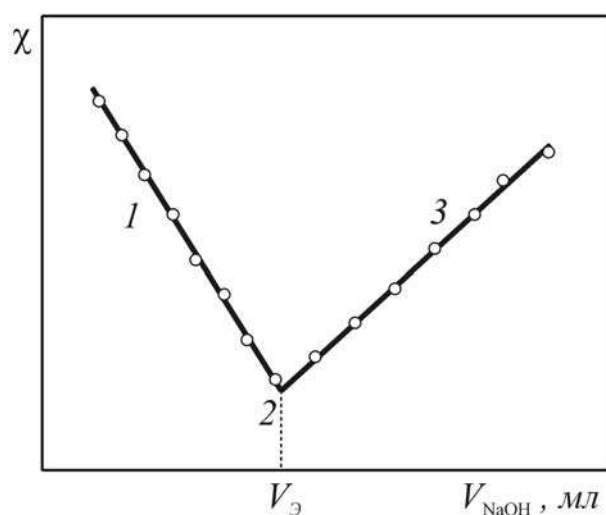
Результаты кондуктометрического титрования сводят в таблицу.

Объем титранта, мл	Удельная электропроводность (χ), См/м
0,2	
0,4	
...	

Строят график кондуктометрического титрования.



$$\chi = \alpha \cdot C \cdot 10^3 \cdot F(U_K + U_A)$$



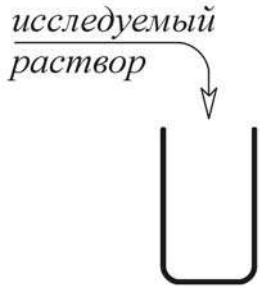
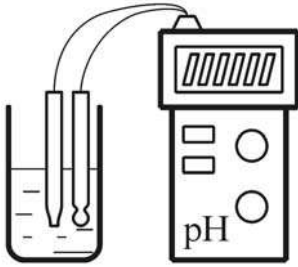
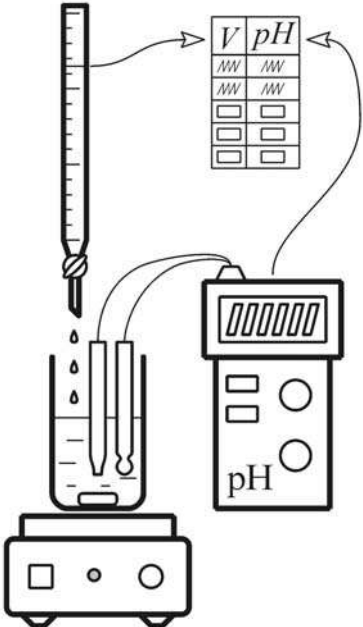
1. $\chi \downarrow$, т.к. $\downarrow C_{\text{H}^+}$ (H^+ , Cl^- , Na^+)
2. $\chi = \text{const}$, $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ (Na^+ , Cl^-)
3. $\chi \uparrow$, т.к. $\uparrow C_{\text{OH}^-}$ (OH^- , Cl^- , Na^+)

Определяют точку эквивалентности ($V_{\text{э}}$) и вычисляют объем раствора кислоты по формуле:

$$V_{\text{HCl}} = V_{\text{э}} \cdot \frac{N_{\text{NaOH}}}{N_{\text{HCl}}}.$$

2. Потенциометрическое титрование

Порядок выполнения работы

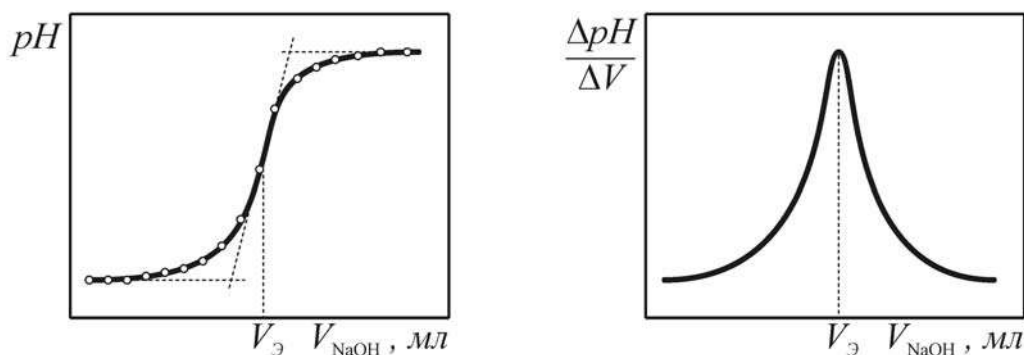
	Блок-схема	Ход работы
①		<p>Разбавленный водой исследуемый раствор электролита, например кислоты, помещают в химический стакан.</p>
②		<p>Знакомятся с устройством и работой потенциометра (рН-метра). Включают и прогревают потенциометр в течение 15...30 мин. Замеряют водородный показатель исследуемого раствора.</p>
③		<p>Устанавливают магнитную мешалку и бюретку. Затем из бюретки добавляют к исследуемому раствору по 1 мл титрующего раствора, например 1 N NaOH, и измеряют водородный показатель раствора. Во время титрования мешалка должна работать непрерывно. Полученные результаты сводят в таблицу. Когда величина рН скачкообразно изменится на несколько единиц, делают еще 4...5 измерений.</p>

Обработка результатов

Результаты потенциометрического титрования сводят в таблицу.

