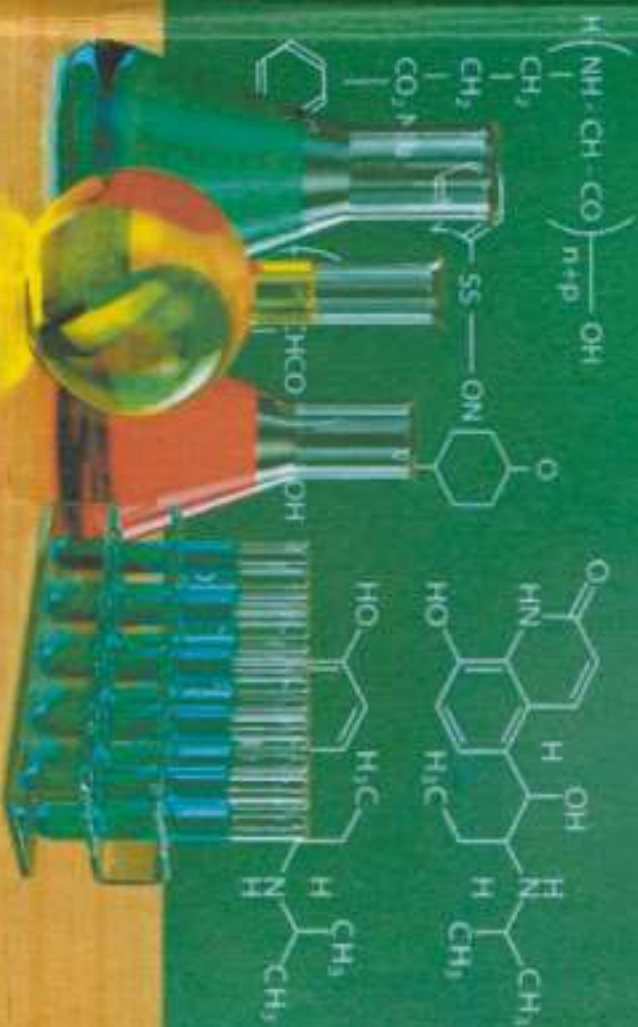


Талипова Х.С.,  
Алиханова З.С.,  
Исмаилов Н.А.

# УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО КУРСУ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ  
УЗБЕКИСТАН**

**Ташкентский химико-технологический институт  
Кафедра «Неорганическая, аналитическая,  
физическая и коллоидная химия»**

**Талинова Х.С., Алихопова З.С., Исмаилова П.А.**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО КУРСУ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

(по выполнению лабораторных и практических работ для  
студентов бакалавриатуры обучающихся по всем направлениям  
образования)

**Ташкент  
«Yosh avlod matbaa»  
2022**



УДК: 544(075.8)

ББК: 24.5уа73

Т 16

Талипова, Х.С., Алиходова, З.С., Исмаилова, Н.А.

Учебное пособие по курсу физической химии  
[Текст]: учебное пособие / Х.С. Талипова, З.С. Алиходова,  
Н.А. Исмаилова. – Ташкент: «Yosh avlod matbaa», 2022. –  
288 с.

ISBN 978-9943-8470-8-8

В пособии изложены теоретические сведения, указания по подготовке и выполнению лабораторных работ по курсу «Физическая химия». Дано описание закономерностей протекающих процессов, рассмотрены методы физико-химических измерений. Приведены схемы лабораторных установок, методики обработки результатов эксперимента. Имеются приложения по выполнению лабораторных работ.

Предназначен для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим и другим родственным специальностям.

*Рецензент:*

Н.Б. Эсимаматова – Доктор химических наук, профессор

УДК: 544(075.8)

ББК: 24.5уа73

ISBN 978-9943-8470-8-8

© Х.С. Талипова,

З.С. Алиходова, Н.А. Исмаилова.

© «Yosh avlod matbaa», 2022

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

$\Delta_{пл}S^0$	Изменение энтропии при плавлении (при стандартных условиях)
$S^0_{жидк}$	Абсолютная энтропия вещества в жидком и твердом состояниях (при стандартных условиях)
$\Delta_{пл}H^0$	Теплота плавления (при стандартных условиях)
$\mu^i$	Химический потенциал компонента в одной из фаз гетерогенной системы (верхний индекс – номер фазы, а нижний – номер компонента системы)
$c^i$	Концентрация компонента в одной из фаз гетерогенной системы (верхний индекс – номер фазы, а нижний – номер компонента системы)
$\Phi$	Число фаз гетерогенной системы
$n$	Число внешних факторов, влияющих на равновесие системы
$C$	Число степеней свободы гетерогенной системы
$\tau$	Время
$\Delta_{фаз}V$	Изменение удельного объема системы при фазовом переходе
$P_{фаз}$	Давление фазового перехода
$\alpha, \beta, \gamma, \dots$	Обозначение полиморфных модификаций вещества
$T_{кип}$	Температура кипения
$r_{кр}$	Критический (минимальный) радиус пузырька
$P_{внут}$	Давление пара внутри пузырька
$P_{внеш}$	Внешнее давление
$P_{гидр}$	Гидростатическое давление столба жидкости
$P_{кап}$	Капиллярное давление
$\rho$	Плотность
$g$	Ускорение свободного падения
$h$	Высота
$\sigma$	Коэффициент поверхностного натяжения

DENOV TADBIRKORLIK  
VA PEDAGOGIKA  
INSTITUTI ARM  
№ 30/08



$\beta$	Изотермический коэффициент сжимаемости
$\alpha$	Изобарный коэффициент теплового расширения
$d$	Диаметр молекулы
$l$	Длина молекулы
$S_y$	Параметр порядка
$\delta_{ij}$	Символ Кронекера
$\theta$	Угол между выбранной осью молекулы и прямой
$N$	Мольная доля
$m$	Моляльная концентрация
$M$	Молярная концентрация
$N$	нормальная концентрация
$\Delta_{\text{смеш}}S$	Изменение энтропии при смешении двух жидкостей
$\Delta_{\text{смеш}}H$	Тепловой эффект смешения двух жидкостей
$\Delta_{\text{смеш}}G$	Изменение функции Гиббса при смешении двух жидкостей
$\Delta_{\text{сольват}}H$	Тепловой эффект сольватации
$\Delta_{\text{раств}}H$	Теплота растворения
$\Delta_{\text{раств}}U$	Изменение внутренней энергии при растворении
$\Delta_{\text{структур}}H$	Затраты энергии на разрушение исходных структур растворителя и растворяемого вещества
$s$	Коэффициент растворимости
$k$	Константа Генри
$n$	Число атомов в молекуле
$Q$	Энергия активации процесса растворения
$\Delta H_{\text{р}}$	Интегральная теплота растворения
$\Delta H_{\text{р}}$	Полная теплота растворения
$\mu_A^{\text{ж}}$	Химический потенциал чистого (сто процентного) компонента А жидкой фазе
$\mu_A^{\text{ж}}$	Химический потенциал компонента А в жидкой фазе
$\mu_A^{\text{г}}$	Химический потенциал компонента А в газовой фазе

$\mu_A^{\text{г}}$	Стандартное значение химического потенциала чистого вещества А в газовой фазе
$N_A^{\text{ж}}$	Мольная доля компонента А в жидкой фазе
$N_A^{\text{г}}$	Мольная доля компонента А в газовой фазе
$p_A^{\text{ж}}$	Приведенное давление насыщенных паров чистого вещества А
$G_A^{\text{ж}}$	Функция Гиббса чистого жидкого вещества А
$P_{\text{общ}}$	Общее давление газовой смеси
$C^*$	Условное число степеней свободы
$P_A$	Парциальное давление компонента А
$C_{\text{азеотроп}}$	Число степеней свободы в азеотропной точке
$\alpha$	Коэффициент разделения
$\Delta V_A$	Разность парциальных мольных объемов компонента А при переходе из жидкой фазы в газовую
$\Delta_{\text{исп}}H$	Теплота испарения
$G_{AB}$	Функция Гиббса смеси компонентов А и Б
$G_A$	Функция Гиббса индивидуального компонента А
$G_{II}$	Функция Гиббса паровой фазы в многокомпонентной системе
$G_{\text{ж}}$	Функция Гиббса жидкой фазы (раствора) в многокомпонентной системе
$G_{\text{тв}}^{\text{кристалл}}$	Функция Гиббса твердой фазы в многокомпонентной системе
$G_{\text{тв}}^{\text{расплав}}$	Функция Гиббса жидкой фазы (расплава) в многокомпонентной системе
$m^{\text{г}}$	Количество пара (моль)
$m^{\text{ж}}$	Количество жидкости (моль)
$M$	Молекулярная масса
$z_{\text{ж}}$	Жидкость (расплав) эвтектического состава
$z_{\text{р}}$	Жидкость (расплав) перитектического состава
$m_{\text{кр}}$	Количество кристаллов (моль)
$m_{\text{ж}}$	Количество расплава (моль)
$s_A^{\text{тв}}$	энтропия чистого твердого вещества А при стандартном давлении
$K$	Криоскопическая постоянная



$K$	Коэффициент распределения
$\pi$	Осмотическое давление
$E$	Эбуллиоскопическая постоянная
$g_A$	Масса вещества A
$i$	Изотонический коэффициент
$\alpha$	Степень диссоциации

## ВВЕДЕНИЕ

*Физическая химия* - это наука, которая изучает взаимосвязь между химическими и физическими явлениями, позволяет предсказать ход химического процесса для обеспечения наиболее быстрого и полного проведения реакции.

Путем экспериментальных исследований физическая химия обогащается новыми фактами, на базе которых делаются обобщения, разрабатываются теории. В свою очередь выводы из теоретических положений требуют своего подтверждения на опыте.

Работая в физико-химической лаборатории, студент знакомится с методами и приемами, соблюдая которых позволяет правильно поставить опыт и получить реальные сведения о веществе, помогает накопить опыт, который в дальнейшем и в самостоятельной деятельности химика-технолога дает возможность ему решать научно - производственные задачи, повышает интерес к исследованиям, углубляет и закрепляет практические навыки. Описаниям конкретных работ предшествуют краткие теоретические пояснения, которые позволяют понять смысл работы и её назначение. Выполняя экспериментальные исследования в лаборатории, студент знакомится с устройством и принципом действия соответствующих приборов, получает практические навыки проведения расчетов по обработке экспериментальных данных, учится приемам безопасной работы с веществами и оборудованием в физико-химической лаборатории.

Неотъемлемой частью современного лабораторного оборудования становится использование компьютера и соответствующего программного обеспечения, что позволяет совершенствовать технику эксперимента, ускорить получение экспериментальных данных и повысить степень их точности и надежности.

Данное учебное пособие разработано таким образом, чтобы студент смог найти в нем все нужные ему материалы для подготовки и выполнения лабораторных работ по дисциплине «Физическая химия».



Лабораторный практикум содержит материалы к лабораторным работам по всем основным разделам физической химии и углубленному курсу физической химии: *термохимии, химическому и фазовому равновесию, растворам, электрохимии, химической кинетике и катализу*. Работы снабжены необходимыми справочными данными, а также приложением для выполнения работ.

Учебное пособие – фундаментальное руководство для выполнения лабораторных работ и практические работы по курсу физической химии. В каждой работе изложены теоретические основы, описаны современные приборы и порядок проведения определений и расчетов. Предназначено студентам химико-технологических вузов, изучающих физическую химию.

## РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Термохимия. Измерение интегральной теплоты растворения соли  
В данном учебном занятии студенты будут индивидуально изучать интегральную теплоту растворения соли, делать выводы и писать отчет.
2. Химическое равновесие. Определение константы равновесия гомогенной реакции  
В данном учебном занятии студент будет учиться определять методом титрования константу равновесия реакции ( $K_c$ ), делать выводы и писать отчет.
3. Теплота фазового перехода. Определение молярной теплоты испарения индивидуальной жидкости  
Студент в индивидуальном порядке изучает фазовый переход и равновесия: *испарения, сублимацию, плавления, аллотропные изменения*. Заранее предсказывать о фазовых переходах при изменении условий и индивидуально определять молярную теплоту испарения заданной жидкости.
4. Термический анализ. Диаграмма состояния двухкомпонентных твердых систем

Фазовое равновесие. Термодинамика фазового равновесия. Физико-химические методы анализа П.С. Курякова. Термический анализ. Студент будет определять температуру кристаллизации двухкомпонентной системы, строить и анализировать диаграмму плавления.

5. Определения молекулярной массы растворенного вещества методом криоскопии

В данном занятии студент методом "Раств" индивидуально учиться определять молекулярную массу растворенного вещества под влиянием температуры плавления и делать выводы.

6. Определение степени  $\alpha$  и константы диссоциации  $K_D$  слабых электролитов

В данном занятии студент готовит растворы различных концентраций слабых кислот и учиться рассчитывать степень ( $\alpha$ ) и константу диссоциации ( $K_D$ ) посредством их электропроводности. Составляет график зависимости для сильных растворов электролитов  $\lambda_{\pm} = f(C)$ .

7. ЭДС. Определение электродных потенциалов, ЭДС гальванического элемента

Определение ЭДС гальванических элементов на виртуальном лабораторном стенде.

В данном занятии студенты изучают методы определения ЭДС гальванических элементов и рассчитывают концентрацию заданных растворов и значение pH. Студент учиться в индивидуальном порядке с помощью компьютерных технологий посредством виртуального стенда определять ЭДС заданного гальванического элемента и писать отчет.

8. Химическая кинетика. Определения константы скорости химической реакции и влияние температуры на скорость реакции

На занятии студенты определяют константу скорости реакции йодирования ацетона при различных температурах и готовят отчет.

9. Определения константы скорости реакции на виртуальном стенде

"Определение константы скорости реакции окисления йодистого водорода перекисью водорода в присутствии



катализатора". В данной работе студент в индивидуальном порядке учится с помощью компьютерных технологий на виртуальном стенде определять константу скорости и типет отчет.

## Лабораторная работа №1

### ТЕРМОХИМИЯ. ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ

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

#### Цель работы

1. Определить суммарную теплоемкость системы (*постоянную калора-метрической системы*).
2. Определить интегральную теплоту растворения неизвестной соли.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.

##### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

*Термодинамика* – точная наука, и в ней велика роль языка математики. Однако почти все затруднения, с которыми сталкиваются при изучении этой науки, возникают не из-за сложности математических преобразований – они довольно просты, а из недостаточного внимания к терминологии, выбору переменных и описываемой ими системы. Поэтому целесообразно с самого начала определить основные понятия.

##### Термодинамическая система. Компонент системы. Фаза

Объект изучения термодинамики называется термодинамической системой (*или просто системой*). Этим термином обозначают реально или мысленно отделенную от всего окружающего (*от внешней среды*) группу тел или отдельное тело, находящихся в энергетическом и материальном



взаимодействии между собой. Выбор системы не связан с какими-либо условиями, но в каждом конкретном случае он должен быть обдуманным и обоснованным, а определение границ системы — точным.

Термодинамика рассматривает макроскопические свойства тел без учета их внутренней структуры и оперирует такими статистическими понятиями, как давление  $P$  или температура  $T$ . Объектами термодинамики являются только системы, состоящие из большого числа частиц (*атомов, молекул*) — так называемые макроскопические системы, поскольку свойства микросистем могут самопроизвольно меняться (это явление называют флуктуациями<sup>1</sup>). Минимальное число частиц в термодинамической системе — порядка  $10^{18}$ .

Есть еще одно обязательное условие: система должна быть конечной, то есть иметь окружающую среду. Законы термодинамики не распространяются на вселенную в целом и на системы галактического масштаба, в которых необходимо учитывать дальнедействующие гравитационные силы.

Термодинамическая система может по-разному взаимодействовать с окружающей средой. По характеру взаимодействия с окружающей средой различают *открытые, закрытые и изолированные системы* (рис. 1.1).

Если система обменивается с окружающей средой и энергией (*например, теплотой*), и веществом (*массой*), то она называется *открытой* (*например: раствор в открытой колбе, насос применяемый в промышленности, теплообменник, бункеры, фильтры*).

Закрытая система отличается постоянством общей массы, то есть она не обменивается с окружающей средой веществом. Обмен же энергией в форме теплоты, излучения, работы возможен (*например: раствор в закрытой колбе, вакуум работающий под давлением, устройства где не происходит обмен масс*).

<sup>1</sup> Флуктуация (от лат. fluctuatio — колебание) — случайное (вызванное тепловым движением частиц) отклонение физических величин от среднего значения.

Изолированная система — это система постоянного объема ( $V$ ), которая не обменивается с окружающей средой ни теплотой, ни массой. Внутри такой системы может происходить передача теплоты от более нагретой части к менее нагретой, взаимные превращения энергии, другие процессы; однако все они никак не связаны с внешним миром.



Рисунок 1.1. — Термодинамические системы

Необходимо понимать, что изолированная система — это идеализированное, воображаемое понятие. Такую систему невозможно исследовать экспериментально, поскольку для получения информации о ее состоянии нужно вводить в нее сигналы и получать обратно отклики на них, что противоречит определению изолированности. В реальном мире изолированных систем не существует. Любая реальная система взаимодействует с окружающей средой. Мы будем пользоваться этим понятием, помня о его идеализированном характере.

Приближенным примером изолированной системы может служить сосуд Дьюара (рис. 1.2), использующийся для хранения сжиженных газов. Он имеет двойные стенки, в пространстве между которыми создается глубокий вакуум, благодаря чему сводится к минимуму теплообмен с окружающей средой посредством конвекции. Однако передача тепла все равно происходит посредством излучения. Для дополнительного уменьшения теплопроводности стенки сосуда Дьюара покрывают тонким слоем металла, отражающего излучение. В быту широкое применение находит термос, представляющий собой сосуд Дьюара, помещенный в металлический или пластмассовый корпус.





Рисунок 1.2 – Схема сосуда Дьюара

Разновидностью изолированной системы является *адиабатически изолированная система*, которая лишена только возможности теплообмена с внешней средой.

К закрытой системе можно отнести тот же сосуд, но без вакуумной изолирующей оболочки. Наконец, открытая система соответствует сосуду без пробки и без теплоизолирующей оболочки.

Совокупность всех однородных частей системы, имеющих одинаковый химический состав и одинаковые макроскопические свойства, называется *фазой*. Фазы отделяются друг от друга физическими поверхностями (*поверхностями раздела фаз*), при переходе через которые свойства резко меняются.

Фазы в большинстве случаев могут быть разделены чисто механическими операциями: *фильтрацией, отстаиванием, сепарацией, декантацией и т.п.*

Фазы, состоящие из одного химически индивидуального вещества, называют простыми (*чистыми*) фазами; фазы, содержащие несколько различных веществ – *смешанными фазами*.

Если система состоит из одной фазы, то она называется *гомогенной*. Многофазная система является *гетерогенной*.

Вещества, которые входят в состав системы и могут быть выделены из нее в чистом виде, называются *компонентами*, или *составными частями* системы. Если система состоит из одного

вещества, она называется *однокомпонентной*. Если из нескольких – *многокомпонентной*.

Если в системе протекает химическая реакция, то концентрация одних компонентов зависит от концентрации других. В этом случае указывают число независимых компонентов. Число независимых компонентов  $K$  подсчитывается как общее число компонентов  $a$  минус число химических реакций  $r$  и минус число дополнительных условий  $m$ , связывающих концентрации компонентов. Таким образом, число независимых компонентов выражается формулой:

$$K = a - r - m \quad (1.1)$$

где  $a$  – число веществ в системе,  $r$  – число независимых химических реакций,  $m$  – число соотношений, связывающих концентрации веществ или составы фаз системы.

Система называется *равновесной*, если:

- макроскопические свойства системы со временем самопроизвольно не изменяются;
- в системе отсутствуют макроскопические потоки теплоты, вещества и другие;
- энергия системы минимальна.

Необходимо помнить, что внутри равновесной системы продолжают происходить микроскопические процессы: частицы, из которых состоит система (*молекулы, ионы, электроны и др.*), находятся в постоянном движении. Скорости движения частиц и их взаимное расположение непрерывно изменяются.

Если на равновесную систему оказать бесконечно малое внешнее воздействие (*например, увеличить объем системы на бесконечно малую величину*), то в системе произойдут некоторые изменения, которые будут также бесконечно малы. Если внешнее воздействие прекратить, то система вернется в прежнее состояние.

Состояние с неравномерным и изменяющимся во времени распределением температуры, давления и состава внутри фаз является *неравновесным*. К неравновесным системам относится подавляющее большинство *наноматериалов*. Приставка «нано-» (от греч. *nanos* – карлик) – одна из приставок системы СИ ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Нанообъектами называют те объекты, один из размеров



которых находится в интервале от 1 до 100 нм. Наноматериалами называют материалы, при создании которых использованы наночастицы или нанотехнологии, вследствие чего материал приобретает какие-либо уникальные свойства. У таких материалов флуктуации термодинамических характеристик могут быть очень значительными, соизмеримыми со средними значениями самих этих характеристик.

Обобщенная классификация термодинамических систем приведена на рис. 1.3.



Рисунок 1.3 – Классификация термодинамических систем

### Термодинамические процессы

Термодинамическим процессом называется любое изменение состояния системы, связанное с изменением хотя бы одного термодинамического параметра. Если процесс сопровождается

изменением химического состава системы, то такой процесс называют химической реакцией. Если разница между начальным и конечным состоянием системы бесконечно мала, то такой процесс называют инфинитезимальным.

Термодинамические процессы можно характеризовать по различным признакам.

Если процесс протекает при постоянстве одного из основных термодинамических параметров системы, то это отражается в его названии. Процесс называется:

- *изобарным* – при постоянстве давления,  
 $P = const;$
- *изохорным* – при постоянстве объема,  
 $V = const;$
- *изотермическим* – при постоянстве температуры,  
 $T = const;$
- *изэнтропийным* – при постоянстве энтропии,  
 $S = const;$
- *адиабатическим* – при отсутствии теплообмена с окружающей средой,  
 $Q = 0$
- *изобарно-изотермическим* – при постоянстве давления и температуры,  
 $P, T = const$

Химическая термодинамика рассматривает физико-химические процессы, связанные с переходом системы из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние.

Все процессы, встречающиеся в природе, можно разделить на самопроизвольные (*естественные или природные*) и несамопроизвольные (*вынужденные*). Самопроизвольные процессы (рис. 1.4) – это такие процессы, которые не требуют затраты энергии из окружающей среды (*например, переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому телу*).

Несамостоятельные процессы называют процессы, требующие для своего протекания затраты энергии (*например, разделение смеси газов на составляющие компоненты*).

ARMENIAN PEDAGOGICAL INSTITUTE  
VA PEDAGOGIKA  
INSTITUTI ARM  
№ 30108





Рисунок 1.4 – Самопроизвольный процесс: самопроизвольный процесс может быть использован для получения полезной работы

Если самопроизвольный процесс протекает в изолированной системе, то в итоге он непременно доходит до состояния равновесия.

Под равновесием понимают такое состояние, которое не изменяется во времени и не поддерживается какими-либо внешними факторами.

Термодинамические процессы разделяют на 6 основных типов (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Классификация термодинамических процессов

Равновесные	Неравновесные
Термодинамические обратимые	Необратимые
Самопроизвольные	Несамопроизвольные

В химической термодинамике широко используют понятия равновесных (неравновесных) и обратимых (необратимых) процессов.

Равновесным называется такой процесс, в котором система проходит непрерывный ряд бесконечно близких термодинамических состояний, каждое из которых является равновесием.

При равновесном процессе изменение термодинамических параметров происходит очень медленно, в пределах бесконечно медленно, только в этом случае все промежуточные состояния можно рассматривать как равновесные. Движущей силой равновесного процесса являются либо бесконечно малое внешнее воздействие, либо бесконечно малое различие интенсивных параметров внутри системы. Если снять это движущее воздействие, то процесс прекратится. Если изменить знак воздействия, то начнется обратный процесс. Таким образом, равновесному процессу присуща *двусторонность*.