Объем титранта, мл	Водородный показатель
1,0	
2,0	
...	

Строят графики потенциометрического титрования в интегральной и дифференциальной форме.



Определяют точку эквивалентности ($V_э$) и вычисляют объем раствора кислоты по формуле

$$V_{HCl} = V_э \cdot \frac{N_{NaOH}}{N_{HCl}}.$$

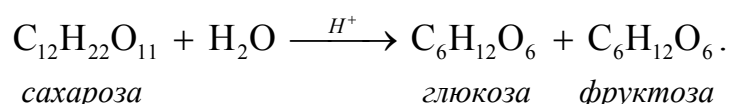
Вывод: Кондуктометрическое и потенциометрическое титрование позволяет определить точку эквивалентности без применения индикатора. Результат кондуктометрического титрования $V_{HCl} = \underline{\hspace{2cm}}$ мл. Результат потенциометрического титрования $V_{HCl} = \underline{\hspace{2cm}}$ мл.

Контрольные вопросы

1. Удельная и эквивалентная электропроводность. Подвижность ионов.
2. Кондуктометрическое определение растворимости электролитов.
3. Кондуктометрическое титрование сильного раствора кислоты сильным основанием; слабой кислоты сильным основанием.
4. Потенциометрическое определение pH растворов.
5. Потенциометрическое титрование.

Лабораторная работа № 12
Исследование кинетики реакции первого порядка
(инверсия сахара)

Цель работы: определение эффективной константы скорости инверсии сахара:



При относительно небольших концентрациях сахарозы реакция подчиняется кинетическим уравнениям реакции первого порядка:

$$W = k \cdot C_{\text{сах}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}^+} = k' \cdot C_{\text{сах}}$$

– дифференциальное уравнение;

$$\ln C = \ln C_0 - k't$$

– интегральное уравнение,

где $k' = C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}^+}$ – эффективная константа скорости реакции, включающая концентрацию воды (55,5 моль/л), сохраняющую свое постоянство в ходе реакции, и концентрацию кислоты, являющейся катализатором реакции;
 C_0 – начальная концентрация сахарозы;
 C – концентрация сахарозы в момент времени t от начала реакции.

Об изменении концентрации сахарозы в ходе реакции (за которой следят с помощью поляриметра) судят по изменению угла вращения плоскости поляризации света. Сахароза вращает плоскость поляризации света вправо ($\alpha = 66,55^\circ$), глюкоза также вправо ($\alpha = 52,5^\circ$), а фруктоза влево ($\alpha = -91,9^\circ$). Поэтому по мере протекания реакции угол вращения уменьшается до нуля, а затем становится отрицательным.

Используемое оборудование и реактивы

Оборудование:

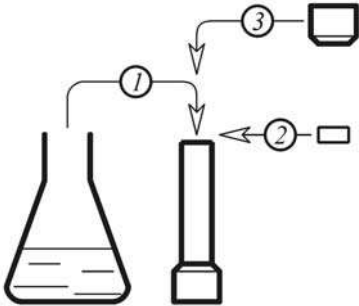
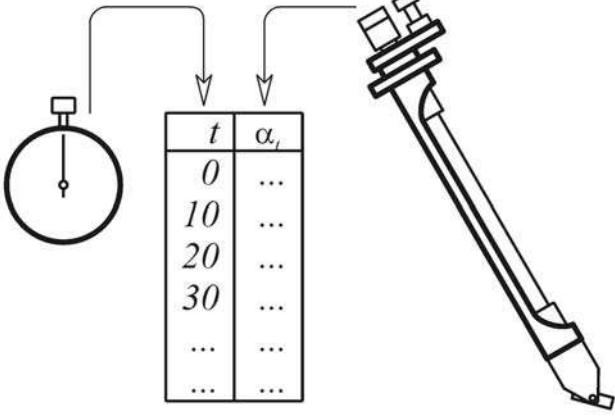
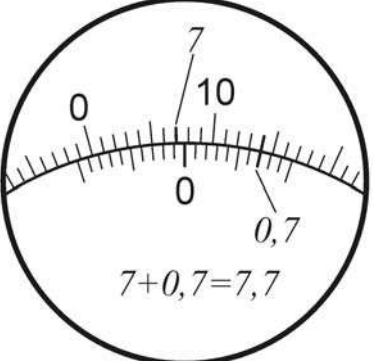
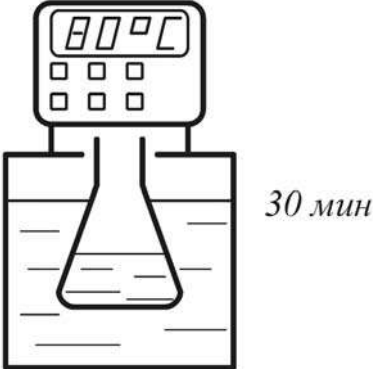
поляриметр; термостат; аналитические весы; мерные колбы на 50 мл; мерная посуда для жидкостей; секундомер.

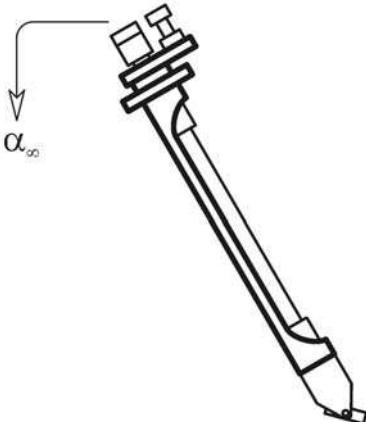
Реактивы:

вода дистиллированная; сахар; раствор HCl с концентрацией 1 г-экв/л.

Порядок выполнения работы

	Блок-схема	Ход работы
①		<p>В мерной колбе на 50 мл готовят 15...25 % раствор сахара в дистиллированной воде (концентрация указывается преподавателем).</p> <p>Знакомятся с устройством поляриметра, делают пробные определения нулевого положения без поляриметрической трубки и отсчеты углов по нониусу.</p>
②		<p>Для этого включают лампу и с помощью зеркала фокусируют свет.</p> <p>Вращением диска анализатора добиваются равномерного освещения поля окуляра (чтобы все три части поля окуляра были равномерно затемненными).</p>
③		<p>При правильной настройке поляриметра отсчет по шкале, в верхнем окуляре, будет нулевым</p>
④		<p>Переносят 25 мл приготовленного раствора сахара в коническую колбу и приливают к нему 25 мл 1 N раствора HCl. В момент добавления кислоты к раствору сахара запускают секундомер.</p>

⑤		Раствор быстро перемешивают и наливают в поляризметрическую трубку. Для этого ставят открытую с одного конца трубку вертикально, до краев наполняют ее раствором, осторожно надвигают сбоку покровное стекло (во избежание попадания воздуха в кювету) и закручивают прижимную обойму.														
⑥	 <table data-bbox="394 889 537 1180"><tr><th>t</th><th>α_t</th></tr><tr><td>0</td><td>...</td></tr><tr><td>10</td><td>...</td></tr><tr><td>20</td><td>...</td></tr><tr><td>30</td><td>...</td></tr><tr><td>...</td><td>...</td></tr><tr><td>...</td><td>...</td></tr></table>	t	α_t	0	...	10	...	20	...	30	Затем протирают стекла и трубку фильтровальной бумагой и помещают ее в поляриметр. Делают замеры угла вращения (α_t) сразу после того, как поместили трубку в поляриметр, а также через 10, 20, 30, 45, 60 и 75 минут от начала опыта (момента слива растворов сахара и кислоты).
t	α_t															
0	...															
10	...															
20	...															
30	...															
...	...															
...	...															
⑦	 <p>$7 + 0,7 = 7,7$</p>	Пример отсчета угла вращения (плоскости поляризации света) по нониусу.														
⑧	 <p>30 мин</p>	Для определения предельного угла вращения (α_∞) колбу с остатком кислого раствора сахара помещают на 30 мин в термостат при 80 °C.														

⑨		<p>Затем охлаждают раствор до комнатной температуры, заполняют этим раствором поляризметрическую трубку и проводят определение α_∞.</p>
---	---	--

Обработка результатов

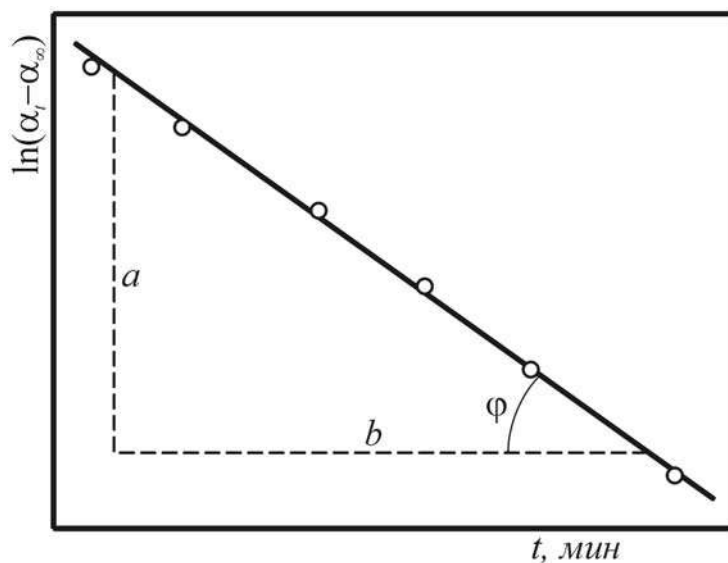
Опытные данные и результаты расчетов сводят в таблицу.