Другая особенность равновесного процесса – отсутствие потерь энергии на преодоление трения, завихрений потоков в газах и жидкостях. Следовательно, работа, совершаемая системой против внешней среды в равновесном процессе, *максимально возможная*. Энергия же, рассеянная в виде теплоты, *минимальна*.

Неравновесный процесс происходит с конечной скоростью.

Движущая сила неравновесного процесса – конечная разность в давлениях и температурах между системой и внешней средой или значительная неравномерность температурных, концентрационных или иных полей внутри системы. В этом случае исключение внешних воздействий не приводит к мгновенному прекращению процесса. Следовательно, неравновесный процесс является *односторонним*.

Работа, совершаемая системой в этом процессе *меньше*, чем в равновесном, так как часть энергии рассеивается, тратится на преодоление различного рода сопротивлений и превращается в теплоту.

Реальные процессы всегда происходят с конечной скоростью, поэтому не могут быть равновесными. Чем медленнее протекает реальный процесс в термодинамической системе, тем ближе он к равновесному, поэтому равновесные процессы называют *квазистатическими* или *квазиравновесными*. Термин «квазистатический процесс» предложен в 1909 г. К. Каратеодори.

Равновесный тепловой процесс называется *обратимым*, если его можно провести обратно к исходной точке, и при этом в



телах, окружающих систему не останется никаких энергетических изменений.

Все реальные процессы необратимы. Обратимый процесс — понятие идеализированное, таких процессов в реальном мире не существует. Однако понятием обратимого процесса широко пользуются, и это оправдывается рядом соображений:

- во-первых, работа в обратимом процессе максимальна, и умение вычислять эту максимальную работу имеет большое практическое значение. Например, сравнивая реальный процесс, осуществляющийся в некоторой машине, с идеальным, можно оценивать эффективность этой машины и возможности ее усовершенствования.

- во-вторых, выбирая границы системы так, чтобы не было больших перепадов температур, давлений и концентраций, реальный процесс (например, химическую реакцию) можно представить протекающим бесконечно медленно и обратимо. Это позволяет наиболее просто и однозначно рассчитать изменения термодинамических свойств системы.

### ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Существование некоторой связи между работой и теплотой было очевидно еще в древности: нагревание тел при трении не могло ускользнуть от внимания естествоиспытателей. Однако количественно охарактеризовать эту связь было непростой задачей. Первый шаг к ее решению сделал молодой инженер С. Карно (рис. 1.5).



Рисунок 1.5 — Николай Леонар Садю Карно

К сожалению, его работа «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», опубликованная в 1842 г., привлекла внимание и получила заслуженную оценку уже после смерти автора. «Тепло, — писал Карно, — это не что иное, как движущая сила, или, вернее, движение, изменившее свой вид. Это движение части тела. Повсюду, где происходит уничтожение движущей силы, возникает одновременно теплота в количестве, точно пропорциональном количеству исчезнувшей движущей силы».

Экспериментально термический эквивалент работы получил Дж. Джоуль. Его имя увековечено в названии основной единицы энергии.

Опыты Джоуля заключались в переводе механической энергии в теплоту. Джоуль продавлял жидкость через узкие трубки; в других опытах погружая в жидкость вертушка приводилась в движение за счет грузов (рис. 1.6). Жидкости нагревались, и по изменению температуры можно было определить количество выделявшейся теплоты и сравнить его с затраченной работой.

Джоуль исследовал также процессы сгорания, изучал процессы превращения электричества в теплоту. Результатом этих опытов стало равенство

$$1 \text{ Дж} = 0,24 \text{ кал.}$$

Примерно в то же время к осознанию единства и взаимной превращаемости разнообразных сил природы пришел Фарадей, также изучавший электрические явления.

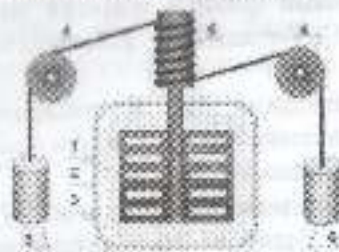


Рисунок 1.6 — Опыт Джоуля по определению механического эквивалента теплоты: 1 — вертушка из не проводящего тепло материала с прорезью, не контактирующая с водой, приобретающая большую скорость вращения, 2 — теплоизолирующий сосуд, 3 — вода, 4 — подвесные блоки, 5 — шкала, 6 — грузы



Но, по всей видимости, первым из естествоиспытателей наибольшего обобщения достиг немецкий врач Ю. Майер, писавший: «движение, теплота, и, как мы намерены показать в дальнейшем, электричество представляют собой явления, которые могут быть сведены к единой силе, которые изменяются друг другом и переходят друг в друга по определенным законам». В связи с этим во многих учебниках Первый закон термодинамики называют законом Майера.

Рассуждения Майера, которые представляются сейчас совершенно очевидными и логичными, казались его современникам не только парадоксальными, но и просто неграмотными. Это было время господства теории теплорода. Майер писал о теплороде резко: «Выскажем великую истину: никаких нематериальных материй не существует. Мы прекрасно сознаем, что ведем борьбу с укоренившимися и канонизированными крупнейшими авторитетами гипотезами, что мы хотим вместе с невесомыми жидкостями изгнать из учения о природе все, что осталось от богов Гречни...».

Кроме Майера и Джоуля обоснованием закона сохранения силы и измерениями механического эквивалента теплоты занимался целый ряд других исследователей.

Несмотря на то, что множество различных экспериментов подтверждало сохранение сил природы в их многообразных превращениях, точной формулировки эти факты не находили и до середины XIX в. были скорее неким философским умозаключением, нежели законом физики. Перелом произошел с введением в лексикон физики понятия энергии как общей количественной меры движения и взаимодействия всех видов материи.

И наконец, в середине XIX в. различными учеными в разных странах независимо друг от друга был сформулирован первый закон термодинамики.

Первый закон термодинамики - один из фундаментальных и абсолютных законов физики. Математически первый закон никак не выводится, он не может быть доказан логическим путем, он сформулирован на основе всей суммы человеческих знаний, всего накопленного нами опыта и принимается нами как аксиома.

По своей сути первый закон термодинамики - это приложение всеобщего закона сохранения и превращения энергии для термодинамической системы.

Существует несколько формулировок первого закона:

- Энергия не исчезает и не возникает из ничего; она лишь переходит из одного вида в другой всегда в одних и тех же количественных соотношениях.

- энергии изолированной системы постоянна.

- Невозможен вечный двигатель первого рода - то есть машина, совершающая работу без соответствующей затраты энергии<sup>2</sup>.

- Теплота, подведенная к системе или отведенная от нее, расходуется на изменения внутренней энергии системы и на работу, совершаемую системой или совершаемую над системой.

Последняя формулировка дает математическую форму записи первого закона:

$$Q = \Delta U + W \quad (1.2)$$

Если процесс протекает в равновесных и обратимых условиях, то конечное состояние системы бесконечно мало отличается от начального и тогда вместо (1.2) следует записать

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1.3)$$

Докажем на основе первого закона, что внутренняя энергия является функцией состояния.

<sup>2</sup> Парижская Академия наук отказалась от рассмотрения проектов вечного двигателя еще в 1775 году, задолго до открытия первого закона термодинамики.



Пусть в изолированной системе происходит переход из первого состояния *A* во второе состояние *B*. Представим, что этот переход может быть совершен двумя путями. Обозначим изменение внутренней энергии при переходе по первому пути  $\Delta U_1$ , а по второму  $\Delta U_2$ . Предположим, что изменение внутренней энергии зависит от пути процесса и  $\Delta U_1 > \Delta U_2$ . Тогда переходя из состояния *A* в состояние *B* путем 1, а затем обратно путем 2, получали бы выигрыш энергии  $\Delta U_1 - \Delta U_2$ . Но по условию система – изолированная, она не обменивается с окружающей средой ни теплом, ни работой и запас ее энергии согласно Первому началу термодинамики должен быть постоянным. Таким образом, сделанное предположение ошибочно. Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  не зависит от пути процесса, следовательно, внутренняя энергия является функцией состояния системы.

### ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА

Одним из важнейших приложений первого начала термодинамики является изучение энергетических изменений, сопровождающих химические реакции и процессы растворения веществ.

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции и другие физико-химические процессы, называется *термохимией*.

*Термохимия имеет большое значение. Термохимия позволяет рассчитать тепловой баланс различных технологических процессов. Определяет характеристику устройств предназначенных для охлаждения и нагревания в производстве. Уменьшение теплового эффекта при постоянном объеме в процессе является измерением внутренней энергии «U». Выделенная энергия, в процессе имеющий постоянное давление является измерением уменьшение энтальпии «H». Значит, тепловой эффект изучается при постоянном давлении и объеме*

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H \\ Q_v &= \Delta U \end{aligned} \quad (1.4)$$

или

$$\begin{aligned} \delta Q_p &= dH \\ \delta Q_v &= dU \end{aligned} \quad (1.5)$$

следует, что для двух важных с практической точки зрения процессов – *изохорного* и *изобарного* – теплота процесса приобретает свойства функции состояния, т.е. зависит только от конечного и начального состояний системы.

Это положение было сформулировано в 1840 г. Г.И. Гессом еще до того, как Джоуль поставил свои классические опыты; раньше, чем был сформулирован Первый закон термодинамики и является основным законом термохимии (закон «состояния сумм тепла»).

Гесс<sup>1</sup> показал, что *теплота реакции, протекающей через несколько последовательных стадий, равна алгебраической сумме теплот отдельных промежуточных реакций*. Закон Гесса, как отметил Г. Гельмгольц в 1847 г., служит прямым экспериментальным подтверждением применимости *закона сохранения энергии* к энергетике химических реакций.

*Закон Гесса:* тепловой эффект реакции не зависит от числа и вида промежуточных стадий, путей проведения процессов, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

При использовании закона Гесса необходимо учитывать состояние исходных веществ и продуктов – имеется в виду агрегатное состояние веществ, вид растворителя, если процесс идет в растворе, концентрация, степень дисперсности и др.

Исходя из уравнений (1.4) и (1.5) следует уточнить понятие «тепловой эффект химической реакции».

<sup>1</sup> Профессор Петербургской горной академии. Г.И. Гессе, был человеком неординарным и интереса имел разносторонние. Сын художника, он всю жизнь занимался живописью. Диссертацию защитил на звание доктора медицины, работал врачом. Интересовался минералогией (в честь него минерал теллурид серебра назвали гесситом), увлекался литературной деятельностью. В конце 1820-х – начале 1830-х гг. Герман Гессе обучал основам жизни будущего императора Александра II. Учебник Гесса «Основания чистой химии» выдержал семь изданий.



**Тепловой эффект химической реакции** - количество теплоты, которое поглощается или выделяется в химическом процессе, если:

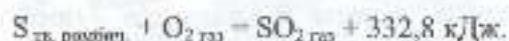
- единственным видом работы в системе является работа расширения;
- процесс идет либо при  $V = \text{const}$ , либо при  $P = \text{const}$ ;
- соблюдается условие равенства температур исходных веществ и продуктов реакции<sup>4</sup>.

Закон Гесса является основой термохимии - раздела химической термодинамики, который рассматривает тепловые эффекты химических реакций. Термохимия дает возможность без проведения эксперимента рассчитать тепловые эффекты реакций.

Термохимия пользуется термохимическими уравнениями. Термохимическое уравнение химической реакции - это уравнение, в котором указан тепловой эффект процесса, а также (при необходимости) агрегатное состояние и кристаллическая модификация участников реакции:



Например,



Особенность термохимических уравнений заключается в том, что при работе с ними можно переносить формулы веществ и величины тепловых эффектов из одной части в другую (с соответствующей переменной знака); можно проводить другие математические действия: умножать и делить уравнение на число, складывать или вычитать уравнения друг из друга.

<sup>4</sup> Количество теплоты, которое выделяется (поглощается) в ходе химической реакции при соблюдении данных условий - максимально возможное для данной реакции.

### Применение закона Гесса - методы расчета тепловых эффектов

Закон Гесса широко используется для расчетов тепловых эффектов в изохорных и изобарных условиях (то есть когда теплота является функцией состояния). Тепловой эффект некоторого процесса может быть вычислен на основе экспериментальных данных, относящихся к другим процессам (в том числе даже к процессам, практически не идущим в данных условиях). Применяя закон Гесса, можно определять тепловые эффекты реакций, которые экспериментальным путем определить сложно или не представляется возможным.

**Первое следствие закона Гесса:** тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции

$$\Delta H_{\text{пр}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$$

### Вычисление тепловых эффектов по теплотам образования

Применив закон Гесса, можно определять тепловые эффекты некоторых реакций, которые экспериментальным путем определить нельзя.

Для того чтобы можно было сопоставлять тепловые эффекты различных реакций и проводить термохимические расчеты, введено понятие теплового эффекта при стандартных условиях.

Стандартные условия в химической термодинамике выбираются как точка отчета при оценке термодинамических параметров. Необходимость такой точки отчета обусловлена тем, что абсолютные значения многих величин (внутренней энергии, функций Гиббса и Гельмгольца и т.д.) не могут быть рассчитаны.

Все величины, относящиеся к стандартному состоянию обозначают верхним индексом  $^{\circ}$ :

$$C_p^{\circ};$$

$$\Delta H^{\circ}$$



Комиссия Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) по термодинамике (1975 г.) определила в качестве основного стандартного состояния для всех газообразных веществ, и чистое (простых веществ) вещество в состоянии идеального газа с давлением  $P^0 = 1$  атм. при любой фиксированной температуре.

Для веществ в конденсированной фазе (твердых и жидких) основное стандартное состояние - это состояние чистого вещества, находящегося под внешним давлением  $P^0 = 1$  атм.

В определение стандартного состояния ИЮПАК температура не входит, хотя во многих источниках в качестве стандартной температуры указана температура 298,15K (25 °C). При этой температуре приведены многие справочные данные.

Тепловой эффект при стандартных условиях рассчитывают по стандартным теплотам образования и сгорания.

Стандартной теплотой образования называется изменение энтальпии в процессе образования 1 моля данного вещества, находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ при стандартных условиях.

Простым веществом называют такое вещество, которое состоит из атомов одного химического элемента. Например, простыми веществами являются алмаз, графит, уголь, поскольку они состоят из атомов элемента углерода (отличаются по кристаллическому строению и свойствам). Кислород  $O_2$  и озон  $O_3$  тоже являются простыми веществами. При определении теплот образования простые вещества рассматриваются в том агрегатном состоянии и в той кристаллической модификации, в которых они наиболее устойчивы при стандартных условиях: кислород - в газообразной и молекулярной форме  $O_2$ , углерод - графит и т.д.

Исключением является фосфор - более устойчивой модификацией является красный фосфор ( $\beta$ -V, триклинный), но

ввиду того, что он недостаточно изучен, в большинстве справочников в качестве стандартной формы принят белый ( $\alpha$ ) фосфор.

Стандартные теплоты образования простых веществ в устойчивом агрегатном состоянии приняты за нуль. Так, теплота образования для йода

- твердого  $\Delta_f H_{i,cr}^0 = 0$  кДж/моль

- жидкого  $\Delta_f H_{i,l}^0 = 22$  кДж/моль

- газообразного  $\Delta_f H_{i,g}^0 = 63$  кДж/моль

Для углерода:

$\Delta_f H_{i,алмаз}^0 = 0$  кДж/моль

$\Delta_f H_{i,графит}^0 = 1,83$  кДж/моль

Стандартное состояние вещества выбирают из соображений удобства; в принципе, оно может изменяться при рассмотрении различных задач.

Таким образом, в соответствии с определением понятия «теплота образования», теплота образования соли  $CaCO_3$  равна тепловому эффекту реакции



Обозначение:

$$\Delta_f H_{f,298, CaCO_3}^0 \quad \text{или} \quad \Delta_f H_{298, CaCO_3}^0$$

Индекс  $f$  - от англ. *formation*, образование.

Некоторые реакции образования осуществимы, их тепловой эффект может быть измерен калориметрически. Другие (большая часть) не осуществимы на практике (как, например, приведенная выше реакция образования  $CaCO_3$ ), однако относящиеся к ним тепловые эффекты вычислены (путем расчета по закону Гесса или из других термодинамических величин), внесены в справочники и находят широкое применение в расчетах.





Рисунок 1.7 Вычисление тепловых эффектов по теплотам образования

В соответствии с термохимической схемой (рис. 1.7) и завершая данный раздел, следует сформулировать важнейшее второе следствие закона Гесса, согласно которому:

*стандартный тепловой эффект реакции равен сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов, т.е.*

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{прод}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ - \sum_{\text{исх}} \nu_j \Delta_f H_j^\circ \quad (1.6)$$

где  $\nu_i$  и  $\nu_j$  – соответственно число молей  $i$ -го продукта и  $j$ -го исходного вещества.

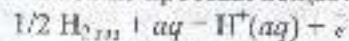
Для реакции в общем виде



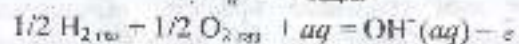
тепловой эффект равен

$$\Delta_r H^\circ = d\Delta_f H_D^\circ - c\Delta_f H_C^\circ - a\Delta_f H_A^\circ - b\Delta_f H_B^\circ$$

В справочных таблицах можно найти также сведения о стандартных энтальпиях образования гидратированных ионов в водных растворах. *Теплотой образования иона* в водном растворе называется изменение энтальпии в реакции образования 1 г-экв ионов из простых веществ, например:



$$\Delta_f H_a^\circ = 0 \text{ кДж}$$



$$\Delta_f H_{\text{ов}}^\circ = -228,64 \text{ кДж}$$

Символ  $aq$  означает неопределенно большое количество воды,  $e^-$  – электрон.

Теплоты образования ионов непосредственно не измеряются, так как ионам одного знака всегда сопутствуют ионы противоположного знака. Принято считать теплоту образования иона  $\text{H}^+$  в водных растворах условно равной нулю. Это дает возможность рассчитывать относительные теплоты образования ионов.

#### Вычисление тепловых эффектов по теплотам сгорания

*Стандартной теплотой сгорания* называют теплоту, выделяющуюся при сгорании в атмосфере кислорода 1 моль вещества при стандартном давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па до простых оксидов.

Обычно принимают, что элементы окисляются до:

- углерод – до газа  $\text{CO}_2$ ;
- сера – до  $\text{SO}_2$ ;
- водород – до жидкой воды  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- азот – до газа  $\text{N}_2$  или до  $\text{HNO}_3$ ;
- галогены – до свободного галогена (газа  $\text{Cl}_2$ ) или до  $\text{HCl}$ .

Составные конечных продуктов оговаривается или указывается в термохимических уравнениях.

В справочниках приводятся данные по теплотам сгорания в стандартных условиях при температуре 298 К. Стандартная теплота сгорания обозначается индексом «с» от англ. *combustion* – сгорание:

$$\Delta H_{\text{с},298}^\circ \quad \text{или} \quad \Delta_c H_{298}^\circ$$

Из термохимической схемы (рис. 1.28) несложно сделать вывод, что *тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ (взятых с учетом стехиометрических коэффициентов) и суммой теплот сгорания продуктов реакции (третье следствие закона Гесса):*

$$\Delta_r H_{\text{ср}}^\circ = \sum_{\text{исх}} \nu_i \Delta_c H_{\text{ср},i}^\circ - \sum_{\text{прод}} \nu_j \Delta_c H_{\text{ср},j}^\circ \quad (1.7)$$

Для реакции





тепловой эффект вычисляют по уравнению

$$\Delta_r H^0 = a\Delta_c H_A^0 + b\Delta_c H_B^0 - d\Delta_c H_D^0 - e\Delta_c H_E^0$$

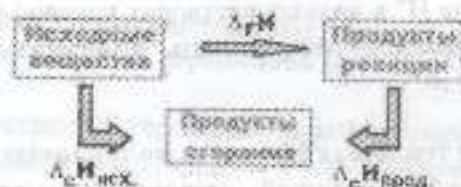


Рисунок 1.8 – Вычисление тепловых эффектов по теплотам сгорания

Вычисление эффектов реакций по теплотам сгорания применяют обычно для реакций с участием органических веществ. Теплоты сгорания органических соединений легко определяются из опыта.

#### Вычисление тепловых эффектов по теплотам растворения

- Тепловой эффект растворения солей -  $\Delta H_{\text{р-т}}^0$

Существует несколько видов теплот растворения и разведения (разбавления).

Под *интегральной теплотой растворения* соли  $\Delta H_m$  понимают тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения (при  $T = \text{const}$ ) 1 моля (молярная) или 1 г (удельная) соли в данном количестве растворителя с образованием раствора молярной концентрации  $m$ .

Теплоты растворения *газов* близки к теплотам их конденсации, а некоторых веществ – к теплоте плавления.

Теплоты растворения *твердых веществ*, в том числе ионных кристаллов, состоят из поглощаемой теплоты разрушения кристаллической решетки с удалением образовавшихся частиц на расстояние, отвечающее объему раствора, и выделяемой теплоты сольватации (в частном случае – гидратации ионов в водных растворах) молекулами растворителя.

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

1. Разрушение кристаллической решетки и удаление ионов этой соли на бесконечное расстояние друг от друга или на расстояние, определяемое объемом раствора (диссоциация на ионы; эндотермический процесс);

2. Взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя (сольватация или гидратация ионов; экзотермический процесс).

$$\text{Значит, } \Delta H_{\text{р-т}}^0 = \Delta H_1 + (-\Delta H_2)$$

т.е. тепловой эффект растворения кристаллического (твердого) вещества в растворителе, можно рассматривать как сумму тепловых эффектов двух процессов.

Прибавление воды к раствору также сопровождается тепловым эффектом – *теплотой разведения*. Чем больше разбавлен раствор, тем меньше теплота разведения.

Различают две теплоты разведения: *интегральную* и *промежуточную*.

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

Промежуточной теплотой разведения называют тепловой эффект, сопровождающий разбавление раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, от концентрации  $m_2$  до меньшей концентрации  $m_1$ .

Тепловой эффект реакции можно определить с помощью экспериментов или термодинамическими расчетами. Тепловой эффект рассчитывается в кДж/моль для 1 моль вещества. В термодинамике в качестве единицы измерения энергии обычно применяют Джоуль-Иккал = 4,184 Дж.

На сегодняшний день определены теплоты образования и горения многих веществ, значение которых приводятся в таблицах.

#### ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

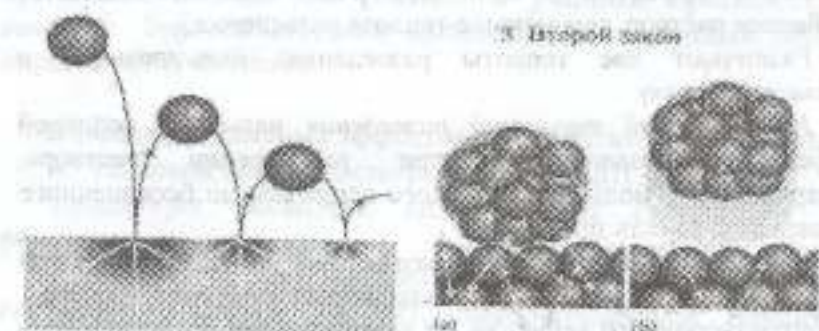
Второй закон термодинамики (*Постулат о существовании энтропии*). *Формулировка*

Первый закон термодинамики – закон абсолютный, ему подчиняются все процессы. Он определяет, какие процессы



возможны (протекающие с сохранением энергии), а какие — нет (в которых энергия возникает ниоткуда либо исчезает бесследно).