Время реакции, t , мин	Угол вращения, α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$

Между концентрациями сахара (C_0 , C) и разностями углов вращения ($\alpha_0 - \alpha_\infty$, $\alpha_t - \alpha_\infty$) выполняются следующие пропорциональные зависимости: $C_0 \sim (\alpha_0 - \alpha_\infty)$, $C \sim (\alpha_t - \alpha_\infty)$, поэтому интегральное уравнение $\ln C = \ln C_0 - k't$ выражается следующим образом:

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - k't$$

и используется для графического определения эффективной константы скорости инверсии сахара k' .



Из совместного рассмотрения графической зависимости и кинетического уравнения следует, что

$$k' = \operatorname{tg} \varphi, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{a}{b}.$$

Вывод: Поляриметрическим методом изучена кинетика реакции инверсии сахара. Установлено, что процесс подчиняется закону кинетики первого порядка. Найдена эффективная константа скорости данной реакции при комнатной температуре – $k' = \underline{\hspace{2cm}}$.

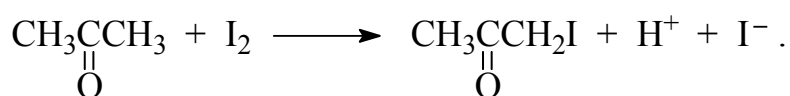
Контрольные вопросы

1. Молекулярность и порядок реакции.
2. Способы определения порядка реакций.
3. Кинетика односторонних реакций простых типов.
4. Механизм мономолекулярных реакций.
5. Экспериментальное определение константы скорости реакции первого порядка и вычисление энергии активации.

Лабораторная работа № 13

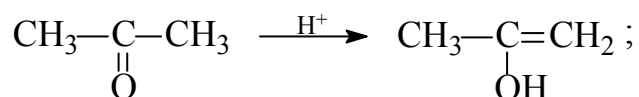
Исследование кинетики реакции второго порядка

Цель работы: определение константы скорости и энергии активации реакции иодирования ацетона

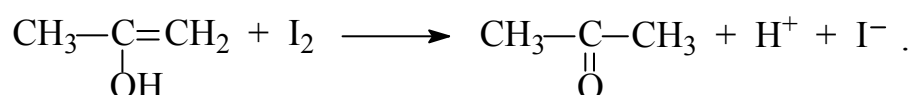


Известно, что в кислой среде эта реакция осуществляется в две стадии:

– стадия таутомерного превращения кетона в енол (*медленная, скорость определяющая стадия*):



– стадия присоединения иода енолом:



Скорость реакции иодирования ацетона в кислой среде определяется скоростью медленной стадии енолизации ацетона, следовательно, зависит от концентрации ацетона, ионов водорода, и подчиняется кинетическим уравнениям реакции второго порядка:

$$W = k(C_A - C_X)(C_A + C_X);$$

$$k = \frac{1}{t(C_A^0 + C_{H^+}^0)} \ln \frac{C_A^0(C_{H^+}^0 + C_X)}{C_{H^+}^0(C_A^0 - C_X)};$$

$$\ln \frac{C_{H^+}^0 + C_X}{C_A^0 - C_X} = -\ln \frac{C_A^0}{C_{H^+}^0} + (C_A^0 + C_{H^+}^0)kt,$$

где C_A^0 и $C_{H^+}^0$ – начальная концентрация ацетона и ионов водорода, соответственно;

C_X – концентрация ацетона, превратившегося за время t от начала реакции.

Используемое оборудование и реактивы

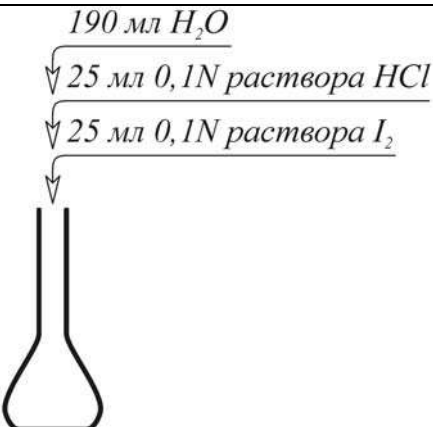
Оборудование:

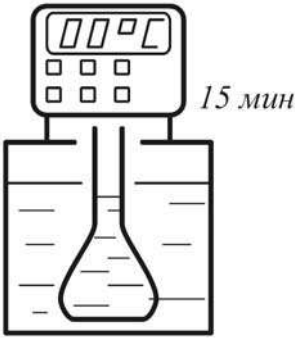
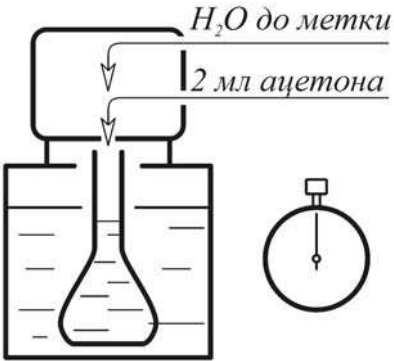
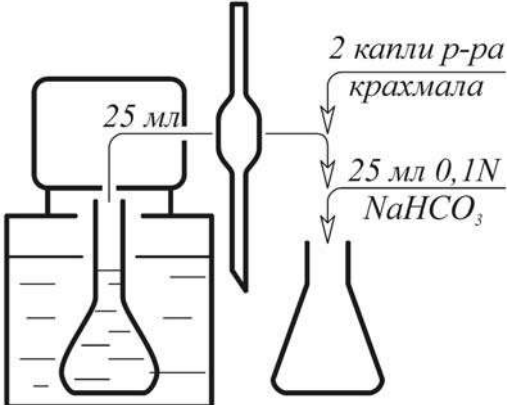
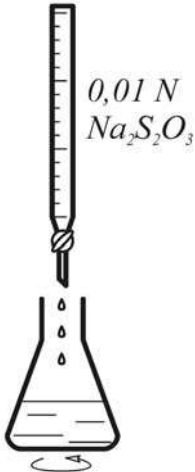
термостат; мерные колбы на 250 мл; конические колбы на 100-250 мл; бюретка для титрования; мерная посуда для жидкостей; секундомер.

Реактивы:

вода дистиллированная; ацетон; раствор HCl с концентрацией 0,1 г-экв/л; раствор I_2 с концентрацией 0,1 г-экв/л; раствор $NaHCO_3$ с концентрацией 0,1 г-экв/л; раствор $Na_2S_2O_3$ с концентрацией 0,01 г-экв/л; раствор крахмала.

Порядок выполнения работы

Блок-схема		Ход работы
①		В мерную колбу, емкостью 250 мл наливают 25 мл 0,1 N раствора I_2 , 25 мл 0,1 N раствора HCl, добавляют дистиллированной воды, оставляя 3–5 мл до метки.

②		<p>Колбу помещают в термостат при заданной температуре (по заданию преподавателя) на 10–15 мин.</p>
③		<p>Через 10–15 мин в колбу добавляют 2 мл ацетона, доливают до метки дистиллированную воду и перемешивают.</p> <p>Этот момент принимают за начало реакции (запускают секундомер).</p> <p>Сразу после перемешивания отбирают нулевую пробу реакционной смеси.</p>
④		<p>Отобранную пробу реакционной смеси выливают в коническую колбу, содержащую 25 мл 0,1N раствора NaHCO_3 (для прекращения реакции). Туда же добавляют несколько капель раствора крахмала.</p>
⑤		<p>Пробу титруют 0,01N раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.</p>

⑥	$\Rightarrow ④ \Rightarrow ⑤ \Rightarrow$ $\Rightarrow ④ \Rightarrow ⑤ \Rightarrow$...	Последующие пробы отбирают через 20–30 мин при температуре проведения опыта 20–30 °С и через 7–15 мин при температуре опыта 40–50 °С. Всего необходимо отобрать 5–6 проб.
---	---	---

Обработка результатов

Начальные концентрации ионов водорода и ацетона рассчитывают по следующим формулам:

$$C_{H^+}^0 = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{колбы}} = \frac{0,100 \cdot 25,0}{250,0} = 1,00 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{л}};$$

$$C_A^0 = \frac{V_{ац} \cdot \rho_{ац}}{MM_{ац}} \cdot \frac{1}{V_{колбы}} = \frac{2,0 \cdot 0,79}{58} \cdot \frac{1}{0,25} = 1,09 \cdot 10^{-1} \frac{\text{моль}}{\text{л}},$$

где 0,79 г/см³ – плотность ацетона;

58 г/моль – молекулярная масса ацетона.

Концентрацию прореагировавшего ацетона (C_X) находят следующим образом:

$$C_X = \frac{V_0 - V_t}{V_{пр}} \cdot \frac{N_{Na_2S_2O_3}}{2}, \frac{\text{моль}}{\text{л}},$$

где V_0 , V_t – объем раствора $Na_2S_2O_3$ (мл), пошедший на титрование «нулевой» и последующих проб, отобранных по истечении t мин от начала реакции;

$V_{пр}$ – объем пробы реакционной смеси (мл) для титрования.

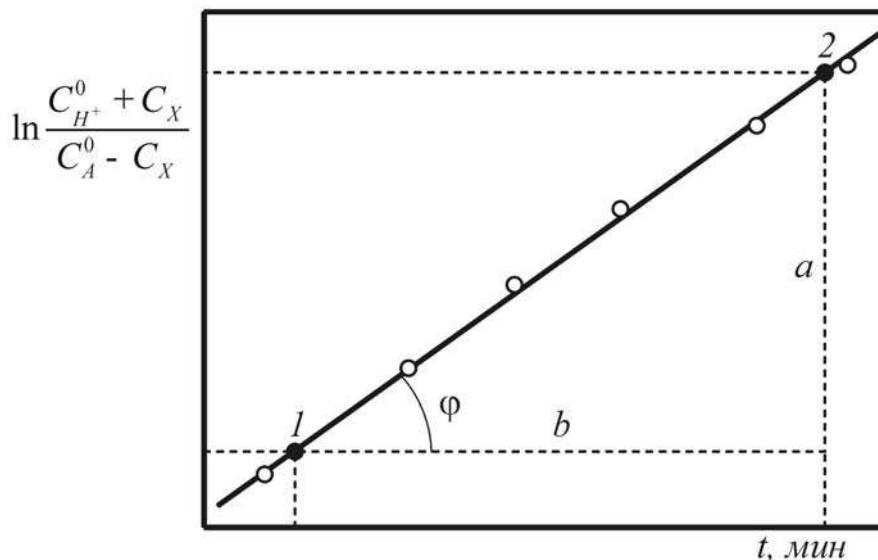
Экспериментальные данные и результаты расчетов вносят в таблицу:

$T, ^\circ C$	$t, \text{мин}$	$V_t, \text{мл}$	$C_X, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$\ln \frac{C_{H^+}^0 + C_X}{C_A^0 - C_X}$

Определение эффективной константы скорости енолизации ацетона проводят графическим методом, исследуя зависимость $\ln \frac{C_{H^+}^0 + C_X}{C_A^0 - C_X}$ от времени.