Однако можно представить себе множество процессов, которые, хоть и не противоречат первому закону, однако невозможны на практике. Например, может ли металлический стержень сам собой, без воздействий извне, нагреться с одного конца и охладиться с другого? Здесь нет нарушения первого закона: энергия, приобретенная на одном конце, будет точно равна потере энергии на другом конце стержня. Но опыт отрицает возможность самопроизвольного перераспределения теплоты таким образом.



Все природные самопроизвольные процессы имеют одностороннюю направленность: вода стремится занять самый низкий уровень; теплота — перейти от горячего тела к холодному; газы стремятся занять наибольший объем. В одном направлении совершаются процессы диффузии, образования ненасыщенного раствора при растворении, реакции разложения взрывчатых веществ, сгорания топлива, окисления металлов и др.

Направление спонтанного изменения, происходящего со скатывающимся по полу мячом. При каждом отскоке часть энергии мяча превращается в энергию теплового движения атомов поверхности, т.е. рассеивается. Обратный процесс на макроуровне никогда не наблюдался.

Важно знать критерии, позволяющие предвидеть, в каком направлении пойдет тот или иной процесс. Для этого первого закона термодинамики недостаточно, поскольку с его точки зрения работа и теплота равноценны. Однако необходимо учесть, что равноценность эта — количественная. Качественное отличие теплоты и работы устанавливает второй закон термодинамики. Являясь важнейшим законом природы, второй закон термодинамики в этой связи существенно дополняет первый закон, определяя критерии осуществимости процесса в том или ином направлении.

Второй закон термодинамики, как и первый, не выводится математически, а является результатом обобщения многовекового человеческого опыта. Можно привести более двадцати определений второго начала термодинамики. Они были предложены такими корифеями мировой науки, как Р.Клаузиус, У.Томсон, У.Гиббс, А.Эйнштейн, М.Планк, Э.Ферми и др.

Одни из определений второго начала выражены в строгой форме, другие — имеют качественный характер, а некоторые могут показаться абстрактными.

Наиболее распространенные формы его представления — постулаты Клаузиуса и Томсона.

#### Постулаты Клаузиуса:

- Энергия Вселенной постоянна, а ее энтропия стремится к максимуму.

- Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому (горячему) телу.

В приведенной формулировке следует особо выделить слово «самопроизвольно», для того, чтобы подчеркнуть, что организовать процесс передачи теплоты от холодного тела к более горячему можно, но только при условии совершения работы (это реализовано, например, в домашнем холодильнике). Это же утверждение было в несколько иной форме высказано М. Ломоносовым в 1747 г.



**Постулат Томсона:** никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процесса.

**Формулировка Оствальда<sup>3</sup>:** невозможен вечный двигатель второго рода — машина, которая периодически полностью превращает тепло в работу (без передачи части тепла теплоприемнику).

Может создаться ошибочное впечатление, что формулировки эти относятся к совершенно разным явлениям.

Следует обратить внимание на то, что во всех формулировках содержится указание на невозможность протекания некоторых процессов. Мы уже говорили об опытах Джоуля по переходу работы в теплоту, которые дали возможность рассчитать термический эквивалент работы  $1 \text{ Дж} = 0,24 \text{ кал}$ . Это равенство можно выразить как

$$1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}$$

Эксперименты ученых по обратному переходу — теплоты в работу ( $Q \rightarrow A$ ) — показали, что источник, который отдает количество теплоты, равное одной калории, производит работу, меньшую  $4,18 \text{ Дж}$ . Взаимные переходы теплоты и работы не равноценны.

Общий смысл второго закона термодинамики состоит в том, что система, на которую не оказывается внешнего воздействия, самопроизвольно переходит к одному вполне определенному состоянию — состоянию с минимумом энергии или состоянию равновесия с окружающей средой. Этот смысл второго закона лучше всего отражает формулировка, предложенная Больцманом.

**Формулировка Больцмана:** природа стремится к переходу от менее вероятных состояний к более вероятным.

Наиболее вероятной формой движения является хаотическое движение молекул. Весь человеческий опыт

<sup>3</sup> Wilhelm Friedrich Ostwald,

показывает, что любая форма энергии может перейти в хаотическое движение молекул, то есть в теплоту. Но никогда не наблюдается обратного самопроизвольного превращения теплоты в механическую, электрическую, световую или другие виды энергии. Такие превращения возможны только в специально организованном процессе и никогда не протекают полностью.

В отличие от первого закона второй закон имеет более ограниченную область применения. Первый закон справедлив и для больших систем, и для отдельных частиц. Вторым же закон носит статистический характер и может быть применим только к системам, состоящим из большого числа частиц, то есть к тому, поведение которых может быть выражено законами статистики. Поэтому второй закон получает более полное физическое объяснение в статистической термодинамике.

Следует понимать, что второй закон термодинамики неприменим к живым объектам. Живые существа можно рассматривать как открытые системы, которые самостоятельно понижают собственную энтропию, создавая за счет поглощаемой извне энергии (например, солнечного света) необыкновенно сложные, идеально упорядоченные молекулы. Живые системы не только сами постоянно удаляются от классического термодинамического равновесия, но и делают неравновесной окружающую среду. Атмосфера Земли, содержащая кислород, водород, метан и др. — это очевидно неравновесная смесь, поскольку в ее формировании постоянно участвуют живые организмы. В 1965 г. американский химик, эксперт по химии атмосферы Дж. Лавлок даже предложил оценивать возможность жизни на других планетах (в частности, на Марсе) по неравновесности состава атмосферы.

Еще одна формулировка второго закона связана с понятием энтропии (которое будет рассмотрено ниже).

В изолированной системе всякий самопроизвольный процесс сопровождается возрастанием энтропии системы.

Изолированная система изменяется в своем развитии от состояний, термодинамически менее вероятных, к состояниям, более вероятным, или иначе, от состояний с малой энтропией к состояниям с большей энтропией.



Второй закон термодинамики — одно из важнейших достижений физики XIX в. Вот как оценивал его И. Пригожин в своей Нобелевской лекции (1977 г.): «В истории науки второй закон термодинамики сыграл выдающуюся роль, далеко выходящую за рамки явлений, для объяснения сущности которых он был предназначен. Достаточно упомянуть работы Больцмана в области кинетической теории, разработку Планком квантовой теории излучения и Эйнштейном теории спонтанной эмиссии; в основе всех этих достижений лежит второй закон термодинамики».

### Тепловые машины. КПД. Цикл Карно

Первоначально вывод о существовании *итропии* был сделан в результате изучения работы тепловых машин.

*Тепловой машиной* называется устройство, которое способно (*многократно*) совершать работу за счет поглощения некоторого количества теплоты от внешнего источника, то есть многократно превращать теплоту в работу.

Точно установить, кто первым придумал тепловую машину, пожалуй, невозможно; история создания таких машин уходит в далекое прошлое. Есть сведения, что еще в III в. до н.э. великий греческий ученый Архимед построил пушку, стрелявшую с помощью пара. Рисунок и описание этой пушки были найдены в рукописях Леонардо да Винчи. Среди документов Леонардо были и другие рисунки с цилиндром и поршнем.

Устройство, приводимое в движение паром, было предложено в I в. Героном из Александрии: пар, выходящий по касательной из отверстий на шаре, заставлял шар вращаться (рис. 1.9).



Рисунок 1.9 — Механизм Герона Александрийского

Паровая турбина была известна в Египте (XVI в.); арабским философом, астрономом и инженером Таги-аль-Дином был предложен метод вращения колеса с лопастями при помощи потока пара, направленного на лопасти. Подобную машину разработал в 1629 г. итальянский инженер Дак. Брианка.

Неизвестно точно, кто первым придумал паровую машину, но известно, кто первым в 1698 г. запатентовал и применил на практике свое изобретение. Это английский ученый Т. Севери, его патент назывался «устройство для подъема воды и для получения движения всех видов производства при помощи движущей силы огня...».

Промышленное применение паровых машин началось на рубеже XVII–XVIII вв., когда стала бурно развиваться горнодобывающая промышленность. Над изобретением и усовершенствованием таких устройств трудились ученые разных стран: англичанин Т. Ньюкомен, француз Д. Папен, русский ученый И.И. Ползунов и многие, многие другие.

Изобретателей тепловых машин, безусловно, волновали вопросы: *есть ли предел эффективности таких устройств? Как определить этот предел? Как сделать машину максимально эффективной?*

Эффективность машины определяется её коэффициентом полезного действия (КПД) —  $\eta$ . Стремление создать машину с максимальным КПД, равным единице (или ста процентам), не противоречило известным в то время законам, в том числе и первому закону термодинамики, т.е. закону сохранения энергии. Однако многочисленные попытки создать машины с таким КПД оказались безуспешными. Именно тогда исследователи пришли к заключению, что ни при каких условиях коэффициент полезного действия машины не может достигать 100%.

Эти неудачи и привели к формулировке в середине XIX в. Второго закона термодинамики.

Общий принцип работы тепловой машины (рис. 1.10) можно описать так: теплопередачик (нагреватель), имеющий температуру  $T_1$ , передает некоторое количество  $Q_1$  теплоты рабочему телу (в качестве рабочего тела прием один моль



идеального газа в цилиндре под поршнем). За счет полученного тепла рабочее тело расширяется, совершая работу  $W$ . Приведение рабочего тела в первоначальное состояние (сжатие газа) требует отвода теплоты  $Q_2$  теплоприемнику (холодильнику) с температурой  $T_2$  (очевидно, что  $T_2 < T_1$ ).

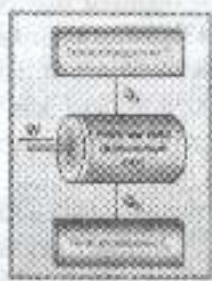


Рисунок 1.10 – Условная схема теплового двигателя

Необходимость отвода некоторого количества теплоты  $Q_2$  следует из второго закона термодинамики. КПД цикла равен отношению работы, произведенной системой, к сообщенному этой системе количеству теплоты  $Q_1$ .

Необходимо отметить, что в термодинамике, говоря о тепловых машинах, в качестве термодинамической системы рассматривают рабочее тело. Поэтому теплота  $Q_1$  (подведенная к системе или полученная от источника) положительна, а теплота  $Q_2$  (отведенная от рабочего тела или отданная холодильнику) – отрицательна. Полное количество теплоты  $Q$ , полученное рабочим телом за цикл и затраченное на совершение работы, равно сумме теплот:  $Q = Q_1 + Q_2$

Согласно второму закону термодинамики, КПД тепловой машины всегда меньше единицы:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < 1 \quad (1.8)$$

Организовать цикл теплового двигателя можно по-разному. Максимальный КПД – у машин, работающих по идеальному обратимому циклу Карно. С ним сравнивают КПД любых машин. Цикл называется так, потому, что работающая по этому

циклу воображаемая машина впервые описана Карно, в его «Размышлениях о двигательной силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» в 1824 г.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### ПРИНЦИПЫ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Описание калориметрической системы

Для измерений тепловых эффектов служат калориметры (или калориметрические системы). Калориметрическая система – это реактор, помещенный в оболочку. Оболочка предотвращает тепловой обмен между реактором и окружающей средой.

Назначение его состоит в том, чтобы уловить по возможности все тепло, выделяемое системой в изучаемом процессе (если процесс экзотермический), или снабдить систему своим теплом (если процесс эндотермический). В обоих случаях изменяется температура калориметра.

В лабораторной практике наиболее часто используются калориметр с изотермической оболочкой, схематически изображенный на рис. 1.

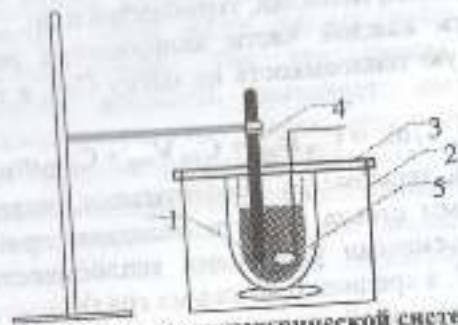


Рис. 1. Схема калориметрической системы

1 – калориметрический стакан; 2 – изотермическая оболочка; 3 – крышка; 4 – термометр Бекмана; 5 – мешалка.

Калориметр состоит из двух основных частей: калориметрической системы и изотермической оболочки.



В описанной конструкции калориметра калориметрическая система включает:

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

В калориметре установлен калориметрический стакан 1. Калориметр закрыт крышкой 3, в которой сделаны отверстия для мешалки 5, термометра 4. Изменение температуры в ходе эксперимента определяют с помощью термометра Бекмана.

### Определение теплоемкости калориметрической системы

Теплоемкостью  $C_k$  калориметрической системы называют количество теплоты, необходимое для нагревания её на 1 градус.

$$C_k = \Delta H / \Delta T$$

Зная теплоемкость калориметрической системы ( $C_k$ ) можно вычислить изменение энтальпии  $\Delta H = C_k \Delta T$

Эту величину можно определить разными методами. В приближенных измерениях теплоемкость системы можно вычислить, зная, что теплоемкость всей системы складается из теплоемкостей калориметрической жидкости и соприкасающихся с ней частей калориметра, участвующих в теплообмене: стакана, мешалки, термометра и др.

Теплоемкость каждой части калориметра рассчитывают, умножая удельную теплоемкость на массу  $C_{дп}$ , а теплоемкость системы равна

$$C_k = \sum C_i m_i = C_{ст} m_{ст} + C_{ст} V_{тер} + C_{ст,д} m_{ст,д}$$

Теплоемкость термометра рассчитывают, исходя из того, что равные объемы стекла и ртути обладают приблизительно одинаковыми объемными удельными теплоемкостями, (ртуть 0,45, а стекло 0,47, в среднем 0,46 кал/мл град).

Объем погруженной части термометра определяют погружением термометра мерный цилиндр с водой на ту же глубину, что и в калориметре. Изменение уровня в цилиндре равно объему погруженной части термометра

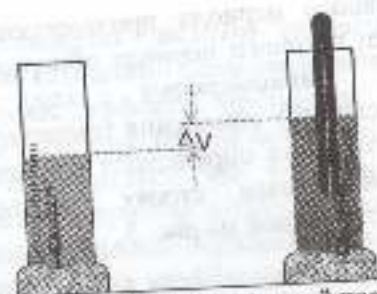


Рис. 2. Изменение объема погруженной части термометра

Удельные теплоемкости веществ даны в приложении:

Вещество	Удельная теплоемкость, кал/гр. град.
латунь	0,0930
медь	0,0911
стекло	0,089
вода	1,0
пробка	0,485
резина	0,5
ртуть и стекло	0,46* (кал/мл.град.)

\* - удельная теплоемкость выражена в кал/мл.град  
 $V_{раб}$  части термометра = 2 мл.

### Определение интегральной теплоты растворения соли

**Проведение опыта:** работу начинают с взвешивания всех частей калориметра. Затем берут 200 мл. воды и заполняют калориметрический стакан. Так как трение мешалки о калориметрическую жидкость вызывает нагревание или охлаждение калориметра, то чтобы определить истинные значения  $T$ , весь калориметрический опыт делят на 3 периода:

1. Предварительный период, продолжающийся 5-10 мин. (пока не установится равномерный ход температуры, т.е., когда за каждые 30 сек. изменения температуры станут почти одинаковыми);
2. Главный период - это время протекания основного процесса растворения;
3. Заключительный период, не менее 5 мин.

Итак, когда установится равномерный ход температуры, в калориметрическую жидкость вводят 6 гр. исследуемого вещества и начинают главный период опыта.



За время главного периода продолжают регистрировать температуру, конец главного периода обнаруживают по вновь установившемуся равномерному ходу температуры. Действительную величину изменения температуры  $\Delta t$  во время калориметрического опыта определяют графически. Для этого на миллиметровой бумаге строят график, аналогичный зависимости, представленной на рис. 3.

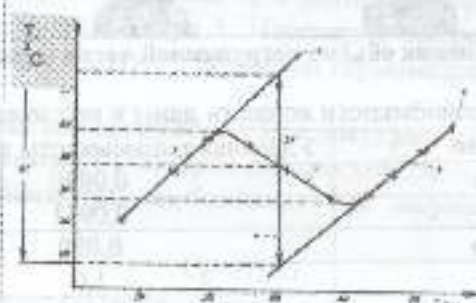


Рис. 3. Графическое определение изменения температуры  $\Delta t$  (на рис. приведен график для эндотермического процесса растворения соли)

1 - предварительный период, 2 - главный период, 3 - заключительный период. Интегральную теплоту растворения рассчитывают по уравнению:

$$\Delta H_m = (Ck \cdot \Delta t / g) \cdot M$$

$M$  - молярная масса соли;  $g$  - вес растворенной соли.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

### 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ЗАКОМУ ГЕССА

Основным законом термохимии является закон Гесса:

«Тепловой эффект химических реакций, проведенных при постоянном объеме или постоянном давлении, зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода».

Закон Гесса является частным случаем первого закона термодинамики; на основании следствий из закона Гесса можно рассчитать тепловые эффекты процессов, в том числе те, которые не могут быть определены экспериментально.

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплоты образования конечных продуктов и суммой теплоты образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.конч.в-ва}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.исх.в-ва}} \quad (1.1)$$

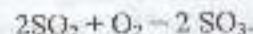
Если есть данные по теплоте сгорания вещества, то тепловой эффект реакции рассчитывается по уравнению:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{сгор.исх.в-ва}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{сгор.конч.в-ва}} \quad (1.2)$$

В уравнениях (1.1) и (1.2) используется величина  $\Delta H^{\circ}$ , которая представляет собой значение теплового эффекта реакции образования 1 моля вещества из простых веществ при  $T = 298 \text{ К}$ . Эти величины представлены в справочниках физико-химических величин. Используя их, можно рассчитать тепловые эффекты любых реакций при 298 К.

#### Задача 1.1

Дана реакция:



Вычислить тепловой эффект приведенной реакции при 298 К.

а) при  $P = \text{const}$ ; б) при  $V = \text{const}$ . Тепловые эффекты образования веществ при стандартных условиях следует взять из справочника.

Решение задачи:

Тепловой эффект реакции рассчитываем, пользуясь следствием из закона Гесса (1.1):

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.конч.в-ва}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.исх.в-ва}}$$

Тепловой эффект при постоянном давлении равен:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = 2 \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{обр.298 SO}_3} - 2 \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{обр.298 SO}_2} - \Delta H^{\circ}_{\text{обр.298 O}_2} = 2 \cdot (-395,85) - 2 \cdot (-296,90) - 0 = -197,92 \text{ кДж}$$



Тепловые эффекты реакции при постоянном объеме и при постоянном давлении между собой связаны соотношением:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R \cdot T,$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции.

Тепловой эффект реакции при постоянном объеме можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n R \cdot T; \Delta n = 2 - 2 - 1 = -1.$$

$$\Delta U_{298} = -197,92 + 1 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -195,42 \text{ кДж}.$$

### Задача 1.2

Вычислить тепловой эффект образования третбутилового спирта  $C_4H_{10}O$  из простых веществ при 298 К и стандартном давлении, если известна его теплота сгорания при этой температуре и стандартном давлении [1]. Сгорание вещества происходит до  $CO_2(g)$  и  $H_2O(g)$ .

#### Решение задачи:

Уравнение сгорания третбутилового спирта записывается следующим образом:

$$1) C_4H_{10}O + 6O_2 = 4CO_2 + 5H_2O; \Delta H_{\text{реакции}} = -2671,90 \text{ кДж/моль}.$$

Напишем уравнение синтеза третбутилового спирта из простых веществ:

$$2) 4C + 5H_2 + 0,5O_2 = C_4H_{10}O; \Delta H_{\text{f}} = -325,56 \text{ кДж/моль}.$$

Реакции образования  $CO_2$  и  $H_2O$  запишутся следующим образом:

$$3) C(г) + O_2 = CO_2; \Delta H_{\text{f}} = ?$$

$$4) H_2 + 0,5O_2 = H_2O(г); \Delta H_{\text{f}} = -241,81 \text{ кДж/моль}.$$

Чтобы определить энтальпию реакции образования третбутилового спирта, нужно сложить реакции 3) и 4) и вычесть реакцию 1) с учетом необходимых стехиометрических коэффициентов:

$$4C(г) + 4O_2 + 5H_2 + 2,5O_2 - C_4H_{10}O - 6O_2 = 4CO_2 + 5H_2O - 4CO_2 - 5H_2O$$

В результате получаем уравнение, соответствующее реакции образования третбутилового спирта. Также же действия проведем со значениями теплоты реакций 1), 3) и 4):

$$4(-393,51) - 5(-241,81) + 2671,90 = -111,19 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: тепловой эффект образования третбутилового спирта из простых веществ при 298 К и стандартном давлении - 111,19 кДж/моль.

## МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Вычислить тепловой эффект реакции при 298 К: 1) при  $P = \text{const}$ ; 2) при  $V = \text{const}$ . Тепловой эффект образования вещества при стандартных условиях пайти по справочнику (Критический справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. С.72).

№	Реакции	№	Реакции
1	$2H_2 + CO = CH_3OH(ж)$	14	$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2(г)$
2	$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$	15	$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O(ж)$
3	$NH_4Cl(тв) = NH_3 + HCl$	16	$2CO + SO_2 = S(\text{ромб}) + 2CO_2$
4	$2N_2 + 6H_2O$	17	$CO + Cl_2 = COCl_2(г)$
5	$4NO + 6H_2O$	18	$CO_2 + H_2 = CO + H_2O(ж)$
6	$2NO_2 = 2NO + O_2$	19	$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O(ж)$
7	$N_2O_4 = 2NO_2$	20	$2CO_2 = 2CO + O_2$
8	$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O(г)$	21	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$
9	$CaCO_3 = CaO + CO_2$	22	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$
10	$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O(г)$	23	$C_2H_5OH(ж) = C_2H_4 + H_2O$
11	$S(\text{ромб}) + 2H_2O$	24	$2CO + SO_2 = S(\text{ромб}) + 2CO_2$
12	$S(\text{ромб}) + 2CO_2 = SO_2 + 2CO$	25	$CH_3CHO(г) + H_2 = C_2H_5OH(г)$
13	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3(г)$	26	$C_6H_6(ж) + 3H_2 = C_6H_{12}(ж)$

## 2. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ВЛИЯНИЮ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОВЫЙ ЭФФЕКТ. ЗАКОН КИРХГОФФА

В термодинамике широко используется понятие теплоемкости. Теплоемкостью системы называется отношение количества сообщенной ей теплоты к вызываемому этим повышением температуры.

Когда теплоемкость относится к 1 г (кг) вещества, она называется удельной теплоемкостью ( $c$ ); когда она относится к одному моль – мольной теплоемкостью и обозначается через  $C$ :  $C = M \cdot c / 1000$ ,  $M$  – масса 1 моль.



Истинная теплоемкость определяется как отношение бесконечно малого количества теплоты, сообщаемой телу, к тому изменению температуры, которое этим вызывается, т.е. для изохорных процессов теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$ :

$$(d\Delta U dT)_v = C_v \quad (2.1)$$

Теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ :

$$(d\Delta H/dT)_p = C_p \quad (2.2)$$

Тепловой эффект реакции зависит от количества вещества и температуры. Для того чтобы рассчитать тепловой эффект реакции при других температурах, необходимо использовать закон Кирхгофа, согласно которому температурный коэффициент процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса.

Интегрирование этих дифференциальных уравнений приводит при условии постоянства давления и независимости теплоемкости от температуры к следующему выражению:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1) \quad (2.3)$$

где  $\Delta C_p$  — среднее значение теплоемкости, не зависящее от температуры.

Если показатели теплоемкости веществ зависят от температуры, то используются эмпирические соотношения вида:

$$\Delta C = Aa + AbT + \Delta c' T^2 \quad (\text{для органических веществ}) \quad (2.4)$$

или

$$\Delta C = Aa + AbT + \Delta c' T^{-2} \quad (\text{для неорганических веществ}) \quad (2.5)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $c'$  — коэффициенты, рассчитанные по эмпирическим данным статистической термодинамикой.