Уравнение прямой:

$$\ln \frac{C_{H^+}^0 + C_X}{C_A^0 - C_X} = -\ln \frac{C_A^0}{C_{H^+}^0} + (C_A^0 + C_{H^+}^0)kt.$$



Из рисунка следует, что:

$$\operatorname{tg} \varphi = k(C_A^0 + C_{H^+}^0),$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{a}{b} = \frac{\ln_2(\dots) - \ln_1(\dots)}{t_2 - t_1}.$$

Следовательно,

$$k = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{C_A^0 + C_{H^+}^0}.$$

Энергию активации реакции E_A оценивают по двум значениям констант скорости реакции (k_1 и k_2), определенным при двух различных температурах (T_1 и T_2), исходя из уравнения

$$E_A = R \cdot T_1 \cdot T_2 \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{T_2 - T_1}, \text{ при } R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad E \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right).$$

Рассчитываем предэкспоненциальный множитель k_0 :

$$k'_0 = k_1 \cdot e^{\frac{E_A}{RT_1}}; \quad k''_0 = k_2 \cdot e^{\frac{E_A}{RT_2}}; \quad k_0 = \frac{k'_0 + k''_0}{2}.$$

Вывод: Исследована кинетика реакции ацетона с использованием иодометрического метода анализа. Установлено, что реакция подчиняется кинетическому закону реакции второго порядка. Определены константы скорости реакции при двух температурах. Рассчитаны значения энергии активации процес-

са и предэкспоненциального множителя. Получено уравнение Аррениуса $k = \dots \cdot e^{-\dots/RT}$ для данной реакции, позволяющее рассчитать значение k при любой T .

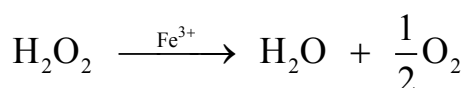
Контрольные вопросы

1. Теория активных соударений.
2. Теория активированного комплекса.
3. Метод стационарных концентраций Боденштейна.
4. Основные понятия кинетики цепных реакций.
5. Основы теории цепных реакций. Горение и взрыв.
6. Необратимая реакция второго порядка, определение константы скорости реакции и энергии активации.

Лабораторная работа № 14

Исследование кинетики гомогенной каталитической реакции разложения пероксида водорода

Цель работы: определение эффективной константы скорости гомогенной каталитической реакции разложения пероксида водорода



при различных температурах или разных концентрациях катализатора.

Данная реакция подчиняется кинетическим уравнениям реакции первого порядка:

$$W = k \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{Fe}^{3+}} = k' \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ — дифференциальное уравнение;}$$

$$\ln \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0}{C_{\text{H}_2\text{O}_2}} = k' \cdot t \text{ — интегральное уравнение,}$$

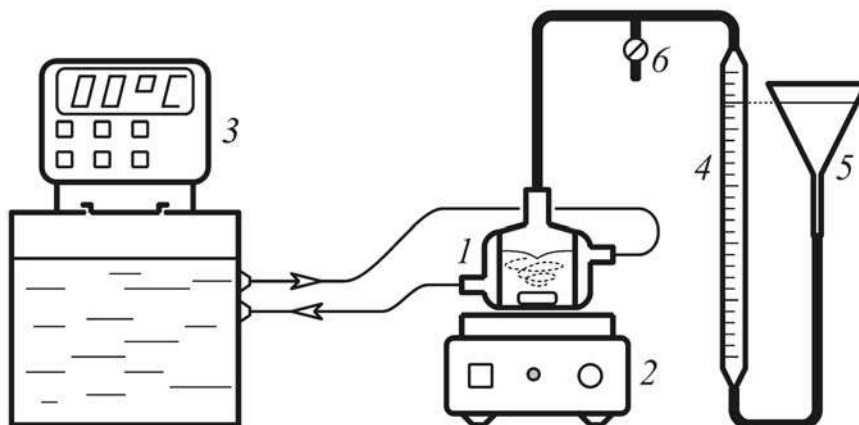
где $k' = k \cdot C_{\text{Fe}^{3+}}$ — эффективная константа скорости реакции, включающая концентрацию ионов Fe^{3+} , являющихся катализатором разложения H_2O_2 ;
 $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$ и $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ — начальная и текущая концентрации H_2O_2 .

За ходом процесса следят с помощью газометрической системы, измеряя во времени объем кислорода, выделяющегося при каталитическом разложении H_2O_2 .

Используемое оборудование и реактивы

Оборудование:

лабораторная установка, включающая: термостатируемый реактор (1); магнитную мешалку (2); водяной термостат (3); газометрическую трубку (4); уравнительный сосуд (5); кран (6);



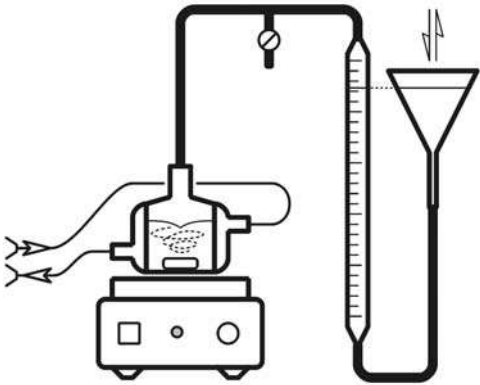
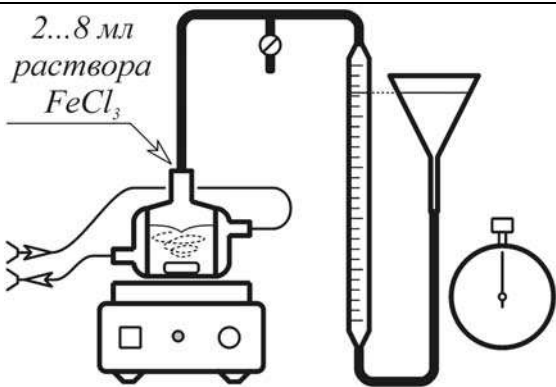
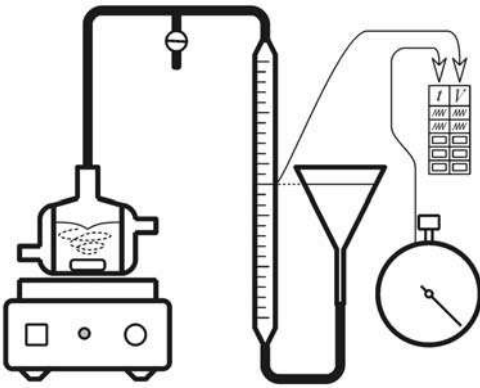
мерная посуда для жидкостей; секундомер.

Реактивы:

вода дистиллированная; раствор H_2O_2 с концентрацией 3%; раствор FeCl_3 с концентрацией 30%.

Порядок выполнения работы

	Блок-схема	Ход работы
①	<p>2...8 мл 3 % раствора H_2O_2 10...15 мл H_2O</p>	По заданию преподавателя, в реактор заливают 10...15 мл дистиллированной воды и 2...8 мл 3% раствора H_2O_2 .
②	<p>10...15 мин</p>	Собирают установку, включают магнитную мешалку, и термостатируют реактор, при заданной температуре, в течение 10...15 мин.

③		<p>Закрывают кран и проверяют герметичность системы.</p> <p>Открывают кран и перемещая по вертикали уравнильный сосуд, устанавливают уровень воды в газометрической трубке на нулевой отметке.</p>
④		<p>После этого заливают в реактор заданное количество (2...8 мл) 30% раствора FeCl_3, быстро и герметично соединяют реактор с газометрической системой, закрывают кран, включают секундомер и начинают измерять объем выделяющегося кислорода.</p>
⑤		<p>В первые несколько минут замеры производят через 30 с, в последующем – через 1-2 мин. При проведении замера объема выделяющегося газа предварительно приводят в соответствие уровни воды в газометрической трубке и уравнильном сосуде. Замеры производят в течение 10...30 мин от начала опыта до практически полного прекращения газовыделения.</p>
⑥	$T_1 \neq T_2 (C = \text{const})$ <p style="text-align: center;">или</p> $C_{\text{кат},1} \neq C_{\text{кат},2} (T = \text{const})$ <p style="text-align: center;">① ⇒ ② ⇒ ③ ⇒ ④ ⇒ ⑤</p>	<p>По заданию преподавателя проводят второй опыт при другой температуре и постоянном составе исходной реакционной смеси, или опыт при той же температуре и другой концентрации катализатора.</p>

Обработка результатов

Экспериментальные результаты и расчетные данные заносят в таблицу.

Опыт 1			Опыт 2		
$T = \text{---}^{\circ}\text{C}, V_{\text{H}_2\text{O}_2} = \text{--- мл}, V_{\text{FeCl}_3} = \text{--- мл}$			$T = \text{---}^{\circ}\text{C}, V_{\text{H}_2\text{O}_2} = \text{--- мл}, V_{\text{FeCl}_3} = \text{--- мл}$		
$t, \text{ мин}$	$V_{\text{O}_2}, \text{ мл}$	$\ln \frac{V_{\text{O}_2}^{\infty}}{V_{\text{O}_2}^{\infty} - V_{\text{O}_2}}$	$t, \text{ мин}$	$V_{\text{O}_2}, \text{ мл}$	$\ln \frac{V_{\text{O}_2}^{\infty}}{V_{\text{O}_2}^{\infty} - V_{\text{O}_2}}$