Если необходимо вывести аналитическую зависимость теплового эффекта реакции от температуры, при известном значении теплового эффекта этой реакции при 298 К, то необходимо проинтегрировать уравнение (2.3) с учетом уравнений (2.4) и (2.5):

$$\Delta H_T - \Delta H_{298} = \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot 10^{-6}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right), \quad (2.6)$$

где  $\Delta H_{298}$ ,  $\Delta H_T$  — тепловые эффекты при температурах 298 К, соответственно.

Пользуясь уравнением Кирхгофа, можно предсказать, как будет изменяться тепловой эффект реакции с изменением температуры: если  $\Delta C_p > 0$ , то при увеличении температуры  $\Delta H_T$  в определенном интервале температур тепловой эффект должен расти, и, наоборот, если  $\Delta C_p < 0$ , то с увеличением температуры тепловой эффект реакции будет уменьшаться.

### Задача 2.1

Дана реакция и температуры:



$T = 1000 \text{ К}; T_1 = 900 \text{ К}$ .

Выведите аналитическую зависимость теплового эффекта (Дж) приведенной реакции от температуры, если известен тепловой эффект этой реакции при 298 К. Уравнения зависимости  $C_p = f(T)$  соответствуют соотношениям (2.4) и (2.5).

Вычислите тепловой эффект реакции при температуре  $T$ . Постройте графики зависимостей:

$$\sum \Delta C_{p, \text{prod}} = f(T); \quad \sum \Delta C_{p, \text{res}} = f(T) \quad \text{и} \quad \Delta H_T = f(T)$$

в том интервале температур, для которого справедливо выведенное уравнение зависимости  $\Delta H_T = f(T)$  вида (2.6). Определите графически  $(d\Delta H/dT)$  при температуре  $T$ . Рассчитайте  $\Delta C_p$  при этой температуре.

Решение задачи:

Стандартный тепловой эффект рассчитывается на основе справочных данных по уравнению:

$$\Delta H_{T, 298}^\circ = \sum \Delta H_{f, 298}^\circ(\text{продукты}) - \sum \Delta H_{f, 298}^\circ(\text{исходные вещества})$$

Справочные данные и стандартный тепловой эффект  $\Delta H_{f, 298}^\circ$  записаны в табл. 2.1.



Для вывода аналитической зависимости теплового эффекта реакции А от температуры, справедливой в интервале температур от 298 до 1000 К, воспользуемся уравнением (2.6):

$$\Delta H^{\circ}_{r,T} = \Delta H^{\circ}_{r,298} + \Delta a (T - 298) + \Delta b/2 (T^2 - 298^2) - \Delta c' (1/T - 1/298) - (122,535 \cdot 10^3 - 6763,11 + 336,345 - 1880,87) + 22,695 T - 0,5 \cdot 7,575 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 5,605 \cdot 10^5 \cdot 1/T = 114227,365 + 22,695 T - 0,5 \cdot 7,575 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 5,605 \cdot 10^5 \cdot 1/T$$

Таблица 2.1

Справочные данные для веществ, участвующих в приведенной в задаче реакции

Вещество	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/моль	$C_p^{\circ} = f(T), \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$		
		a	b·10 <sup>3</sup>	c'·10 <sup>-5</sup>
S <sub>2</sub>	128,37	36,11	1,09	-3,51
H <sub>2</sub> O	-241,81	30,00	10,71	0,33
SO <sub>2</sub>	-296,90	46,19	7,87	-7,70
H <sub>2</sub>	0	27,28	3,26	0,50
$\Sigma P_{\text{кон}}$	-296,90	100,75	14,39	-6,70
$\Sigma P_{\text{исх}}$	-419,435	78,055	21,965	-1,095
А	122,535	22,695	-7,57	-5,605

P - параметр (значения  $\Delta H^{\circ}_{f,298}$  или  $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$ ).

Пользуясь аналитической зависимостью теплового эффекта данной реакции, вычисляем тепловой эффект этой реакции при температуре 1000 К:

$$\Delta H^{\circ}_{r,T} = 114227,365 + 22,695 \cdot 1000 - 0,5 \cdot 7,575 \cdot 10^{-3} \cdot 1000^2 + 5,605 \cdot 10^5 \cdot 1/1000 = 114227,365 + 22695,0 - 3787,50 + 560,50 = 133695,4 \text{ Дж/моль}$$

$$= 133,695 \text{ кДж/моль.}$$

Для построения графиков зависимости суммы теплоемкостей конечных и исходных данной реакции от температуры  $\Sigma \Delta C_{p,\text{кон}} = f(T); \Sigma \Delta C_{p,\text{исх}} = f(T)$  вычисляем значения сумм по уравнению (2.5) зависимости теплоемкости неорганических веществ от температуры:

$$\Delta C = \Delta a + \Delta bT + \Delta c' T^{-2}$$

в изучаемом интервале температур (от 400 до 1000 К)

$$\Sigma \Delta C_{p,\text{кон}} = 100,75 + 14,39 \cdot 10^{-3} T - 6,7 \cdot 10^{-5} / T,$$

$$\Sigma \Delta C_{p,\text{исх}} = 78,055 + 21,965 \cdot 10^{-3} T - 1,095 \cdot 10^{-5} / T$$

и занесем их в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Суммы теплоемкостей конечных и исходных веществ реакции А при различных температурах

№ п/п	Температура, К	$\Sigma \Delta C_{p,\text{кон}}$ Дж/К	$\Sigma \Delta C_{p,\text{исх}}$ Дж/К
1	298	98,09	90,68
2	400	104,05	102,02
3	500	107,60	108,12
4	600	110,26	112,28
5	700	112,50	115,54
6	800	114,52	118,30
7	850	115,48	119,57
8	900	116,41	120,78
9	1000	118,22	123,09
10	1100	119,97	125,28
11	1200	121,70	127,39

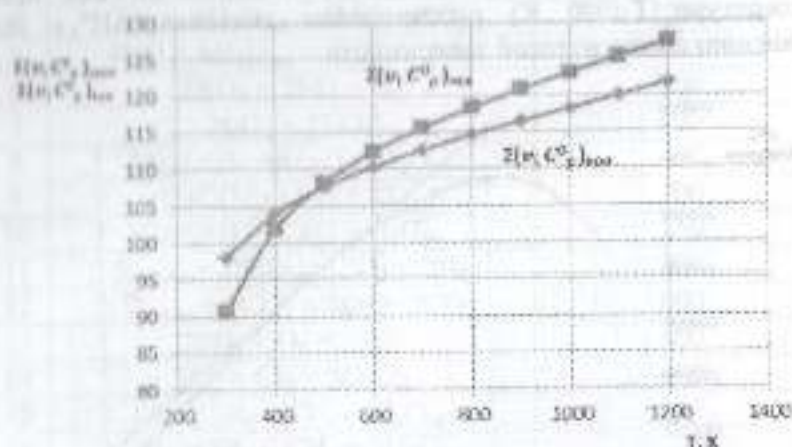


Рис. 2.1. Зависимость сумм теплоемкостей конечных и исходных продуктов реакции от температуры



Таблица 2.3

К графическому определению производной ( $dH/dT$ )<sub>p</sub>

№ п/п	Температура, К	$\Delta H_{c,T}^0$ , кДж
1	298	204875,0
2	400	205318,7
3	500	205381,5
4	600	205248,4
5	750	204830,4
6	850	204452,9
7	950	204016,0
8	1000	203778,5
9	1100	203269,6
10	1200	202719,7

Из данных табл. 2.1 и рис. 2.1 делаем вывод, что, поскольку  $\Delta = \sum \Delta C_{p, \text{кон}} - \sum \Delta C_{p, \text{реак}} > 0$ , в данном интервале температур зависимость

$\Delta H_{c,T}^0 = f(T)$  является возрастающей функцией температуры.

Для графического определения производной ( $dH/dT$ )<sub>p</sub> при температуре  $T_1$  (900 К) рассчитываем значения  $\Delta H_{c,T}^0$  по уравнению аналитической зависимости:

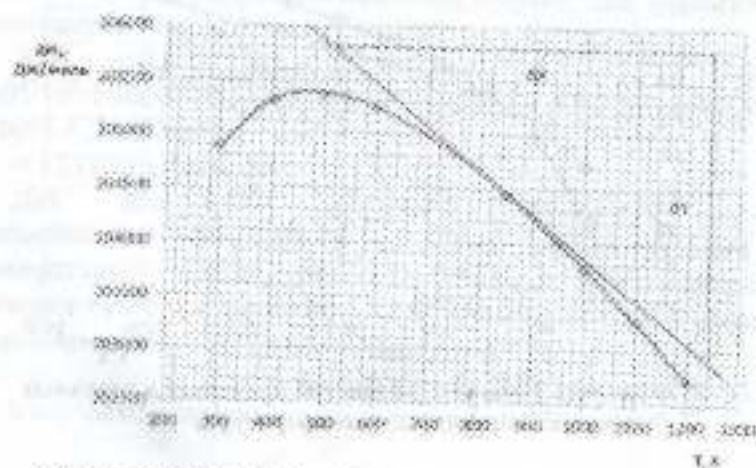


Рис.2.2. Зависимость энтальпии реакции от температуры

$\Delta H_{c,T}^0 = 114227,365 + 22,695 T - 0,5 \cdot 7,575 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 5,605 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$   
в интервале температур от 400 до 1000 К, помещаем их в табл. 2.3 и по касательной к кривой при температуре 900 К (рис. 2.2) определяем  $\Delta H$  реакции.

Расчет тангенса наклона касательной к кривой зависимости  $\Delta H_{c,T}^0 = f(T)$  в точке  $T_1 = 900$  К дает величину  $C_p = 20,21$  Дж/(моль·К).

Ответ: Графическое определение теплоемкости при 900 К дает значение  $C_p = 20,21$  Дж/(моль·К).

## МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Определить тепловой эффект реакции при данной температуре (стандартные значения теплового эффекта и теплоемкости при  $T = 298$  К находится в справочнике).

№	Реакция	T, К
1	$2H_2 + CO = CH_3OH_{(ж)}$	500
2	$4HCl + O_2 = 2H_2O_{(ж)} + 2Cl_2$	600
3	$NH_4Cl_{(тв)} = NH_3 + HCl$	500
4	$2N_2 + 6H_2O_{(ж)} = 4NH_3 + 3O_2$	1200
5	$4NO + 6H_2O_{(ж)} = 4NH_3 + 5O_2$	800
6	$2NO_2 = 2NO + O_2$	500
7	$N_2O_4 = 2NO_2$	400
8	$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O_{(л)}$	400
9	$CaCO_3 = CaO + CO_2$	700
10	$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O_{(ж)}$	350
11	$S_{(тв)} + 2N_2O_{(г)} = SO_2 + 2H_2$	900
12	$S_{(тв)} + 2CO_2 = SO_2 + 2CO$	800
13	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$	600
14	$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$	400
15	$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O_{(ж)}$	900
16	$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O_{(ж)}$	700
17	$CO + Cl_2 = COCl_{2(г)}$	400
18	$CO_2 + H_2 = CO + 2H_2O_{(ж)}$	600
19	$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O_{(ж)}$	800
20	$2CO_2 = 2CO + O_2$	500



21	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	550
22	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	700
23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	800
24	$\text{CH}_3\text{CHO}_{(ж)} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)}$	400
25	$\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_2$	1200
26	$4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_{(ж)} + 4\text{CO}_2$	1000

### 3. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ВТОРОМУ ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМИКИ И ЭНТРОПИИ

#### Задача 3.1

При кипении 1 кг бромбензола при температуре 429,8 К, теплота испарения составляет  $241,9 \cdot 10^3$  Дж / моль. Рассчитайте изменение энтропии на 10 кг бромбензола.

Дано:

$$T = 429,8 \text{ К}$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = Q = 241,9 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$$

Найти:  $\Delta S$ ?

Решение задачи:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{241,9 \cdot 10^3}{429,8} = 563 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

Для 10 кг бромбензола  $\Delta S = 5630$  Дж/моль.

#### Задача 3.2

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 15 г уксусной кислоты до 40°C. Температура плавления уксусной кислоты составляет 16,6°C, теплота плавления составляет 194 Дж / г, а теплоемкость между 0-60°C составляет  $C = 1,96 + 0,0039 \cdot T$  (Дж / г).

Решение задачи:

Общее изменение энтропии  $\Delta S$  равно сумме изменения энтропии в момент плавления и изменения при нагревании до заданной температуры:  $\Delta S = \Delta S_{\text{пл}} + \Delta S_2$

$$\Delta S = T_{\text{пл}} = 16,6 + 273 = 289,6 \text{ К}$$

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{194}{289,6} = 0,6699 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$$

для 15 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\Delta S_{\text{пл}} = 15 \cdot 0,6699 = 10,05$  Дж/г·град.

Чтобы найти  $\Delta S_2$ , рассчитаем удельную теплоемкость при 40 °С

$$c_p^* = 1,96 + 3,9 \cdot 10^{-3} \cdot 40 = 2,166 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$$

рассчитаем  $\Delta S_2$  для изобарного процесса

$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,116 \cdot 15 \cdot 2,31 \lg \frac{273 + 40}{273 + 16,6} = 73,002 \lg 1,081 = 73,002 \cdot 0,0338 = 2,47 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{пл}} + \Delta S_2 = 10,05 + 2,47 = 12,52$$

( $T = 228\text{К}$  и  $P = 101325$  кПа) не остается незамеченной.

#### Задача 3.3

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 16 кг кислорода от 273К до 373К.

Решение задачи:

$$C_p = C_v + R = 29,36 + 8,31 = 37,67 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \quad n = \frac{16 \text{ кг}}{32 \cdot 10^{-3}} = 500 \text{ моль}$$

$$1. \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = 500 \cdot 37,67 \ln \frac{373}{273} = 500 \cdot 37,67 \cdot 2,3 \cdot \lg 1,366 = 500 \cdot 37,67 \cdot 2,3 \cdot 0,1354 = 3277,29 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$2. \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = 500 \cdot \int_{273}^{373} (29,36 + 2,3 \cdot 10^{-3} T) \frac{dT}{T} = 33764 + 0,1354 = 4571,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

### МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Рассчитать изменение энтропии при нагревании (охлаждении) при постоянном давлении в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$  г кг вещества А, если известны температуры плавления и кипения, теплоемкости в твердом, жидком и газообразном состоянии, теплоты плавления и испарения.

№	А вещества	g, кг	$T_1$ , К	$T_2$ , К
1	Br <sub>2</sub> (бром)	25	373	173
2	H <sub>2</sub> O (вода)	45	421	223
3	Hg (ртуть)	40	193	673
4	CCl <sub>4</sub> (тетрахлорид)	80	323	373
5	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (муравьиный кислота)	10	393	273
6	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl (III хлор уксусной кислоты)	15	160	350
7	CH <sub>3</sub> O (метанол)	80	303	473
8	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub> (хлор уксусной)	15	423	313



	кислота)			
9	$C_2H_4O_2$ (уксусной кислота)	8	423	223
10	$C_2H_6O$ (этанол)	50	373	143
11	$C_7H_8O$ (ацетон)	10	173	373
12	$C_4H_{10}O$ (этиловый эфир)	50	143	323
13	$C_5H_{12}$ (n-пентан)	35	323	133
14	$C_6H_6$ (бензол)	1	383	273
15	$C_6H_{12}$ (циклогексан)	100	373	273
16	$C_6H_{14}$ (n-гексан)	10	173	373
17	$C_7H_8$ (толуол)	50	423	173
18	$C_6H_5NHCH_3$ (n-метиламин)	40	423	303
19	$C_{10}H_8$ (нафталин)	25	328	523
20	$C_{10}H_8O$ (n-нафтол)	75	579	323
21	$C_8H_{10}$ (n-ксилол)	60	423	223
22	C (углерод)	20	173	373
23	S (сера)	42	328	523
24	N (азот)	17	193	673
25	$CH_4$ (метан)	48	143	323
26	$C_3H_8O$ (пропанол)	62	373	143
27	Бензин	50	173	373

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое система? Какие системы вы знаете?
2. Сколько формулировок I-закона термодинамики вам известно?
3. Написать уравнение I-закона термодинамики и указать, какие величины входящие в это уравнение зависят от пути процесса.
4. Что такое тепловой эффект реакции, энтальпия?
5. Что такое теплоемкость и её классификация?
6. Закон Гесса.
7. Закон Кирхгоффа.
8. Написать формулу интегральной теплоты растворения соли  $\Delta H$
9. Из каких стадий состоит процесс растворения соли? С какими тепловыми эффектами протекают эти стадии?
10. Что называется интегральной теплотой растворения?
11. Что называется дифференциальной теплотой растворения?
12. В чём различие интегральной и дифференциальной теплоты растворения?
13. Какие соли растворяются с понижением температуры, а какие – с повышением температуры и от чего это зависит?
14. Из каких элементов состоит калориметрическая система?



## Лабораторная работа №2

### ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ

В данном учебном задании студент будет определять методом титрования константу равновесия реакции ( $K_c$ ), делать выводы по выходу продукта и писать отчет.

**Цель работы** – определить значение константы равновесия реакции в растворе.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

##### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

Химические реакции делятся на *гомогенные* и *гетерогенные*. Химические реакции, протекающие в пределах одной фазы, называются *гомогенной химической реакцией*. К гомогенным реакциям относятся многие химические процессы, протекающие в газовой фазе или в растворах.

Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется *гетерогенной химической реакцией*.

В зависимости от условий химическая реакция может протекать самопроизвольно как в прямом, так и обратном направлении. Химическая реакция протекает самопроизвольно до тех пор, пока не достигнуто химическое равновесие между реагирующими веществами. При этом скорости прямой и обратной реакции равны друг другу и состав смеси с течением времени при постоянных внешних условиях не изменяется.

Система, состояние которой характеризуется неизменностью состава, называется *равновесной системой*, а состав её – *равновесным составом*.

**Вывод выражения константы уравнения на основе закона действующих масс**

Производительность образования продуктов реакции выражается константой равновесия ( $K$ ). В зависимости от

природы системы выражение данной величины будет различной, например,

а) если система гомогенная и состоит из веществ жидкого состояния, тогда константа равновесия выражается через  $K_c$ .

б) если система состоит из газообразных веществ, тогда константа равновесия выражается через  $K_p$ .

Многие реакции в одинаковых условиях протекают в противоположных направлениях; образуются продукты исходных веществ и исходные вещества из продуктов реакции. С протеканием реакции, происходит непрерывное понижение концентрации веществ, на основе закона действующих масс также происходит уменьшение скорости прямой реакции и увеличение концентрации продуктов. Наступает такой момент, когда скорость прямой реакции равняется обратной ( $v_1 = v_2$ ) в этот момент, наступает равновесие (2.1-рис.). Сначала меняется концентрация исходных веществ, а также продуктов реакции. Определенная часть веществ, не вступает в реакцию, концентрация веществ в момент равновесия и есть *концентрация равновесия* или *давление некоторых газов в газовой смеси* называется *парциальным давлением*.

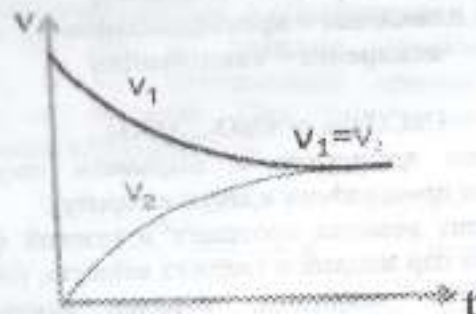


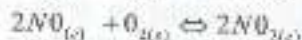
Рисунок 2.1. Изменение скорости прямой и обратной реакции в единицу времени

$v_1$  – скорость прямой реакции

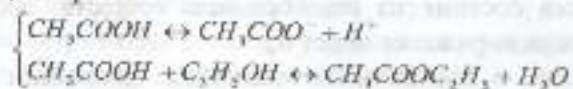
$v_2$  – скорость обратной реакции



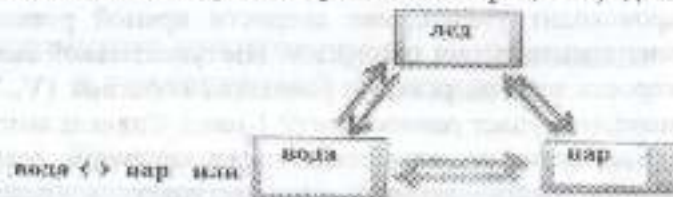
**Примеры гомогенных реакций:**



Образование реакции этилацетата может быть примером в жидкой фазе:



Имеются также обратные физические процессы, где  $\Delta G=0$ .



Эти процессы являются примером для гетерогенного равновесия, здесь происходит процесс перехода вещества из одной фазы в другую и изменения их состава:

- растворения ↔ осаждение
- плавление ↔ кристаллизация
- испарение ↔ конденсация

или



(если реакция протекает в закрытом сосуде, тогда смещение может происходить в левую сторону).

В этот момент реакция протекает в газовой фазе, т.е. в реакцию вступает пар жидких и твердых веществ, (обычно, если имеются твердые вещества, реакция протекает на поверхности).

**ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС**

Гомогенное равновесие любого вещества подчиняется закону действия масс. Этот закон был открыт в 1867 году Гульдбергом и Вааге.



Состояние химического равновесия выражается величиной константы равновесия.

Данная реакция протекающая в обратном порядке:  $A + B \rightleftharpoons D + G$

Если система состоит из жидкостей, исходные вещества и продукты реакции имеют жидкое агрегатное состояние, т.е. система гомогенная, на основе закона

действующих масс скорость прямой и обратной реакции выражается следующим образом

$$\dot{v} = k_1 c_1 c_2, \quad \dot{v}_2 = k_2 c_3 c_4 \quad (2.1)$$

Значения 1,2 в «с» характерны для нечетных, 3,4 для четных продуктов.

$\dot{v}, \dot{v}_2$  - скорость реакции протекающей в прямом и обратном направлении,

$k_1, k_2$  - константа прямой и обратной скорости реакции (удельная скорость), т.е. скорость реакции, где концентрация веществ вступающих в реакцию равна единице.

С протеканием химической реакции концентрация веществ А и В начинает уменьшаться, а образующихся веществ D и G повышаться. На рис. 2.1 показана зависимость скорости реакций ( $V_1$  и  $V_2$ ) протекающей в прямом и обратном направлении от времени. При наступлении равновесия, скорость реакции выравнивается

$$\dot{v}_1 = \dot{v}_2 \text{ и } k_1 c_1 c_2 \dots = k_2 c_3 c_4 \dots$$

отсюда  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_3 c_4 \dots}{c_1 c_2 \dots} = K$  получаем (2.2)

или для данной реакции  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_c^c \cdot C_d^d}{C_a^a \cdot C_b^b}$$

a, b, c, d - стехиометрические коэффициенты;

$C_A, C_B, C_C, C_D$  - концентрации равновесия, где для каждой степени концентрации ставится число молей.



Значение  $k_1$  и  $k_2$  при постоянной температуре является постоянной и называется константа равновесия.

Таким образом, константа равновесия ( $K_C$ ) выражаемая через концентрацию, равна:  $K_C = \frac{C_3 C_4}{C_1 C_2}$  (2.3)

или 
$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_3^e \cdot C_4^e}{C_1^e \cdot C_2^e}$$

**$K_C$  – константа равновесия**

Величина  $K_C$  является отдельной для каждой реакции. Данная величина зависит от природы веществ вступающих в реакцию и не зависит от концентрации.

$K$  – константа равновесия, которая является неизменным числом для данного условия. Значит, в момент равновесия концентрация продуктов реакции и исходных веществ является неизменной величиной.

В газах удобно работать парциальным давлением. Если уравнение (2.3) выражается посредством парциальных давлений, то константа равновесия определяется по уравнению:

$$K_p = \frac{P_3 P_4}{P_1 P_2} \quad (2.4)$$

$K_p$  – константа равновесия выражаемая парциальными давлениями.

$P$  – равновесные парциальные давления.

Для реакции  $aA + bB \leftrightarrow dD + gG$ :

$$K_p = \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \quad (2.5)$$

$a, b, d, g$  – стехиометрические коэффициенты. Для веществ  $A, B, D, G$  – константу равновесия можно получить путем обобщения, посредством уравнений термодинамики. Отмечая химический потенциал этих веществ через  $\mu, \mu_A, \mu_B, \mu_D, \mu_G$ , условия равновесия:

$$\sum \mu_i \cdot \nu_i = (d\mu_D + g\mu_G) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0 \quad (2.6)$$

Если представим, что газ подчиняется закону идеальных газов и величина  $\mu$  будет  $\mu = \mu^\circ + RT \ln P_i$  используя уравнения:

$$d\mu_{D,0} + g\mu_{G,0} - a\mu_{A,0} - b\mu_{B,0} + RT(d \ln P_D + g \ln P_G - a \ln P_A - b \ln P_B) = 0$$

или

$$\ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} = -\frac{1}{RT} (d\mu_{D,0} + g\mu_{G,0} - a\mu_{A,0} - b\mu_{B,0}) = -\frac{1}{RT} \sum \mu_i \quad (2.7)$$

### МЕТОДЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Константу химического равновесия в разных системах можно выразить различными способами (табл. 2.1).

Система	Уравнение	Примечание
идеальные газы	$K_p = \frac{P^d \cdot P^g}{P^a \cdot P^b}$	$P_i$ – парциальное давление пара компонента
идеальные газообразные, жидкие, твердые растворы	$K_c = \frac{C^d \cdot C^g}{C^a \cdot C^b}$	$C_i$ – молярная концентрация компонента
идеальные газоб-разные, жидкие, твердые растворы	$K_x = \frac{P^d \cdot P^g}{P^a \cdot P^b}$	$x_i$ – молярная доля компонента
идеальные газообразные, жидкие, твердые растворы	$K_n = \frac{P^d \cdot P^g}{P^a \cdot P^b}$	$n_i$ – количество молей компонента
реальные газы	$K_f = \frac{f^d \cdot f^g}{f^a \cdot f^b}$ $K_f = K_p \cdot K_\gamma$	$f_i$ – летучесть компонента $f_i = \gamma_i \cdot P_i$ $\gamma_i$ – коэффициент летучести
исключительные растворы	$K_a = \frac{a^d \cdot a^g}{a^a \cdot a^b}$ $K_a = K_p \cdot K_\gamma$	$a_i$ – активность компонента в растворе; $a_i = \gamma_i \cdot C_i$ $\gamma_i$ – коэффициент активности

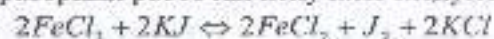


## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

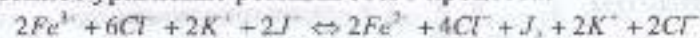
### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ

**Необходимые приборы и реактивы для лабораторной работе:** колба, термостат, лёд, секундомер, раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,03 моль  $\text{FeCl}_3$ , 0,03 м раствора  $\text{KI}$ , раствор крахмала, бюретка, штатив, дистиллированная вода.

Для лабораторных работ мы получаем следующую реакцию



Ионное уравнение реакции этого процесса:



Таким образом, ионная реакция:  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ ,

$$K_c = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{I}_2}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot C_{\text{I}^-}^2}$$

Чтобы вычислить значение  $K_c$ , необходимо определить равновесную концентрацию. Для этого реакция продолжается до тех пор, пока не наступит равновесие, т.е. концентрация изменяется. В это определяется концентрация  $\text{I}_2$ . В начале реакции продуктов не было, поэтому для продуктов концентрация, определенная в это время (когда достигается равновесие), является равновесной концентрацией. Однако равновесные концентрации исходных материалов равны разнице между их начальными концентрациями за вычетом части продуктов.

#### Последовательность выполнения работы:

Взять две сухие колбы с притёртыми пробками, налить в них указанные количества растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KI}$  точной концентрация: 0,03 М  $\text{FeCl}_3$  и 0,03М  $\text{KI}$ . Приготовить для титрования 4 конические колбочки ёмкостью 100 мл. В каждую колбу налить 10 мл дистиллированной воды и поставить для охлаждения на лёд. Колбы  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KI}$  поставить в термостат и держать 10 минут при заданной температуре. Затем слить содержимое этих колб, момент сливания раствора  $\text{FeCl}_3 + \text{KI}$  отметить по часам. Через 15 мин колба с раствором  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KI}$  вновь помещается в термостат, отобрать первую пробу в колбу

для титрования время отбора пробы отмечать с точностью до 1 минуты. Колба, где протекает реакция, в течение всего опыта находится в термостате, колбы для титрования держим на льду - воду охлаждаем, чтобы прекратить протекание реакции взаимодействия между  $\text{FeCl}_3 + \text{KI}$  избежать ошибок при титровании.

Сразу после отбора пробы, выделившийся йод титруют 0,01М раствором гипосульфата до появления светло желтой окраски раствора. Затем добавить 2 -3 капли раствора крахмала и титровать раствором гипосульфата до исчезновения синей окраски раствора. Светло-синяя окраска раствора, появляющаяся через некоторое время после титрования, не учитывается.

Через 20 мин. после отбора снова взять 20 мл раствора и снова титровать по указанной методике. Через 40 мин снова взять пробу и т.д. Одинаковое количество гипосульфата, пошедшее на титрование йода в двух последовательно взятых пробах, указывает на достижение равновесия в реакции.

#### Запись результатов, полученных в экспериментах:

т, минут	$V_1$ ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )
0	
15	
30	
45	

Расчет ведут следующим путем:

1. Концентрация ионов йода  $\text{I}_2$  в состоянии равновесия

$$C_{\text{I}_2} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

где  $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  молярность раствора гипосульфата,

$V_1$  - количество гипосульфата, израсходованное на титрование в момент равновесия, мл

$V_2$  - объем реакционной смеси, полученный для определения, мл.

2. Концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  будет равна удельной концентрации йода т.к. по уравнению реакций образуется одна молекула йода



и два иона  $\text{Fe}^{12}$ . Следовательно,  $C_{\text{Fe}^{12}} = 2C_{\text{Fe}^{12}}$

3. Концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  при равновесии равна разности начальной концентрации и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и равновесной концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ , т.к. из уравнения реакции, прирост концентрации ионов

$\text{Fe}^{2+}$  равен убыли концентрации  $\text{Fe}^{3+}$

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{FeCl}_3} - C_{\text{Fe}^{3+}} \quad \text{или} \quad C_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{FeCl}_3}^0 - 2C_{\text{Fe}^{3+}}$$

Концентрация вычисляется  $\text{FeCl}_3$  из концентрации исходного раствора и степени его разбавления при смешивании растворов:  $C_{\text{FeCl}_3} = C_{\text{FeCl}_3}^0 \cdot \frac{a}{a+b}$

где  $C_{\text{FeCl}_3}^0$  начальная концентрация раствора, моль/л "а" и "в" - количество растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KI}$  соответственно взятых для проведения реакции мл.

4. Концентрация ионов  $\text{I}^-$  вычисляется по уравнению:

$$C_{\text{I}^-} = C_{\text{KI}} - C_{\text{I}_2}, \quad C_{\text{KI}} = C_{\text{KI}}^0 \cdot \frac{b}{a+b}$$

где  $C_{\text{KI}}^0$  - концентрация исходного раствора, моль/л.

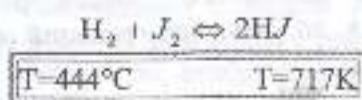
В такой последовательности проводят опыт при различных температурах по заданию преподавателя. Расчет констант проводят отдельно для каждой температуры.

Константу определяют по формуле:  $K_c = \frac{C_{\text{H}_2}^2 \cdot C_{\text{I}_2}}{C_{\text{H}_2}^2 \cdot C_{\text{I}_2}}$

## ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

### ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

1-задача. Для реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  при  $444^\circ\text{C}$ , константы равновесия  $K_p = K_c = 50$ . Найдите направление реакции при этой температуре на основе приведенной ниже начальной концентрации:



$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Начальные концентрации

- а)  $[\text{H}_2]=2$  моль/л    б)  $[\text{H}_2]=1,5$  моль/л    в)  $[\text{H}_2]=1$  моль/л  
 $[\text{I}_2]=5$  моль/л     $[\text{I}_2]=0,25$  моль/л     $[\text{I}_2]=2$  моль/л  
 $[\text{HI}]=10$  моль/л     $[\text{HI}]=5$  моль/л     $[\text{HI}]=10$  моль/л

а)  $\Delta A_{\text{см}} = -\Delta G^\circ - RT \ln K_c - RT \sum \ln C = 8,31 \cdot 717 \left( \ln 50 - \ln \frac{10^2}{2 \cdot 5} \right) = 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \lg \frac{50}{10} = 9,536 \text{ kJ}$

$\Delta A_{\text{см}} = 9,536 \text{ kJ} > 0$  - реакция протекает в прямом направлении.

б)  $\Delta A_{\text{см}} = -\Delta G^\circ - RT \ln K_c - RT \sum \ln C = 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \left( \lg 50 - \lg \frac{2^2}{1,5 \cdot 0,25} \right) = -1711,256 \text{ J} = -1,71 \text{ kJ}$

$\Delta A_{\text{см}} = -1,71 \text{ kJ} < 0$  - реакция протекает в обратном направлении.

в)  $\Delta A_{\text{см}} = 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \left( \lg 50 - \lg \frac{10^2}{1 \cdot 2} \right) = 0$ ; реакция находится в

равновесном состоянии.

Таким образом, изотермическое уравнение позволяет определять условия, при которых реакция может протекать в нужном направлении, и в каких пропорциях получаются вещества. Это имеет большое практическое значение.

2-задача. Общее давление реакции при  $1973 \text{ K}$  составляет  $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Объемный состав реакционной смеси во время равновесия составляет  $86,71\% \text{ CO}_2$ ,  $8,86\% \text{ CO}$  и  $4,43\% \text{ O}_2$ . Вычислите  $K_c$  и  $K_p$  реакции.

Решение: для данной реакции  $K_c = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}$

Мы рассчитаем парциальное давление для каждого вещества:

$$P_{\text{CO}_2} = P \cdot 0,8671 = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,8671 = 8,786 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$P_{\text{CO}} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,0886 = 0,0898 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$P_{\text{O}_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,0443 = 0,0449 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Рассчитаем значение  $K_c$ :



$$K_p = \frac{(0,0896 \cdot 10^5)^2 \cdot 0,0422 \cdot 10^5}{(0,5796 \cdot 10^5)^2} = 65,89 \text{ Па}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$$

от  $\Delta n = 2 + 1 - 2 - 1$

$$K_c = \frac{K_p}{RT^{\Delta n}} = \frac{65,89}{8,31 \cdot 1973} = 2,86 \cdot 10^{-3}$$

**Задача 3.** Когда 2 моля  $\text{HCl}$  смешивают с 0,96 мол.  $\text{O}_2$ , образуется 0,42 моль  $\text{Cl}_2$ .  $4\text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ . Общее давление в системе составляет  $1,0133 \cdot 10^5$  Па. Определите константу равновесия при 659 К.

**Решение:** для этой реакции  $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{HCl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}}$

$$n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,42 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCl}} = 2 - 0,84 = 1,16 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = 0,96 - 0,21 = 0,75 \text{ моль}$$

Общее количество молей составляет  $0,42 + 0,42 + 1,16 + 0,75 = 2,75$  моль.

Мы вычисляем парциальное давление компонентов по формуле

$$P_i = P_{\text{см}} \cdot N_i$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,42}{2,75} = 1,55 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,42}{2,75} = 1,55 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$P_{\text{HCl}} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{1,16}{2,75} = 4,27 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$P_{\text{O}_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,75}{2,75} = 2,78 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$K_p = \frac{(1,55 \cdot 10^4)^2 \cdot (1,55 \cdot 10^4)^2}{(4,27 \cdot 10^4)^4 \cdot 2,78 \cdot 10^4} = 2,68 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$$

**4-задача.**  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  скорость реакции равна 50 и начальные равновесные концентрации 0,6 и 0,8 моль/л. Рассчитайте их равновесные концентрации.

**Решение:** В реакции образуются 1 моль  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  и 2 моля  $\text{HI}$ .

$$c_{\text{H}_2} = c_{\text{I}_2} = x \text{ моль/л}$$

$$c_{\text{HI}} = 2x \text{ моль/л}$$

Равновесные концентрации  $c_{\text{I}_2} = (0,6 - x)$  моль/л

$$c_{\text{H}_2} = (0,8 - x) \text{ моль/л}$$

$$c_{\text{HI}} = 2x \text{ моль/л}$$

$$K_c = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} \quad \text{это}$$

$$50 = \frac{(2x)^2}{(0,6 - x)(0,8 - x)} = \frac{4x^2}{x^2 - 1,40x + 0,48}$$

$$50x^2 - 70x + 24 = 4x^2$$

$$46x^2 - 70x + 24 = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{70 \pm \sqrt{70^2 - 4 \cdot 46 \cdot 24}}{2 \cdot 46} = \frac{70 \pm \sqrt{4900 - 4416}}{92} = \frac{70 \pm 22}{92}$$

$$x_1 = 1$$

$$x_2 = 0,52$$

$x=1$  он должен быть не менее 0,6 моль. Следовательно,  $x = 0,52$ . Равновесные концентрации:

$$c_{\text{I}_2} = 0,6 - 0,52 = 0,08 \text{ моль/л}$$

$$c_{\text{H}_2} = 0,8 - 0,52 = 0,28 \text{ моль/л}$$

$$c_{\text{HI}} = 2 \cdot 0,52 = 1,04 \text{ моль/л}$$

### МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Газообразные вещества **A** и **B** реагируют с образованием газообразного продукта **C**: а) выразите  $K_p$  и  $K_c$  через равновесное количество вещества **C**, равное  $x$ , если исходные вещества **A** и **B** взяты в стехиометрических количествах при общем давлении ( $P$ ) и температуре  $T$ , (К); 2) рассчитайте  $K_p$  и  $K_c$  при температуре 300 К, давление  $7,5 \cdot 10^4$  Па,  $x = 0,45$ ; 3) вычислите равновесное количество вещества **C** при давлении  $3 \cdot 10^4$  Па и температурой 300 К; 4) рассчитайте степень превращения вещества **A** и **B** при 300 К.



№	Уравнение реакции	№	Уравнение реакции
1	$A+B=1/2C$	14	$3A+1/2B=2C$
2	$1/2A+B=C$	15	$1/2A+1/2B=3C$
3	$3A+B=2C$	16	$1/2A+1/2B=C$
4	$2A+3B=3C$	17	$A-3B=3C$
5	$2A+1/2B=2C$	18	$3A+B=C$
6	$3A+1/2B=C$	19	$A-2B=2C$
7	$A+2B=C$	20	$A-2B=3C$
8	$A+B=3C$	21	$A+B=2C$
9	$1/2A+B=2C$	22	$2A+2B=C$
10	$1/2A+B=3C$	23	$2A+2B=3C$
11	$2A-1/2B=3C$	24	$3A+3B=2C$
12	$2A+3B=2C$	25	$1/2A+B=1/2C$

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какое состояние называется химическим равновесием?
2. Какие реакции называются обратимыми?
3. Выразите закон действующих масс.
4. Что означает величина константы равновесия?
5. Выведите термодинамические константы равновесия.
6. Выведите константу равновесия в реакционной смеси с помощью давления веществ, концентрации, молярной части.
7. Выразите уравнения константы равновесия химических реакций в гетерогенных системах.
8. Выразите уравнения Вант-Гоффа.
9. Что можно определить с помощью уравнения изохоры и изобары?
10. Определите смещение равновесия. Объясните на примере принципа Ле Шателье.
11. Как можно определить экспериментальными методами константу равновесия химических реакций?

### Лабораторная работа №3

## ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА. ТЕПЛОТА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

Студент в индивидуальном порядке изучает фазовый переход и равновесия:

*плавление – кристаллизация;*

*кипение – конденсация;*

*сублимация – десублимация;*

*полиморфный переход*

Парообразование (*испарение*) жидкого вещества является одним из семи процессов фазовых переходов и характеризуется теплотой парообразования (*испарения*).

*Теплота парообразования* – это количество теплоты, которое необходимо сообщить определенному количеству вещества при постоянной температуре и давлении, чтобы перевести его из жидкого состояния в пар.

Изучение фазовых переходов позволяет выявить взаимосвязь и взаимозависимость между такими параметрами как энтальпия (*теплота*) фазового перехода, давление, температура, а также получить зависимость давления насыщенного пара вещества от температуры и наоборот. Эти знания необходимы для определения физико-химических свойств веществ и материалов, а также для выполнения термодинамических и технологических расчетов различных химических процессов.

#### Цели работы

- Определение скрытой температуры испарения жидких веществ.
- Изучить зависимость давления насыщенного пара легколетучего жидкого вещества от температуры.
- Вычислить теплоту парообразования легколетучего вещества на основании опытных данных графическим и аналитическим способом.



## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Одним из важнейших свойств жидкого вещества является *давление его насыщенного пара*, характеризующее способность жидкого вещества к испарению. Тепловое движение молекул ведёт к отрыву их от поверхности жидкости и переходу в газовую фазу. Однако такой отрыв может произойти, если кинетическая энергия молекулы будет больше энергии взаимной связи с молекулами жидкости. Часть молекул, оторвавшихся от поверхности жидкости, впоследствии снова конденсируется, другая же часть остаётся в газообразной фазе. Таким образом, на поверхности жидкости всегда происходит одновременно два процесса: *испарение и конденсация*.

Если процессы испарения и конденсации осуществляются в замкнутом пространстве, то скорости этих процессов с течением времени становятся равными. Тогда между жидкой и газообразной фазами наступает состояние динамического равновесия.

*Второе начало термодинамики позволяет определить, в каком направлении будет в действительности протекать процесс, когда и при каких условиях установится состояние равновесия между паром и жидкостью, и как температура и давление влияют на это состояние равновесия.*

Математическое выражение второго закона термодинамики имеет вид:

– для обратимых процессов

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (3.1)$$

– для необратимых процессов

$$\frac{\delta Q_{\text{неср.}}}{T} < dS \quad (3.2)$$

где  $S$  – некоторая функция состояния, введенная Клаузиусом, и называемая энтропией.

**Энтропия** – величина экстенсивная, то есть зависящая от

количества вещества в системе.

Энтропия подчиняется закону аддитивности, и поэтому энтропия сложной равновесной термодинамической системы равна сумме энтропии отдельных её частей, а изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропии в отдельных стадиях процесса.

Энтропия является функцией состояния, и её изменение не зависит от пути процесса (*обратимый он или необратимый*), а определяется начальным и конечным состоянием системы. Поэтому в основе расчета величины изменения энтропии лежит соотношение (3.1) для обратимого процесса, которое для конечного превращения от состояния 1 до состояния 2 следует проинтегрировать:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (3.3)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  – энтропия соответственно начального и конечного состояний.

Процессы фазовых превращений: *плавление, кристаллизация, испарение, конденсация, возгонка, полиморфные превращения* протекают при постоянной температуре. Равновесное проведение этих процессов требует также и сохранения постоянного давления.

Поэтому для изотермического процесса  $T = T_{\text{ф.п.}} = \text{const}$  получаем:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_p}{T} \quad (3.4)$$

При постоянном давлении  $Q_p = \Delta H_{\text{ф.п.}}$ ; тогда изменение энтропии фазового перехода определяется по уравнению:

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (3.5)$$

где  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  – теплота фазового перехода;

$T_{\text{ф.п.}}$  – абсолютная температура фазового перехода.



## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

### ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

#### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В данном разделе основные законы и выводы термодинамики будут приложены к изучению равновесий в системах, где нет химических реакций, а происходят лишь **фазовые переходы**. Гетерогенные равновесия и фазовые переходы могут реализовываться в системах самой разнообразной физико-химической природы.

Любая гетерогенная система включает как минимум две фазы. Фазой называется совокупность однородных, одинаковых по химическому составу и физическому состоянию частей материальной системы, отделенных от других, физически отличающихся от них, частей гетерогенной системы, поверхностью раздела. Каждая из фаз должна иметь при этом макроскопические размеры.

**Фазовый переход** – это любой переход какого-либо из компонентов системы из одной фазы в другую. К фазовым переходам можно отнести такие процессы, как:

- **плавление** – переход вещества из твердого состояния в жидкое состояние или обратный процесс – *кристаллизация*;
- **кипение** – переход вещества из жидкого состояния в газообразное состояние или обратный процесс – *конденсация*;
- **сублимация** – переход вещества из твердого в газообразное состояние или обратный процесс – *десублимация*;
- **полиморфный переход** – переход одной кристаллической модификации вещества в другую (*например, ромбической серы ( $\alpha$ -серы) – в моноклиновую ( $\beta$ -серу) или  $\alpha$ -железа ( $Fe_{\alpha}$ ), имеющего объемно-центрированную кубическую решетку – в  $\gamma$ -железо ( $Fe_{\gamma}$ ), имеющее гранецентрированную кубическую решетку*);
- переход вещества (*жидкого гелия*) из обычного в сверхтекучее состояние;

- переход металла в сверхпроводящее состояние;
- переход парамагнетика в ферромагнетик в точке Кюри;
- переходы в веществе, приводящие к образованию или разрушению жидких кристаллов;
- растворение соли в воде (*переход из твердого состояния в раствор*) или наоборот – выпадение кристаллов из раствора соли при выпаривании или при понижении температуры;
- растворение газов в жидкости, находящейся в соприкосновении с газовой фазой (*например, кислорода в воде*) или обратный процесс;
- расслоение истинного раствора с образованием двух жидких слоев или обратный процесс (*например, смесь воды и фенола при температуре выше  $66,4^{\circ}C$  представляет собой истинный раствор, при охлаждении смеси взаимная растворимость жидкостей понижается, и система расслаивается на слой раствора фенола в воде, и слой раствора воды в феноле*);
- переход вещества, растворенного в жидкости, в другой жидкий слой (*экстракция*) и другие.

Наиболее изучены процессы фазовых переходов и гетерогенные равновесия в однокомпонентных системах. Процессы в многокомпонентных системах сложны, их изучение связано с востребованностью таких систем. Очевидна практическая значимость сплавов металлов, и потому большинство многокомпонентных систем, используемых в металлургии, достаточно хорошо и полно охарактеризовано благодаря многолетним трудам большого числа исследователей. Сложные органические системы реже имеют широкое промышленное значение, и потому фазовым равновесиям в таких системах уделено значительно меньшее внимание.

#### ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Основной закон фазового равновесия, часто называемый правилом фаз Гиббса, является одним из важных применений второго начала термодинамики к изучению превращений в гетерогенных системах, в которых возможны переходы веществ



из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение твердых веществ, перераспределение твердого вещества между двумя растворителями и др.) и химические реакции.

Дж.У. Гиббс нередко сравнивают с Ньютоном: как Ньютон, открыв законы движения, заложил основы механики, так и Гиббс создал законы физической химии, которая легла в основание современной химической науки.

Соотношение

$$C = K - \Phi + n - q \quad (3.6)$$

условий (параметров) системы. Здесь  $n$  — число внешних факторов, влияющих на равновесие системы,  $q$  — число дополнительных ограничений (число связей, накладываемых фазовыми и химическими равновесиями).