Поскольку между концентрациями H_2O_2 ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0, C_{\text{H}_2\text{O}_2}$) и объемами выделяющегося газа ($V_{\text{O}_2}, V_{\text{O}_2}^{\infty}$) существуют пропорциональные зависимости

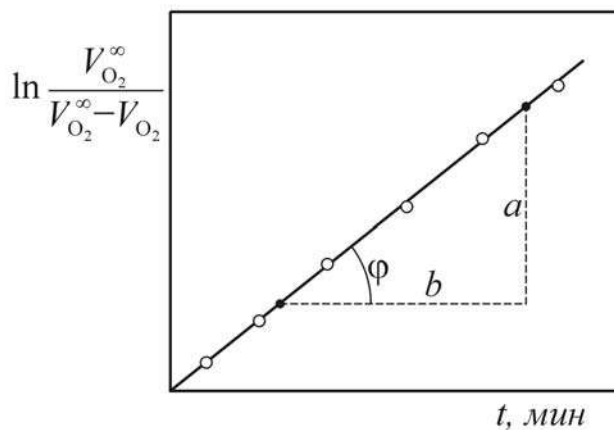
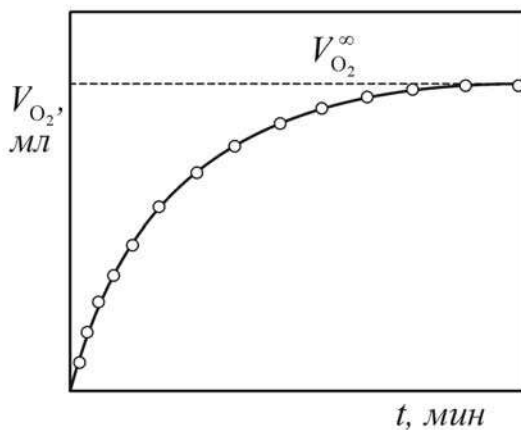
$$C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 \sim V_{\text{O}_2}^{\infty}, \quad C_{\text{H}_2\text{O}_2} \sim (V_{\text{O}_2}^{\infty} - V_{\text{O}_2}),$$

поэтому кинетическое уравнение, характеризующее данный процесс, выражается следующим образом:

$$\ln \frac{V_{\text{O}_2}^{\infty}}{V_{\text{O}_2}^{\infty} - V_{\text{O}_2}} = k't$$

и используется для графического определения эффективной константы скорости каталитического разложения пероксида водорода (k'). С этой целью кинетические кривые, характеризующие зависимость объема выделяющегося кислорода от времени ($V_{\text{O}_2} - t$), трансформируются в прямые в координатах:

$$\ln \frac{V_{\text{O}_2}^{\infty}}{V_{\text{O}_2}^{\infty} - V_{\text{O}_2}} - t.$$



$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{a}{b}; \quad k' = \operatorname{tg} \varphi.$$

Если эксперименты проводили при различной температуре, то по двум значениям эффективных констант скорости каталитического разложения H_2O_2 (k'_1, k'_2) при двух различных температурах (T_1, T_2) вычисляют эффективную энергию активации реакции

$$E = R \cdot T_1 \cdot T_2 \frac{\ln k'_2 - \ln k'_1}{T_2 - T_1}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

В опытах с различными концентрациями катализатора при постоянной температуре определяют зависимость эффективной константы скорости от концентрации FeCl_3 .

Вывод: Газометрическим методом исследована кинетика гомогенной каталитической реакции разложения пероксида водорода. Установлено, что процесс подчиняется закону псевдопервого порядка ($W = k' \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}$). Определены эффективные константы скорости $k'_1 = \dots$, $k'_2 = \dots$ и эффективная энергия активации $E = \dots$

Контрольные вопросы

1. Свойства катализаторов.
2. Кинетика гомогенных каталитических реакций.
3. Гетерогенный катализ.
4. Кинетика гетерогенных каталитических реакций.
5. Основные теории гетерогенного катализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И.Антропов. – М.: Высшая школа, 1984. – 518 с.
2. Денисов, Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е.Т. Денисов. – М.: Высшая школа, 1988. – 392 с.
3. Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
4. Краткий курс физической химии / под ред. С.Н. Кондратьева. – М.: Высшая школа, 1978. – 312 с.
5. Курс физической химии / под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Химия, 1970. – Т.1. – 592 с.; 1973. – Т.2. – 624 с.
6. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2001. – 528 с.
7. Физическая химия / под ред. К.С. Краснова. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн.1. – 512 с.; 2001. – Кн.2. – 319 с.
8. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.

Учебное издание

Курамшин Энс Мубарякович,
Зворыгина Ольга Борисовна, Журкин Олег Петрович

Избранные главы физической химии

Редактор Л.А. Маркешина

Подписано в печать 29.10.2018. Формат 60х84 1/16.

Усл. печ. л. 11,86. Тираж 250 экз. Заказ № 192.

Отпечатано с готового электронного файла

Издательство

Уфимского государственного нефтяного
технического университета

Адрес издательства:

450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 4