Уравнение (3.6) и есть правило фаз Гиббса. Это основной закон фазового равновесия.

Величину  $C$  в уравнении (3.6) называют числом степеней свободы. Оно характеризует вариативность системы.

**Число степеней свободы гетерогенной системы — это число не зависящих друг от друга параметров, которые можно произвольно менять (в некоторых пределах), не меняя при этом числа и вида фаз в системе.**

Если в системе никаких химических реакций не протекает (то есть все компоненты независимы), и из внешних факторов на равновесие влияют только два — давление и температура, то правило фаз записывается в упрощенном виде

$$C = K - \Phi + 2 \quad (3.7)$$

Это значит, что в равновесной системе, состоящей из двух независимых компонентов ( $K = 2$ ), которые находятся в двух фазах ( $\Phi = 2$ ), исследователь может по своему усмотрению задать два параметра. Какие именно это будут параметры (давление, температура, концентрация) — исследователь может выбирать произвольно. Например, он задаст в системе давление и температуру. Тогда концентрации всех веществ в каждой из фаз примут строго определенные значения. Исследователь может выбрать и задать другую пару параметров, например, температуру и концентрацию одного компонента в одной из

фаз. Эти заданные условия однозначно определяют и концентрации во второй фазе, и единственно возможное давление, при котором эта система может находиться в равновесии.

Из вывода уравнения (3.6) очевидно, что число степеней свободы не может быть отрицательным; оно может принимать целочисленные значения от нуля и выше. Следовательно,

$$0 \leq K - \Phi + 2, \\ \Phi \leq K + 2$$

Таким образом, число фаз в системе, которая состоит из  $K$  компонентов, и на которую действуют только давление и температура, не может быть больше чем  $K + 2$ . Если система однокомпонентная (состоит только из одного вещества), то в равновесии не может находиться более трех фаз.

**Важно:** правило фаз выведено при условии, что каждый из компонентов может свободно переходить из одной фазы в другую. Поэтому оно неприменимо, например, к системам, в которых жидкие фазы разделены полупроницаемыми перегородками.

Применение правила фаз позволяет решать следующие задачи:

- определить, каким может быть максимальное число фаз, существующих в системе с заданным числом компонентов;
- найти, сколько параметров состояния можно произвольно менять без изменения числа и вида фаз в системе;
- установить, находится ли система в устойчивом термодинамическом состоянии т.п.



## ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Фазовая диаграмма воды

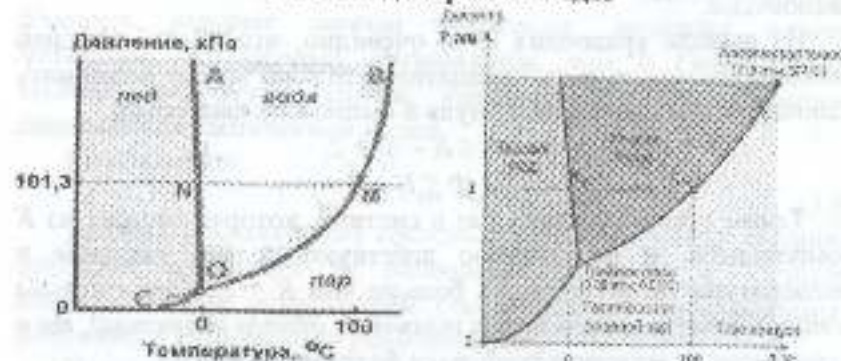


Рисунок 3.1. – Фазовая диаграмма воды

Фрагмент фазовой диаграммы воды в координатах  $T$ – $P$  для области невысоких давлений и температур приведен на рис. 3.1.

На диаграмме области существования определенных фаз (льда, жидкой воды, водяного пара) отделены друг от друга *граничными кривыми*  $OA$ ,  $OB$  и  $OC$ . Линии зависимости равновесного давления от температуры называются **кривыми фазового равновесия**.

Кривая  $OB$  (**кривая испарения**) выражает зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой от температуры. У кривой испарения есть верхний предел – критическая точка ( $647,3\text{K}$  и  $22,1\text{ МПа}$ )<sup>1</sup>, выше которой находится область сверхкритической жидкости, то есть жидкая и паровая фазы становятся неразличимыми (*исчезает четкая межфазная граница жидкость–пар*).

Кривая  $OC$  (**кривая возгонки** или **кривая сублимации**) – зависимость равновесного давления водяного пара над льдом от температуры. При достаточно низких давлениях и

<sup>1</sup> На рис. 2.27 эта точка не указана, на ее можно увидеть на более подробной диаграмме рис. 2.28.

температурах лед способен непосредственно переходить в газообразное состояние, минуя жидкую фазу.

Кривая  $OA$  (**кривая плавления**) выражает зависимость температуры плавления льда от давления. Температура плавления воды слабо зависит от давления, и кривая плавления идет почти вертикально, очень незначительно отклоняется влево. При повышении давления от  $610,6\text{ Па}$  в точке  $O$  до  $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$  в точке  $N$  температура плавления уменьшается всего лишь от  $0,01$  до  $0^\circ\text{C}$ .

Для большинства веществ наклон этой линии иной (он определяется уравнением Клапейрона–Клаузиуса (3.10)). Это связано с тем, что поведение воды в этой области аномально: *жидкая вода занимает меньший объем, чем лед*. Плотность воды при переходе ее из твердого состояния в жидкое не уменьшается, как у большинства других веществ, а возрастает.

Точка  $O$  (так называемая **тройная точка**) отвечает условиям равновесного сосуществования жидкой воды, льда и пара. Координаты тройной точки – температура  $273,16\text{K}$  или  $0,01^\circ\text{C}$  и давление  $610,6\text{ Па}$  или  $0,06\text{ атм}$ . Это единственные и строго определенные значения температуры и давления, при которых вода может одновременно существовать в равновесии в виде трёх фаз.

Каждое поле на диаграмме соответствует одной фазе (жидкость, лед, пар). Число степеней свободы любой точки внутри поля (по правилу фаз Гиббса равно двум:

$$C = 1 - 1 + 2 = 2$$

Такое состояние системы называют **дивариантным**. Это означает, что в системе можно одновременно произвольно изменить две переменных (к примеру, несколько повысить давление и одновременно понизить температуру), и при этом фазовое состояние системы не изменится.

<sup>2</sup> В приведенной нам диаграмме при фазе воды находится в равновесии при  $1\text{ атм}$  и при  $0^\circ\text{C}$ . Однако следует помнить, что это происходит не в однокомпонентной системе. В окружающем нас мире вода находится в равновесии вместе с воздухом, и она содержит в себе растворенный воздух.



Каждая линия на диаграмме отвечает двухфазному равновесию. Число степеней свободы любой точки на линии равно единице:

$$C = 1 - 2 + 2 = 1$$

Такое состояние системы называют *моновариантным*.

Это означает, что для того, чтобы полностью охарактеризовать систему достаточно задать только одну перемещую – либо температуру, либо давление. Для заданной температуры возможно только одно, совершенно конкретное значение равновесного давления. Если произвольно изменить один из параметров (*например*, повысить давление), то для того, чтобы фазовое состояние системы сохранилось неизменным, второй параметр – температуру – необходимо будет изменять направленно (по закону, описываемому уравнением Клапейрона–Клаузиуса), до строго определенного значения.

Тройная точка *O* на диаграмме называется *инвариантной* или *безвариантной*:

$$C = 1 - 3 + 2 = 0$$

Три фазы воды сосуществуют в равновесии при единственных значениях *P* и *T*, и невозможно изменить ни один из параметров и остаться в том же трехфазном состоянии.

Пунктиром на диаграмме обозначена линия метастабильного равновесия – переохлаждения воды. **Переохлаждение жидкости** – термодинамическое состояние, при котором температура жидкости понижается ниже температуры кристаллизации.

Для фаз, образуемых водой, явления переохлаждения и метастабильные равновесия очень характерны. Состояние переохлаждения термодинамически неустойчиво, и переохлажденная жидкость может самопроизвольно кристаллизироваться.

*Важно: к метастабильному состоянию правило фаз Гиббса неприменимо.*

Как уже было показано, для системы, состоящей из одного вещества, в состоянии равновесия может одновременно существовать не более трех фаз.

### УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА

Фазовый переход первого рода сопровождается тепловым эффектом – *выделением или поглощением тепла*.

Следовательно, при таком переходе скачкообразно меняется внутренняя энергия системы. Кроме объема, *энтропии и внутренней энергии* при переходах первого рода резко (*скачкообразно*) меняются и другие характеристики вещества: его *теплоемкость  $C_p$ , плотность* и т.п. В частности, резко изменяются электрические характеристики вещества. Так, если металл в твердом или жидком виде – *проводник*, то в паровой фазе металл – *диэлектрик*.

Теплоемкость гетерогенной системы в момент фазового перехода первого рода не равна сумме теплоемкостей составляющих ее фаз, но превосходит ее. Формально теплоемкость в момент фазового перехода первого рода имеет бесконечную величину (*тепло подводится, а температура системы не растет*). Это объясняется тем, что подведение теплоты к системе в точке фазового перехода расходуется на разрыв межмолекулярных связей и перестройку системы, а не на повышение температуры системы.

Фазовое равновесие между двумя любыми фазами вещества возможно лишь при строго определенных значениях давления *P* и температуры *T*. Связь между равновесными значениями этих параметров в однокомпонентной системе при фазовых переходах первого рода устанавливает **уравнение Клапейрона–Клаузиуса**.

### Вывод уравнения Клапейрона-Клаузиуса

Для двух фаз однокомпонентной системы, находящихся в равновесии, справедливо уравнение:

$$dG_{\text{фаза1}} = dG_{\text{фаза2}}$$



Выразим  $dG$  каждой фазы, используя уравнение  $dG = VdP - SdT$ :

$$V_{\text{фазы}2}dP - S_{\text{фазы}2}dT = V_{\text{фазы}1}dP - S_{\text{фазы}1}dT$$

Перегруппируем:

$$V_{\text{фазы}2}dP - V_{\text{фазы}1}dP - S_{\text{фазы}2}dT + S_{\text{фазы}1}dT$$

$$(V_{\text{фазы}2} - V_{\text{фазы}1})dP = (S_{\text{фазы}2} - S_{\text{фазы}1})dT \quad (3.8)$$

Разность  $V_{\text{фазы}2} - V_{\text{фазы}1} = \Delta_{\text{фаз}}V$  равна изменению объема вещества при переходе из фазы 1 в фазу 2; разность

$$S_{\text{фазы}2} - S_{\text{фазы}1} = \Delta_{\text{фаз}}S$$

равна изменению энтропии вещества при переходе из фазы 1 в фазу 2. Поэтому уравнение (2.9) можно записать в форме

$$\Delta_{\text{фаз}}VdP = \Delta_{\text{фаз}}SdT$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{фаз}}S}{\Delta_{\text{фаз}}V} \quad (3.9)$$

Изменение энтропии при фазовом переходе равно

$$\Delta_{\text{фаз}}S = \frac{\Delta_{\text{фаз}}H}{T_{\text{фаз}}}$$

Таким образом, получим уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{фаз}}H}{T_{\text{фаз}} \cdot \Delta_{\text{фаз}}V} \quad (3.10)$$

Первым это уравнение в 1834 г. вывел Б.Клапейрон из анализа цикла Карно. Клапейрон был конструктором паровых машин, и потому он использовал уравнение преимущественно в инженерно-прикладных расчетах, анализируя переход жидкость-пар. В 1850 г. Р.Клаузиус усовершенствовал уравнение и распространил его на все фазовые переходы первого рода.

Левая часть уравнения (3.10) – дробь  $dP/dT$  – характеризует связь внешнего давления и температуры фазового перехода.

Рассмотрим переходы первого рода, которые происходят в веществе при его нагревании. Это:

- плавление (переход твердой фазы в жидкую),
- кипение (переход жидкой фазы в газообразную),
- сублимация (переход твердой фазы сразу в газообразную, минуя жидкую фазу).

Это могут быть также переходы из одной кристаллической формы в другую (полиморфный переход).

Все эти процессы будут сопровождаться поглощением тепла, то есть для них  $\Delta_{\text{фаз}}H > 0$

Температура – также величина положительная. Следовательно, для таких переходов знак дроби в правой части уравнения (3.10) будет зависеть только от  $\Delta_{\text{фаз}}V$ .

Фазовые переходы из конденсированного состояния (твердого или жидкого) в газообразное всегда сопровождаются значительным увеличением объема. Для таких случаев Клаузиус предложил упрощенный вариант уравнения (3.10). Если считать образующийся при фазовом переходе газ идеальным, и предположить, что объем газовой фазы по сравнению с объемом жидкости настолько велик, что объемом жидкости можно пренебречь, то изменение объема при фазовом переходе можно считать равным объему образовавшегося газа:

$$\Delta_{\text{фаз}}V \approx V_{\text{газ}} = RT_{\text{фаз}}/P_{\text{фаз}} \quad (3.11)$$

Такое предположение вполне оправдано, что подтверждают расчеты. Один моль идеального газа при давлении 1 атм. занимает объем 22,4 л; объем реальных газов отличается от этого значения незначительно. Один моль воды (жидкости) занимает объем 18 см<sup>3</sup> или 0,018 л, что составляет менее одной десятой процента от объема газа. С учетом (3.11) уравнение (3.10) примет вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{фаз}}H}{T_{\text{фаз}}V_{\text{газ}}} = \frac{P_{\text{фаз}}\Delta_{\text{фаз}}H}{T_{\text{фаз}}^2R} \quad (3.12)$$



В правой части равенства (3.12) все величины положительны, следовательно, для переходов из конденсированного в газообразное состояние (кипения и сублимации) повышение давления вызывает рост температуры фазового перехода (рис. 3.2, а).

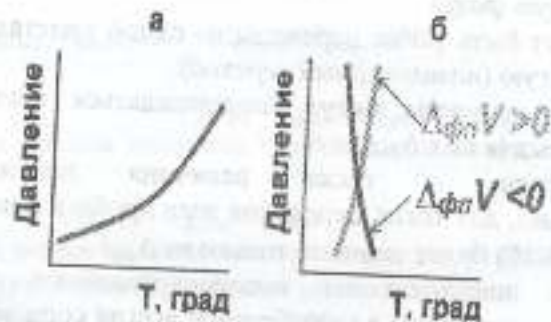


Рисунок 3.2. – Зависимость давления фазового перехода от температуры.  
а – переходы в газ и ж. – газ; б – переходы в конденсированных фазах

Для фазовых переходов в конденсированных фазах (плавление и полиморфный переход) изменение объема может быть различным (рис. 3.2, б).

Большинство твердых веществ имеют большую плотность, чем соответствующие жидкости, и при плавлении объем вещества увеличивается.

Однако для ряда веществ, в том числе воды, соотношение объемов жидкой и твердой фаз обратное, и при плавлении наблюдается уменьшение объема. Таких «аномальных» веществ немного: вода, висмут, галлий, сурьма.

**Полиморфные превращения** – это изменение кристаллической структуры, и они также сопровождаются изменением объема вещества. В ряде случаев объем уменьшается, иногда – возрастает. Это хорошо иллюстрирует зависимость удельного объема железа от температуры (рис. 3.3).

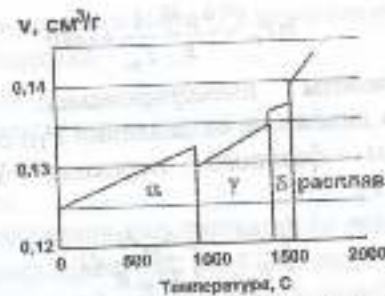


Рисунок 3.3. – Зависимость удельного объема железа от температуры

Из сказанного можно сделать вывод, что для фазовых переходов в конденсированных фазах повышение давления может вызывать как рост (при  $\Delta_{\phi}V > 0$ ), так и понижение (при  $\Delta_{\phi}V < 0$ ) температуры фазового перехода.

Необходимо отметить, что в конденсированных фазах изменение объема будет несравнимо меньше, чем при переходе из конденсированного в газообразное состояние. И потому наклон кривых  $P = f(T)$  для переходов конденсированных фаз будет значительно круче (рис. 3.4).

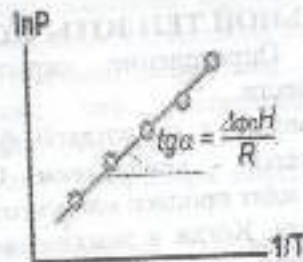


Рисунок 3.4. – Линеаризация уравнения Клапейрона-Клаузиуса

Поделим переменные в уравнении (3.12):

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\phi}H}{T^2 \cdot R} dT$$

и проинтегрируем, считая  $\Delta_{\phi}H = const$  (что, вообще говоря, не вполне верно). Если брать неопределенный интеграл, получим:



$$\ln P_{\text{св}} = \frac{\Delta_{\text{св}} H}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{св}}} \right) + \text{const}$$

Выберем пределы интегрирования: проинтегрируем уравнение (3.12) в диапазоне от давления  $P_1$  соответствующей ему температуры фазового перехода  $T_1$  до  $P_2$  и соответствующей  $T_2$ :

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P^2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{св}} H}{T^2 \cdot R} dT$$

В этом случае, принимая  $\Delta_{\text{св}} H$  константой, получим:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{св}} H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.13)$$

Таким образом, в небольших интервалах температур зависимость

$\ln P = f(1/T)$  близка к линейной (рис. 3.4). Это дает возможность вычислять теплоты кипения и сублимации по экспериментальным данным зависимости давления фазового перехода от температуры.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### РАСЧЕТ МОЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ

**Цель задачи:** Определение скрытой температуры испарения жидких веществ.

Процесс отрыва молекул от жидкой фазы и переход в газовую фазу называется - *испарением*. Одновременно на поверхности жидкости идет процесс *конденсации* - возвращение молекул в жидкую фазу. Когда в замкнутом сосуде скорость испарения станет равной скорости конденсации, т.е. число молекул, отрывающихся с поверхности жидкости и возвращающихся обратно в единицу времени, станет одинаковым, в системе наступит *динамическое равновесие*. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью (или твердым телом) называется *насыщенным /P/*. Давление, которое молекулы пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой, оказывают на стенки сосуда, называется *давлением насыщенного пара*.

**Давление насыщенного пара (P) зависит от:**

- природы вещества
- температуры
- формы поверхности и заряда на ней

**и не зависит от:**

- объема пара
- высшего давления над системой (а также от давления других газообразных примесей, если они трудно растворимы в данной жидкости или в данном твердом теле).

### 3.1 – лабораторная работа

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТИ

##### Методика выполнения работы

В открытом сосуде жидкость закипает, когда давление насыщенного пара становится равным атмосферному давлению. Если откачать частично воздух из закрытого сосуда, содержащего жидкость, то наблюдается *понижение температуры кипения* до такого уровня, при котором давление насыщенного пара равно давлению воздуха внутри прибора. На этом принципе основан один из методов определения давления насыщенного пара данной жидкости. Сущность метода заключается в том, что экспериментатор наблюдает температуру кипения жидкости при разных давлениях. Величина давления внутри прибора определяется с помощью *вакуумметра*.

Измерения целесообразно проводить, переходя от максимального разрежения (*минимального давления*) к минимальному разрежению (*максимальному давлению*) в системе.

Перед началом работы необходимо проверить наличие жидкости и канниларов в сосуде 1. Включить электронагреватель. Первым этапом работы является проверка герметичности системы.

В кипятильник 1 наливают исследуемую жидкость, вставляют на шлифе термометр. Уровень жидкости в

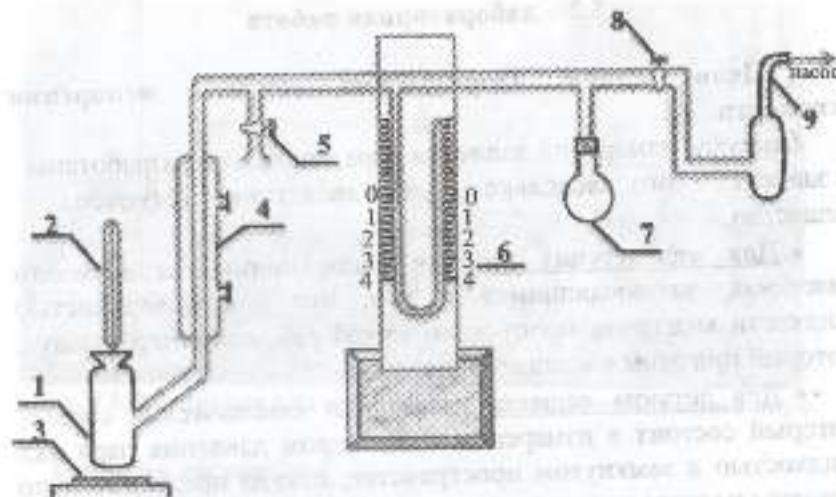


кипятильнике должен быть ниже резервуара термометра примерно на 1 см. Кипятильник 3 через холодильник 4 соединён с манометром 6 и через добавочную ёмкость с вакуумным насосом.

Вращением ручки насоса производят откачку воздуха из системы до минимального давления (по заданию преподавателя), включают нагреватель 3 и, когда подъём ртути в термометре 2 прекратится, (это указывает на кипение жидкости), записывают показания манометра 6 и термометра 2. Затем осторожно открывают кран 5, который сообщает прибор с атмосферой и выпускают воздух, при этом давление в приборе увеличивается. При новом давлении опять отмечаем  $T_{кип}$  - жидкости и показания манометра и т.д.

Таким образом, измерения повторяют до тех пор, пока давление в сосуде не достигнет атмосферного. Необходимо провести 8-10 таких измерений при разных значениях давлений.

Манометр в системе является открытым и разность уровней ртути в нем показывает избыток атмосферного давления внутри прибора. Поэтому давление, под которым идет кипение, равно разности между барометрическим давлением  $P_{бар}$  и давлением по манометру 6. Давление по манометру 6 определяется как разность уровней ртути в обоих коленах манометра  $h_2 - h_1$  см.



- |                                  |                                 |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 1. сосуд для нагревания жидкости | 5. кран с капилляром для впуска |
| 2. термометр                     | 6. манометр                     |
| 3. нагреватель                   | 7. добавочная ёмкость воздуха   |
| 4. холодильник                   | 8. кран для откачки системы     |
|                                  | 9. насос                        |

#### На основании полученных данных:

1. Построить график зависимости давления пара от температуры в координатах  $P=f(T)$
2. Построить график зависимости  $\lg P$  от  $1/T$  в координатах
3. Вычислить теплоту испарения жидкости по уравнению прямой
4. Определить изменение энтропии в этом процессе для 1 моль.

Все результаты измерений сводят в табл. 3.1.

#### Экспериментальные данные и результаты их обработки

T/г	Вещество	$P_a$	$P_m$	$P_1$	$\lg P_1$	$T_1$	$1/T \cdot 10^3$
	бензол	725	300	425	2,6284	313	3,20
	- II -	725	250	405	2,6075	323	3,15



### 3.2 – лабораторная работа

#### 1. Цель задачи: Определение теплоты испарения жидкости

Способы измерений давления пара тщательно разработаны и зависят от того, насколько летучим является исследуемое вещество.

- Для малолетучих веществ часто используется методом увлечения, заключающимся в том, что над поверхностью жидкости медленно пропускают сухой газ, например, воздух, который при этом насыщается парами.

- Для летучих веществ применяют статический способ, который состоит в измерении манометром давления пара над жидкостью в замкнутом пространстве, откуда предварительно удалены посторонние газы и пары.

- К веществам средней летучести применяют динамический метод, основанный на том, что давление насыщенного пара при температуре кипения равно внешнему давлению. Зависимость между  $P$  и  $T$  получают, доводя жидкость до кипения при различных внешних давлениях и определяя температуры кипения.

- Для очень труднолетучих веществ применяют высокочувствительные мембранные или ионизационные манометры, или рассчитывают давление пара по скорости испарения вещества в вакууме.

#### Характеристики:

Рабочее давление: 1 бар г

Пневматические соединения для трубки ID: 3/8 дюйма

Мотор: 115В 60 Гц

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Описание лабораторной установки

Схема установки для измерения давления насыщенного пара легколетучей жидкости и её температуры кипения представлена на рис. 3.5.

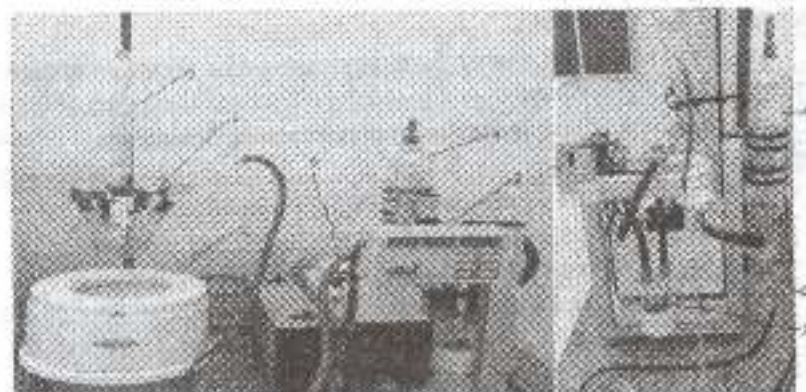


Рис. 3.5. Установка для измерения давления насыщенного пара

#### Система состоит из:

- 1 – сосуд для нагревания жидкости,
  - 2 – 2-х контроллеров с блоком питания, набора кабелей и трубок для подключения.
  - 3 – термометр,
  - 4 – водяной холодильник (служит для конденсации паров),
  - 5 – опорной штыри,
  - 6 – химически стойкого вакуумного насоса (систему откачивают с помощью вакуумного насоса),
  - 7 – кран (кран для входа воздуха),
  - 8 – добавочная емкость воздуха:
- сепаратор (всасывающая сторона) и конденсатор (нагревающая сторона).

Следующий ручной параметр может быть установлен для ручного управления:

- задать значение давления (SETP);
  - перепад давления (h) для вакуумного клапана;
  - снижение давления (d);
  - время после дистилляции (t).
- 'Mbar \*' отображает функции в виде диалогового окна (мигающего) для записей; дисплей «mode» и «setp \*» остаются без изменений.
- Настройка выполняется с помощью клавиши ЗАДАТЬ и



клавиш ВВЕРХ и ВНИЗ

Входные значения могут быть просмотрены в любое время (мигает дисплей «tbar»):

контроллер включается и выключается боковым переключателем.

После включения дисплея контроллера отображается:

- «Режим» – Отображение: «OFF»;
- «setp» – Отображение: установка давления;
- «tbar» – Отображение: текущее давление



Рис. 3.6. Установка дисплея контроллера

#### Измерение давления пара

В сосуд (1) наливают исследуемую легколетучую жидкость (вода, этиловый спирт, изопропиловый спирт или другие). Сосуд снабжен обратным холодильником (4) для конденсации образующихся паров и термометром (3). Термометр должен находиться над поверхностью жидкости. Чтобы избежать перегрева жидкости в сосуд (1) помещают стеклянные капилляры.

**Примечание.** Точность работы зависит главным образом от характера кипения жидкости: оно должно быть спокойным, не следует допускать выбрасывания жидкости (последнее часто происходит вначале, когда разрежения в системе велико, а также у вязких и высококипящих жидкостей). При выбрасывании бывает полезно ввести в жидкость капилляры.

Сосуд (1) помещают в стакан с водой, обогреваемый электроплитой (5). Обратный холодильник (4) соединяют с одной стороны с вакуумной линией, а с другой стороны через кран с насосом (6) и через добавочную емкость с вакуумным насосом (7,8).

#### ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТ

Нажмите кнопку AUTO (11) и одновременно включите вакуумный контроллер.

▶ Дисплей (3) показывает «hpa» (давление)

- Нажмите кнопку (4) SET.

▶ Дисплей (3) показывает текущий режим (1,2) (H1 или H2).

▶ Переключайтесь между (1,2) H1 и H2 с помощью клавиш (6,7) вверх и вниз. Допустим нам нужно 500 «hpa» значит опускаем до 500 «hpa» после этого - нажмите кнопку (4) SET четыре раза;

- Нажатия кнопки четыре раза SET значение переходит на (2) H2, чтобы запустить прибор нажимаем на (13) MAN. Прибор будет работать до тех пор пока не доберёт 500 «hpa», как прибор наберет эту цифру прибор будет держать значение в диапазоне (дисплей 3). Записать температуру кипения в термометре.

Нажмите клавишу (9) СТОП после этого давление сбрасывается в добавочную емкость для воздуха.

Нажмите клавишу (13) MAN, а затем нажмите клавишу (9) STOP, чтобы закончить эксперимент.

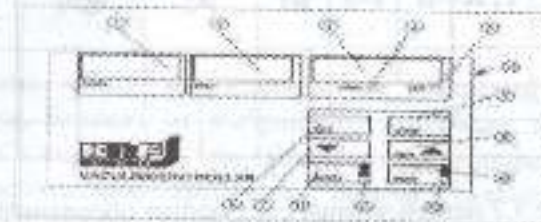


Рис. 3.7. Элементы дисплея и панельный контроль



1. "mode" -;
2. "setp" -;
3. "mbar" -;
4. LED for pressure display in mbar
5. LED for pressure display in torr
6. SET-Key
7. DOWN-Key
8. UP-Key/Aeration(for inserting values):
9. STOP-Key
10. MAN-Key Starts manual mode.
11. AUTO-Key
12. Status LED for AUTO
13. Status LED for MAN
14. Power switch

Манометр в системе является открытым и разность уровней ртути в нем показывает избыток атмосферного давления над давлением внутри прибора. Поэтому давление, под которым идет кипение, равно разности между барометрическим давлением "mbar" и давлением по манометру 3.

Таким образом, измерения повторяют до тех пор пока давление в сосуде не достигнет атмосферного. Необходимо провести 8-10 таких измерений при разных значениях  $\alpha$  (от 0,95 до 0).

Все результаты измерений сводят в табл. 3.2.

Исследуемая жидкость								
№ опыта	t, °C	T, K	$\alpha$	1- $\alpha$	$\rho_5$	$\rho_c$	lg $\rho_c$	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$
1								
2								
...								

В таблице 3.2 использованы следующие обозначения:

$\alpha$  - показания стрелки вакуумметра;

$\rho_c$  - давление насыщенного пара исследуемой жидкости при данной температуре;

$\rho_5$  - барометрическое (внешнее атмосферное) давление, которое определяют по барометру в препараторской комнате.

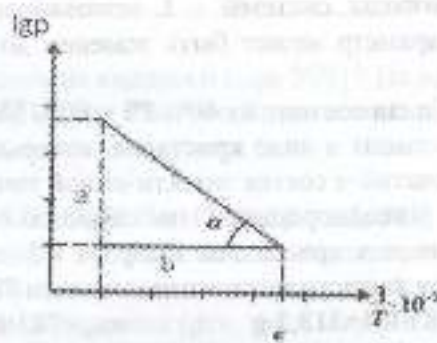
Давление  $\rho_c$  и  $\rho_5$  могут быть выражены в мм рт. ст. или в Па.

Давление насыщенного пара исследуемой жидкости рассчитывается по формуле:

$$\rho_c = \rho_5(1 - \alpha)$$

На основании полученных экспериментальных данных необходимо сделать следующее:

1. Построить график зависимости  $\lg P = f(1/T)$  в координатах.



3. Вычислить теплоту испарения жидкости по уравнению прямой.

4. Вычислить теплоту парообразования по уравнению Клаузиуса-Клапейрона

$$\Delta H = \frac{R \ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad \text{или} \quad \Delta H = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{(T_2 - T_1)}$$

Значение  $\Delta H_{\text{исп.}}$ , вычисленное по уравнению Клаузиуса-Клапейрона, зависит от выбранного интервала температур и чем ближе к истинному, тем этот интервал меньше. Однако для такого вычисления требуется весьма точное измерение температуры кипения и давления пара.



## ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

### РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ФАЗОВОМУ РАВНОВЕСИЮ И ПРАВИЛА ФАЗ

**1-задача.** Вычислите степень свободы для насыщенного раствора  $Mg(NO_3)_2$  в воде.

**Решение:** из-за отсутствия химической реакции в системе количество компонентов 2:  $Mg(NO_3)_2$  и  $H_2O$ . В системе находятся жидкость и испаренная вода и твердые  $Mg(NO_3)_2$ , т.е. 3 фазы. Используйте правило фаз Гиббса

$$F = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

Степень свободы системы - 1 моновариантная. Поэтому только один параметр может быть изменен до определенного предела.

**2-задача.** Сплав состоит из 40% Pb и 60% Sb. В сплаве 783 г имеется 423 г свинца в виде кристалла, который прикреплен к эвтектике. Рассчитайте состав эвтектической точки.

**Решение:** неоднородное механическое соединение, состоящее из мелких кристаллов выброса - 2 компонента. Мы оцениваем массу каждого из сплавов металлов 783 г

$$m_{Pb} = 783 \cdot 0,4 = 313,2 \text{ г} \quad m_{Sb} = 783 \cdot 0,6 = 469,8 \text{ г}$$

Эвтектический сплав массы:  $783 - 423 = 360$  г

Таким образом, эвтектика содержит 313,2 г Pb и  $360 - 313,2 = 46,8$  г Sb.

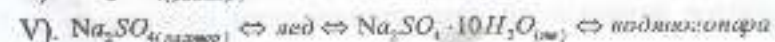
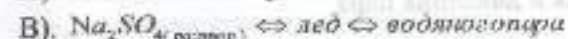
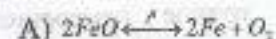
Определяем % состав эвтектики:

$$Pb = \frac{313,2}{360} \cdot 100 = 87\%$$

$$Sb = \frac{46,8}{360} \cdot 100 = 13\%$$

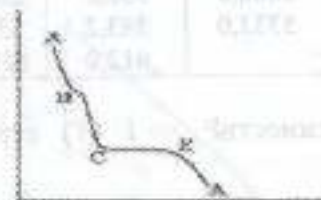
#### Задачи для самостоятельного решения

**1 - задача.** Определите степень свободы для следующих равновесных систем.



**2 - задача.** Сплав состоит из 24% Cd и 76% Bi. 1 кг содержит 40 г кристаллов кадмия. Определите общий состав эвтектики в массовых долях.

**3 - задача.** Найдите количество степеней свободы для отрезков АВ, ВС, СЕ и ЕА на диаграмме охлаждения.



**4 - задача.** Давление водяного пара 90919 Па при  $97^\circ\text{C}$ , а при  $103^\circ\text{C}$  до 112651,8 Па. Рассчитайте давление водяного пара при  $107^\circ\text{C}$ .

### МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

По зависимости давления насыщенного пара от температуры и плотности данного вещества  $\Lambda$  зависимость в твердом и жидком состояниях (дтв, дж в  $\text{кг}/\text{м}^3$ ) в тройной точке (тр.т.):

1. Построить график зависимости  $P = f(T)$ ;
2. Определить по графику координаты тройной точке;
3. Построить график зависимости  $\lg P = f(1/T)$ ;
4. Рассчитать среднюю теплоту испарения и возгонки;
5. Определить теплоту плавления вещества при температуре тройной точки;
6. Вычислить  $dT/dP$  для процесса плавления при температуре тройной точки;
7. Вычислить температуру плавления вещества при давлении  $P$  и  $\text{м}^2$ .
8. Определить число термодинамических степеней свободы при следующих значениях температуры и давления:

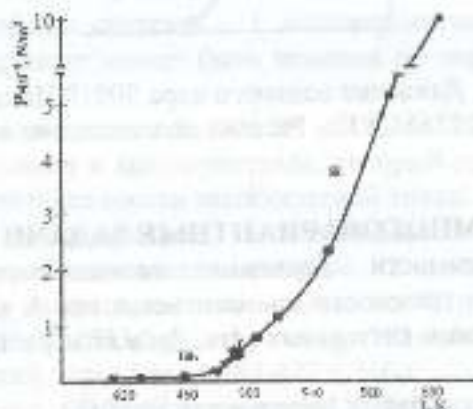
а)  $T_{\text{тр.т.}}, P_{\text{тр.т.}}$  б)  $T_{\text{н.т.}}, P = 1 \text{ атм.}$  в)  $T_{\text{н.т.}}, P_{\text{тр.т.}}$



**Пример**

№	Твердый		жидкий		условие
	T, K	P, N/m <sup>2</sup>	T, K	P, N/m <sup>2</sup>	
А	418,0	133,3	490,5	5332,0	М-174 P=250·10 <sup>5</sup> dтв=954 dж=948
	446,5	667,0	504,8	8020,0	
	460,0	1333,0	532,0	13300,0	
	474,9	2666,0	552,0	26660,0	
	490,5	5332,0	583,2	53320,0	
			612,0	101308,0	

1. График зависимости P = f(T) строим следующим образом:

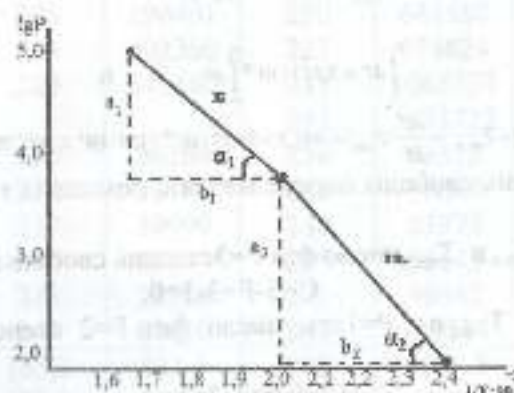


2. Как видно из графика, значения температуры и давления в тройной точке следующие: T<sub>тр. точка</sub> = 490,5 K; P<sub>тр. точка</sub> = 5332 Н/м<sup>2</sup>.

3. На основании полученных результатов мы вычисляем значения lgP и 1/T и строим график lgP = f(1/T).

№	T, K	1/T · 10 <sup>3</sup>	P, N/m <sup>2</sup>	lgP	состояние
1	418,0	2,392	133,3	2,1249	твердый
2	446,5	2,239	667,0	2,8241	
3	460,0	2,173	1333,0	3,1249	
4	474,9	2,105	2666,0	3,4259	
5	490,5	2,038	5332,0	3,7269	
6	490,5	2,038	5332,0	3,7269	

7	504,8	1,980	8020,0	3,9042	жидкий
8	532,0	1,912	13300,0	4,1249	
9	552,0	1,811	26660,0	4,4259	
10	583,2	1,714	53320,0	4,7269	
11	612,0	1,633	101308,0	5,0056	



4. Среднюю теплоту испарения и возгонки можно определить по тангенсу угла наклона которой равен:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{\Delta H_{\text{жж}}}{2,3R} \quad \text{или} \quad \operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{\Delta H_{\text{жж}}}{2,3R}$$

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{a_1}{b_1} = \frac{4,7269 - 3,7269}{(2,038 - 1,714) \cdot 10^{-3}} = 3,086 \cdot 10^3$$

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{a_2}{b_2} = \frac{3,7269 - 2,1249}{(2,392 - 2,038) \cdot 10^{-3}} = 4,525 \cdot 10^3$$

$$\Delta H_{\text{жж}} = 2,3 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha_1 = 2,3 \cdot 8,31 \cdot 3,086 \cdot 10^3 = 58,985 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{жж}} = 2,3 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha_2 = 2,3 \cdot 8,31 \cdot 4,525 \cdot 10^3 = 86,487 \text{ кДж/моль}$$

5. Определяем теплоту плавления вещества при температуре тройной точки:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{жж}} + \Delta H_{\text{жл}}$$

Отсюда:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{жж}} + \Delta H_{\text{жл}} = 86,487 + 58,985 = 145,472 \text{ кДж/моль}$$

6. По уравнению Клаузиуса-Клайперона вычисляется значение  $\frac{dT}{dP}$ :

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{\text{тр. точка}} \cdot \Delta V \cdot M}{\Delta H_{\text{пл}}} = \frac{490,5 \cdot 0,65 \cdot 10^{-3} \cdot 174}{27,504 \cdot 10^3} = 20,17 \cdot 10^{-6} \frac{\text{град} \cdot \text{м}^2}{\text{Н}}$$



здесь  $\Delta V$  вычисляется по формуле:

$$\Delta V = \frac{1}{d_2} - \frac{1}{d_4} = \frac{1}{948} - \frac{1}{954} = 1,0548 - 1,040 = 0,65 \cdot 10^{-6}$$

7. Данное уравнение интегрируется для определения температуры плавления с использованием данного в условии внутреннего давления ( $P = 250 \cdot 10^5$ ).

$$\int_1^2 dT = 2,017 \cdot 10^{-4} \int_1^2 dP \quad \text{и}$$

$$T_2 - T_{\text{пл}} + \frac{dT}{dP} \cdot P_{\text{пл}} = 406,5 - 20,17 \cdot 10^{-5} \cdot 250 \cdot 10^5 = 994,75 \text{ K}$$

8. Степень свободы определяется с помощью графика  $P = f(T)$ :

а) для  $P_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{пл}}$  число фаз  $F=3$  степень свободы системы  $C=3-F=3-3=0$ .

б) для  $T_{\text{пл}}$  и  $P=1 \text{ атм}$  число фаз  $F=2$  степень свободы системы

$$C=3-F=3-2=1.$$

в) для  $T_{\text{пл}}$  и  $P_{\text{пл}}$  число фаз  $F=1$  степень свободы системы  $C=3-F=3-1=2$ .

### МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

№	Твердое состояние		Жидкое состояние		условия
	T, K	P, Н/м <sup>2</sup>	T, K	P, Н/м <sup>2</sup>	
1	268,2	401,2	269,2	505	M=18 P=40,5*10 <sup>5</sup> dTB=918 dK=1600
	269,2	437,2	271,2	533	
	270,2	475,9	273,9	573	
	271,2	517,2	275,2	656	
	272,2	553,2	278,2	760	
2	248	7998	260	23300	M=27 P=800*10 <sup>5</sup> dTB=718 dK=709
	254,4	13300	265	27190	
	258	17995	270	31860	
	259	19995	278	40290	
	260	23327	280	40555	

			282	47990	
3	196	101325	212	592751	M=44 P=750*10 <sup>5</sup> dTB=1542 dK=1510
	203	190491	220	648480	
	213	402360	223	674824	
	220	648480	241	1065237	
4	230	26260	236	63315	M=52 P=350*10 <sup>5</sup> dTB=3010 dK=2955
	233	31458	246	78647	
	237	39990	248	83979	
	240	49987	249	86645	
	243	58518	251	96942	
5	245	66650	252	100508	M=64 P=1000*10 <sup>5</sup> dTB=1600 dK=1560
	183,2	333,3	201	4665,5	
	188,0	586,5	204	535	
	196,0	1850	214	7198	
	199,2	3000	219	7998	
6	203,7	5305	230,2	13328	M=81 P=300*10 <sup>5</sup> dTB=1625 dK=1610
			233	21728	
	177,3	15996	180	26600	
	180	19995	185,5	32992	
	182	23994	188	37057	
7	184	28659	191	43456	M=122 P=850*10 <sup>5</sup> dTB=1105 dK=1095
	185,5	31992	194	51987	
			197	59985	
	353,2	39,99	363,2	186,6	
	363,2	79,99	393,2	679,8	
8	373,2	186,6	395,2	733,1	M=154 P=6,08*10 <sup>5</sup> dTB=1680
	383,2	393,2	400,7	973,1	
	393,2	679,8	403,7	1133	
8			408,7	1399,6	
	223,2	133,3	244,2	1299	
	237,2	466,5	253,2	1319	
		270,1	2465		



9	252,2	1213	286,5	3865	dac=1650
	253,2	1319	292,2	4398	
			303,2	7664	
10	268,2	401,2	269,2	505	M=122
	269,2	437,2	271,2	533	P=850*10 <sup>5</sup>
	270,2	475,9	273,9	573	dru=1105
	271,2	517,2	275,2	656	dac=1095
	272,2	553,2	278,2	760	
			299,2	1600	
11	248	7998	260	23300	M=154
	254,4	13300	265	27190	P=6,08*10 <sup>5</sup>
	258	17995	270	31860	dru=1680
	259	19995	278	40290	dac=1650
	260	23327	280	40555	
			282	47990	
12	196	101325	212	592751	M=18
	203	190491	220	648480	P=40,5*10 <sup>5</sup>
	213	402360	223	674824	dru=918
	220	648480	241	1065237	dac=1000
			242	1131722	
			236	63315	
13	230	26260	246	78647	M=27
	233	31458	248	83979	P=800*10 <sup>5</sup>
	237	39990	249	86645	dru=718
	240	49987	251	96942	dac=709
	243	58518	252	100508	
	245	66650	201	4665,5	
14	183,2	333,3	204	535	M=44
	188,0	586,5	214	7198	P=750*10 <sup>5</sup>
	196,0	1850	219	7998	dru=1542
	199,2	3000	230,2	13328	dac=1510
	203,7	5305	233	21728	
			180	26600	M=52
15	177,3	15996	185,5	32992	P=350*10 <sup>5</sup>
	180	19995	188	37057	dru=3010
	182	23994	191	43456	dac=2955
	184	28659	194	51987	
	185,5	31992			

15	353,2	39,99	197	59985	M=122
	363,2	79,99	363,2	186,6	P=850*10 <sup>5</sup>
	373,2	186,6	393,2	679,8	dru=1105
	383,2	393,2	395,2	733,1	dac=1095
	393,2	679,8	400,7	973,1	
			403,7	1133	
16	223,2	133,3	408,7	1399,6	
	237,2	466,5	244,2	1299	M=154
	246,2	799,8	253,2	1319	P=6,08*10 <sup>5</sup>
	252,2	1213	270,1	2465	dru=1680
	253,2	1319	286,5	3865	dac=1650
			292,2	4398	
17	268,2	401,2	303,2	7664	
	269,2	437,2	269,2	505	M=18
	270,2	475,9	271,2	533	P=40,5*10 <sup>5</sup>
	271,2	517,2	273,9	573	dru=918
	272,2	553,2	275,2	656	dac=1000
			278,2	760	
18	248	7998	299,2	1600	
	254,4	13300	260	23300	M=27
	258	17995	265	27190	P=800*10 <sup>5</sup>
	259	19995	270	31860	dru=718
	260	23327	278	40290	dac=709
			280	40555	
19	196	101325	282	47990	M=44
	203	190491	212	592751	P=750*10 <sup>5</sup>
	213	402360	220	648480	dru=1542
	220	648480	223	674824	dac=1510
			241	1065237	
			242	1131722	
20	230	26260	236	63315	M=52
	233	31458	246	78647	P=350*10 <sup>5</sup>
	237	39990	248	83979	dru=3010
	240	49987	249	86645	dac=2955
	243	58518	251	96942	
	245	66650	252	100508	
21	183,2	333,3	201	4665,5	
	188,0	586,5	204	535	M=44
	196,0	1850	214	7198	P=750*10 <sup>5</sup>
	199,2	3000	219	7998	dru=1542
	203,7	5305	230,2	13328	dac=1510
			233	21728	
22	177,3	15996	180	26600	M=52
	180	19995	185,5	32992	P=350*10 <sup>5</sup>
	182	23994	188	37057	dru=3010
	184	28659	191	43456	dac=2955
	185,5	31992	194	51987	



	188,0	586,5	204	535	$P=1000 \cdot 10^5$
	196,0	1850	214	7198	$d_{гв}=1600$
	199,2	3000	219	7998	$d_{ж}=1560$
	203,7	5305	230,2	13328	
			233	21728	
	177,3	15996	180	26600	
	180	19995	185,5	32992	M-122
22	182	23994	188	37057	$P=850 \cdot 10^5$
	184	28659	191	43456	$d_{гв}=1105$
	185,5	31992	194	51987	$d_{ж}=1095$
			197	59985	
	353,2	39,99	363,2	186,6	
	363,2	79,99	393,2	679,8	M-154
23	373,2	186,6	395,2	733,1	$P=6,08 \cdot 10^5$
	383,2	393,2	400,7	973,1	$d_{гв}=1680$
	393,2	679,8	403,7	1133	$d_{ж}=1650$
			408,7	1399,6	
	223,2	133,3	244,2	1299	
	237,2	466,5	253,2	1319	M-122
24	246,2	799,8	270,1	2465	$P=850 \cdot 10^5$
	252,2	1213	286,5	3865	$d_{гв}=1105$
	253,2	1319	292,2	4398	$d_{ж}=1095$
			303,2	7664	
	268,2	401,2	269,2	505	
	269,2	437,2	271,2	533	M-100
25	270,2	475,9	273,9	573	$P=950 \cdot 10^5$
	271,2	517,2	275,2	656	$d_{гв}=1100$
	272,2	553,2	278,2	760	$d_{ж}=1100$
			299,2	1600	
	248	7998	260	23300	
	254,4	13300	265	27190	M-160
26	258	17995	270	31860	$P=600 \cdot 10^5$
	259	19995	278	40290	$d_{гв}=1780$
	260	23327	280	40555	$d_{ж}=1750$
			282	47990	

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое химическое равновесие?
2. Закон действия масс?
3. Константа равновесия для изобарного и изохорного состояния.
4. Чем отличаются уравнения, выражающие химические равновесия для гомогенных и гетерогенных реакций?
5. От чего зависят  $K_p$  и  $K_c$  реакции?
6. Принцип Ле-Шателье?
7. Исходя из лабораторной работы, по каким признакам можно судить о достижении равновесия?
8. Что такое фаза?
9. Что означает количество степеней свободы?
10. Правило фаз Гиббса.
11. Какие термодинамические параметры могут быть обнаружены с использованием уравнения Клаузиуса-Клапейрона?
12. Объясните применение фазового принципа на диаграмме состояния воды.
13. Как определить температуру испарения жидкости?
14. Что такое теплота парообразования вещества?
15. Назовите процессы фазовых превращений?
16. Что такое давление насыщенного пара легколетучей жидкости?
17. Приведите правило фаз Гиббса для процесса парообразования и объясните его.
18. От каких параметров зависит процесс парообразования, и какой вид имеет эта зависимость на фазовой диаграмме?



### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

#### ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ

Фазовое равновесие, Термодинамика фазового равновесия. Физико-химические методы анализа Н.С. Курнакова. Термический анализ.

Студент получает навык определять температуру кристаллизации *двухкомпонентной системы*, строить и анализировать диаграмму плавления.

Для характеристики состояния сплавов, например, в *металловедении, металлургии*, широко применяют правило фаз, записанное в форме

$C = K + 1 - \Phi$ , так как число переменных уменьшено на единицу (*либо давление, либо температура постоянны*).

Процессы кристаллизации изучают обычно при постоянном давлении. Небольшие изменения внешнего давления ничтожно влияют на температуру кристаллизации и даже при колебании давления в несколько десятков атмосфер можно пользоваться данными, полученными при атмосферном давлении.

Диаграммы в координатах состав-температура кристаллизации являются частным случаем диаграмм состояния данной пары веществ; их называют также *диаграммами плавкости*. По таким диаграммам можно судить о наличии тех или других фаз, их числе, температуре кристаллизации смеси определенного состава и т.д.

Диаграммы состояния различных систем строят на основании опытных данных. Наиболее распространенный метод для построения диаграмм плавкости – метод термического анализа, в основе которого лежит наблюдение за скоростью охлаждения расплавленных чистых веществ и сплавов различного состава. Изломы на кривых охлаждения свидетельствуют об изменении числа фаз в системе.

Если два твердых вещества смешать друг с другом в определенных пропорциях и смесь нагреть до высокой температуры, то, как правило, образуется однородная жидкость, представляющая собой раствор одного компонента в другом.

Если такой раствор или расплав охладить, то при некоторой температуре он начинает *кристаллизоваться*, поскольку растворимость веществ с понижением температуры уменьшается.

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

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

1) с *простой эвтектикой* (без химических соединений и твердых растворов);

2) с *образованием устойчивого химического соединения, которое плавится конгруэнтно* (без разложения);

3) с *образованием неустойчивого химического соединения, которое плавится incongruently* (с разложением);

4) с *неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии*;

5) с *ограниченной растворимостью в твердом состоянии эвтектического и перитектического типа*.

#### Цели работы

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

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

##### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ.

##### НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Гетерогенные равновесия изучаются методами физико-химического анализа. Физико-химический анализ – это комплекс разнообразных методов исследований, целью которых



является построение фазовых диаграмм (*диаграмм состояния и диаграмм состав-свойство*).

На фазовых диаграммах графически изображается зависимость фазового состояния одно- или многокомпонентной системы от термодинамических параметров – прежде всего, *температуры, давления, концентрации*.

В зависимости от числа компонентов и внешних параметров могут быть построены *двумерные, трёхмерные и даже многомерные фазовые диаграммы*. В случае трёхмерных диаграмм часто используют сечения и проекции этих диаграмм на плоскости.

Теория физико-химического анализа основывается на принципах непрерывности и соответствия, сформулированных в начале XX в. Н.С. Курнаковым (рис. 4.1).

– **Принцип непрерывности:** если параметры состояния изменять непрерывно, то и свойства системы в целом, равно как и свойства отдельных фаз системы также будут изменяться непрерывно. Непрерывное изменение свойств системы происходит до тех пор, пока в системе не образуются *новые фазы* или не исчезают уже существующие. При изменении числа или вида фаз свойства системы меняются скачкообразно.

– **Принцип соответствия:** определённые геометрические образы на диаграмме соответствуют определённым фазовым состояниям. Например, на плоской диаграмме каждой фазе соответствует часть плоскости – **поле фазы**. Линии, разделяющие поля фаз, определяют условия равновесия между фазами. Любая точка (**фигуративная точка**) указывает на фазовый состав системы при заданных значениях термодинамических параметров (*координатах этой точки*).

Таким образом, диаграмма состояния позволяет однозначно и наглядно определять условия фазового равновесия и фазовых переходов в системе. Диаграммы состояния широко используют на практике – в металлургии, нефтепереработке и т.д.



Рис. 4.1 Николай Сидорович Курнаков

Для построения фазовых диаграмм используют различные экспериментальные методы. Исторически основным методом построения диаграмм состояния был **термический анализ**, основанный на определении температур фазовых переходов путем построения и анализа кривых охлаждения и нагревания. Однако Н.С. Курнаков доказал, что для изучения гетерогенных равновесий можно использовать и другие свойства системы, такие, как *вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность, теплоёмкость, растворимость, коэффициент рефракции, и др.*, поскольку любое физическое свойство системы является функцией ее состава. В настоящее время для построения фазовых диаграмм широко используют рентгеновский фазовый анализ, данные о микроструктуре затвердевших расплавов, а также термографический, dilatометрический и другие методы анализа.

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

**Термический анализ** остается одним из наиболее распространенных методов физико-химического анализа. При использовании этого метода *определяют температуру системы во время ее охлаждения или нагревания*. По результатам строят **кривые охлаждения (нагревания)** – то есть зависимости температуры системы от времени. Температурные остановки, происходящие *при фазовых переходах*, а также значения скорости охлаждения (*нагревания*) на различных стадиях процесса используют для классификации состояния системы и построения фазовых диаграмм.

На рис. 4.2 условно изображены идеализированные кривые охлаждения воды при различных давлениях.

Рассмотрим первую кривую (*при давлении 1 атм.*). Пусть, например, в начале эксперимента имеется водяной пар, нагретый до 290°C (точка 1). За счет медленного, постепенного и равномерного отвода теплоты пар непрерывно охлаждается до температуры 100°C (точка 2). При этой температуре начинается конденсация пара, сопровождающаяся выделением тепла (*теплота конденсации*). Отвод тепла от системы компенсируется теплотой конденсации, при этом температура



остаётся постоянной на все время фазового перехода. На кривой охлаждения появляется горизонтальный участок (2-3).

Когда весь пар превратится в жидкость (точка 3), понижение температуры системы продолжится до  $0^{\circ}\text{C}$  (точка 4). При этой температуре происходит второй фазовый переход — кристаллизация, вода превращается в лёд. Этот процесс также сопровождается выделением тепла, и на кривой охлаждения появляется новый участок, параллельный оси абсцисс (4-5).



Рисунок 4.2. Кривые охлаждения воды

Охлаждение образовавшегося льда идет опять непрерывно (5-6).

Полученные при иных давлениях (2 и 3 атм.) кривые охлаждения будут иметь сходный вид, принципиально отличаясь лишь уровнем расположения горизонтальных площадок (то есть температурами фазовых переходов).

Наклон участков (1-2), (2-3) и (4-5) различен, он зависит от теплоемкости вещества. Чем выше теплоемкость, тем большее количество теплоты требуется для изменения температуры на один градус, и, соответственно, тем более пологой будет кривая.

Поскольку теплоемкость — величина, зависящая от температуры, то линии (1-2), (2-3) и (4-5) не являются отрезками прямых.

На основании кривых охлаждения строятся диаграммы зависимости температуры того или иного фазового перехода от состава системы (рис. 4.3)

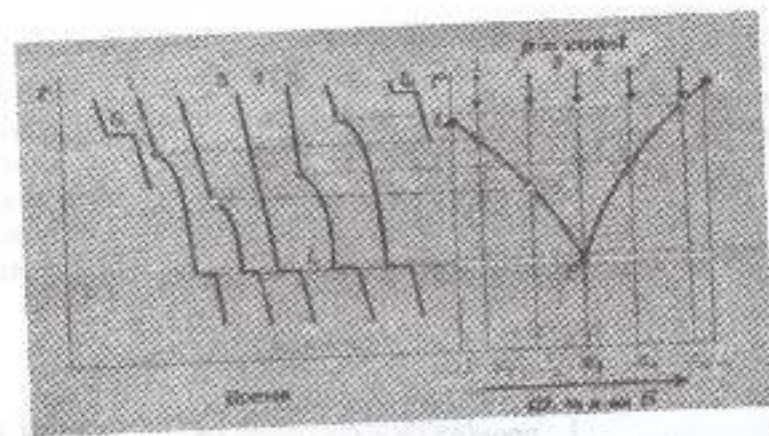


Рисунок 4.3. Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

**Кристаллизация в системах, компоненты которых в твердой фазе нерастворимы**

*Компоненты не образуют стехиометрических соединений и полностью растворимы в жидкой фазе*

Системы, компоненты которых не образуют стехиометрических соединений и полностью растворимы в жидкой фазе, иногда называют «системами с простой эвтектикой». В бинарных системах такого типа добавка каждого из компонентов снижает температуру начала кристаллизации второго компонента.

Диаграмма систем с простой эвтектикой отличается от рассмотренных выше диаграмм (эвтектических систем с ограниченно растворимыми в твердой фазе компонентами) тем, что эвтектическая горизонталь на ней доходит до осей, отсутствуют области существования твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$ , и соответственно нет линий солидуса и сольвуса. Примеры фазовых диаграмм этого типа приведены на рис. 4.4-4.5.



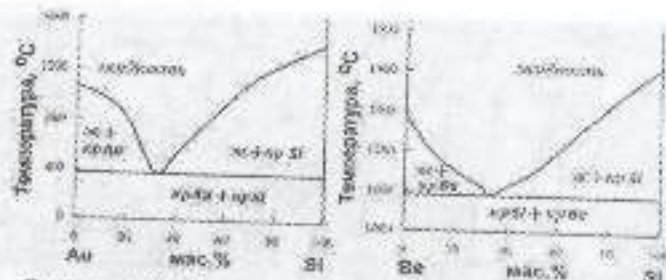


Рисунок 4.4 – Система кремний–золото

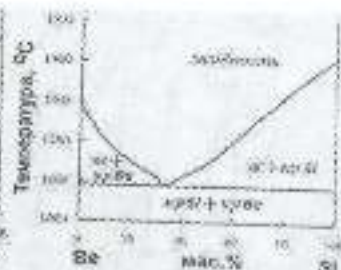


Рисунок 4.5 – Система кремний–бериллий

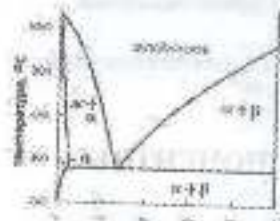


Рисунок 4.6 – Система германий–золото

Существует мнение<sup>1</sup>, что системы с простой эвтектикой принципиально невозможны, поскольку невозможна абсолютная неразстворимость компонентов в твердом состоянии.

В соответствии с этой гипотезой области твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$  на диаграмме с простой эвтектикой отсутствуют не потому, что их действительно нет, а потому, что их

невозможно изобразить в принятом масштабе. Кривые солидуса и солидуса не отражаются на фазовой диаграмме, так как они сливаются с осями ординат. Так, например, на фазовой диаграмме пары германий–золото (рис. 4.6) область существования  $\alpha$ -растворов (германия в золоте) заметна, а область существования растворов типа  $\beta$  (золота в германии) настолько узка, что на диаграмме отражена быть не может.

Скорее всего, с этим мнением можно согласиться, если речь идет о двойных металлических системах, поскольку взаимная растворимость металлов достаточно высока. Однако, когда речь заходит о молекулярных кристаллах (к примеру, органических соединений), то говорить о полном отсутствии взаимной растворимости вполне можно.

<sup>1</sup> Диаграммы составов двойных и тройных систем. Захаров А.М. Учебное пособие для вузов, М.: Металлургия, 1990.

Общий вид диаграммы системы с простой эвтектикой приведен на рис. 4.7. Поскольку твердых растворов в данной системе не образуется, то кривая ликвидуса  $MEN$  отвечает началу кристаллизации чистых компонентов (отрезок ликвидуса  $ME$  – кристаллизации компонента  $A$  из расплава смешанного состава; отрезок ликвидуса  $EN$  – кристаллизации компонента  $A$ ).

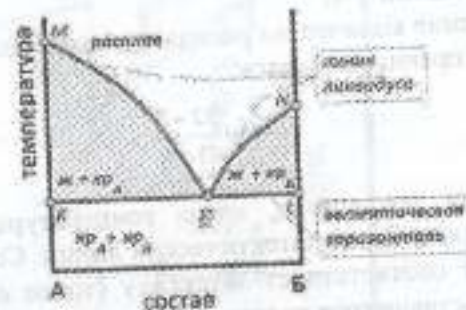


Рисунок 4.7 – Фазовая диаграмма (общий вид) системы, компоненты которой в твердой фазе неразстворимы (системы с простой эвтектикой)

Рассмотрим процессы фазовых переходов и кривые охлаждения в данной системе подробнее (рис. 4.8). Кристаллизация любого состава начинается на линии солидуса.

1. Компонент  $A$  кристаллизуется при постоянной температуре (точка 1 на фазовой диаграмме; горизонтальный участок  $a$  кривой охлаждения)  $ж \rightarrow жр_A$ .

2. Рассмотрим доэвтектические смеси.

Началу кристаллизации состава (\*) отвечает точка 2 на линии ликвидуса, началу кристаллизации состава (\*\*) – точка 4. И в том, и в другом случае состав образующихся кристаллов – 100%  $A$ , поэтому процесс кристаллизации всех доэвтектических составов можно условно обозначить как  $ж \rightarrow жр_A$ .

Напомним, что при анализе фазовых диаграмм состав равновесных (сопряженных) фаз определяет горизонтальная линия – нода. Чтобы определить состав выпадающих кристаллов в любой точке, следует провести полу через эту точку. Линия, с которой пересечется нода, проведенная в точках



2 и 4 – координатная ось. Можно сказать, что линия солидуса в данном случае «вырождена» до вертикальных линий 1-10 и 9-11.

Вернемся к процессу охлаждения системы (\*). При снижении температуры от точки 2 до точки 3 выпадают кристаллы чистого вещества А, в связи с чем и расливе процентное содержание этого вещества падает; состав расплава изменится по линии 2-4.

Соотношение количества расплава и кристаллов А в точке 3 определяется правилом рычага:

$$\frac{m_{ж}}{m_{кр}} = \frac{|2-3|}{|3-4|}$$

Процесс кристаллизации завершится, когда температура снизится до точки 5, находящейся на эвтектической линии. Состав расплава в этот момент соответствует эвтектику (точке е). Количество кристаллов и оставшегося расплава определяется соотношением

$$\frac{m_{ж}}{m_{кр}} = \frac{|10-5|}{|5-e|}$$

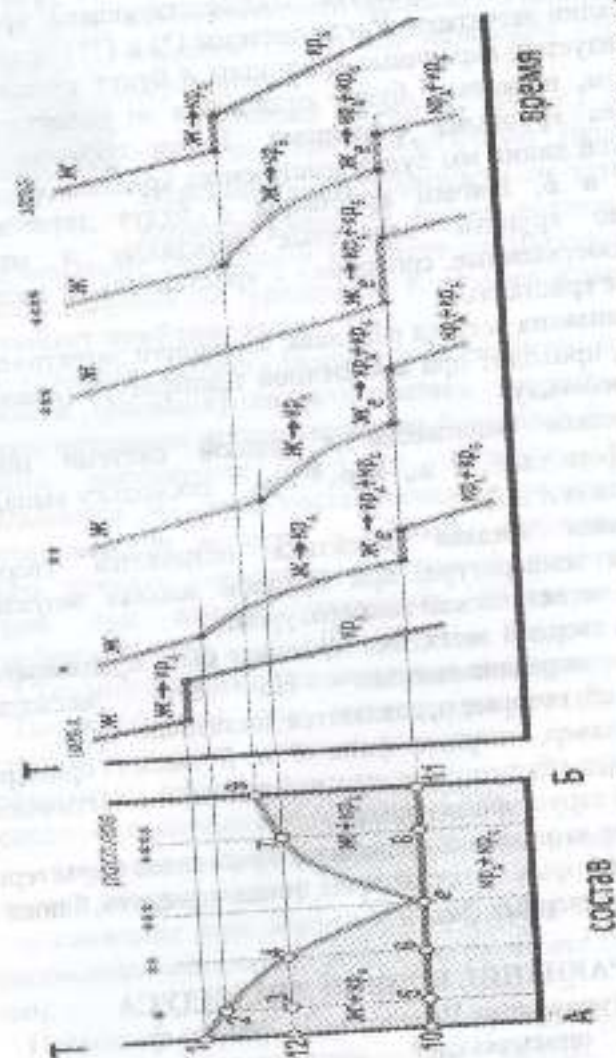


Рис. 4.8 – Фазовая диаграмма и кривые охлаждения системы с эвтектикой



Общий ход кривых охлаждения для систем (\*) и (\*\*) одинаков; два основных различия между этими кривыми – разные температуры начала кристаллизации и неодинаковая длина горизонтального участка, соответствующего процессу кристаллизации эвтектики. Когда системы (\*) и (\*\*) полностью закристаллизуется, первичные кристаллы *A* будут заметны под микроскопом, поскольку будут отличаться от эвтектической смеси более крупными размерами. Таким образом, ниже эвтектической линии мы будем иметь смесь кристаллов чистых веществ *A* и *B*, причем кристаллы *A* будут двух видов: относительно крупные первичные кристаллы и мелкие, зачастую разветвленные, сростки с кристалликами вещества *B*, вторичные кристаллы.

Кристаллизация остатка расплава, имеющего эвтектический состав (\*\*\*) , проходит при постоянной температуре (*плато на кривых охлаждения*).

Эвтектическое равновесие в данной системе можно представить формулой  $ж_c \rightarrow кр_A + кр_B$ , поскольку выпадает смесь кристаллов *A* и *B*.

Затвердевшая жидкая эвтектика называется твердой эвтектикой, а температура, при которой жидкая эвтектика затвердевает – эвтектической температурой.

Структура твердой эвтектики не может быть предсказана с достаточной определенностью. Но есть несколько закономерностей, которые проявляются достаточно часто.

Если, например, твердые фазы *A* и *B* имеют примерно равные удельные объемы, то часто наблюдается пластинчатая или стержневая структура эвтектики.

Образование игольчатых вторичных кристаллов характерно для систем, в которых эвтектическая точка сдвинута ближе к составу одной из твердых фаз.

### УРАВНЕНИЕ КРИВОЙ ЛИКВИДУСА

(уравнение Шредера–Ле Шателье)

Уравнение, описывающее зависимость температуры окончания плавления (*начала кристаллизации*) от состава при постоянном давлении впервые вывел И.Ф. Шредер (рис. 4.9) в 1890 г.



Рисунок 4.9  
И.Ф. Шредер

Его вывод основывался на рассмотрении кругового процесса с участием полупроницаемой перегородки (явление *осмоса* и *осмотического давления*). Уравнение Шредера известно также под названием «логарифмика Шредера».

Несколько позже (в 1894 г.) Ле Шателье ранее получил аналогичную (более общую) зависимость растворимости от температуры в дифференциальной форме, поэтому уравнение часто называют уравнением Шредера–Ле Шателье. Вывод Ле Шателье основан на уравнении Клаузиуса–Клапейрона при следующих приближениях:

1. Тепловой эффект растворения твердого компонента в жидкости (*расплаве*) любого состава принимается равным теплоте плавления данного вещества (*чистого*). Вообще говоря, теплота растворения твердого вещества в жидкости складывается из двух составляющих: теплоты разрушения кристаллической решетки и теплоты сольватации. Первую можно приять (*приближенно*) равной теплоте плавления. Второй при выводе уравнения Шредера–Ле Шателье пренебрегают.

2. Теплота плавления не зависит от температуры.

Таким образом, при выводе уравнения образующийся раствор (*расплав*) считают идеальным, а сам процесс образования раствора представляют себе в виде двух последовательно протекающих процессов:

- плавление твердого вещества *A* (компонент *B* к этому моменту уже расплавлен);
- смешение двух жидкостей: расплава *A* и расплава *B* с образованием идеального раствора (теплота смешения равна нулю).

Поскольку образующийся раствор идеален, то тепловой эффект процесса не зависит от выбора компонента *B* (*растворителя*) и полностью зависит от свойств и природы компонента *A*.



Общий ход кривых охлаждения для систем (\*) и (\*\*) одинаков; два основных различия между этими кривыми — разные температуры начала кристаллизации и неодинаковая длина горизонтального участка, соответствующего процессу кристаллизации эвтектики. Когда системы (\*) и (\*\*) полностью закристаллизуются, первичные кристаллы *A* будут заметны под микроскопом, поскольку будут отличаться от эвтектической смеси более крупными размерами. Таким образом, ниже эвтектической линии мы будем иметь смесь кристаллов чистых веществ *A* и *B*, причем кристаллы *A* будут двух видов: относительно крупные первичные кристаллы и мелкие, зачастую разветвленные, сросшиеся с кристалликами вещества *B*, вторичные кристаллы.

Кристаллизация остатка расплава, имеющего эвтектический состав (\*\*\*) , проходит при постоянной температуре (*плато на кривых охлаждения*).

Эвтектическое равновесие в данной системе можно представить формулой  $ж_0 \rightarrow кр_A + кр_B$ , поскольку выпадает смесь кристаллов *A* и *B*.

Затвердевшая жидкая эвтектика называется твердой эвтектикой, а температура, при которой жидкая эвтектика затвердевает — эвтектической температурой.

Структура твердой эвтектики не может быть предсказана с достаточной определенностью. Но есть несколько закономерностей, которые проявляются достаточно часто.

Если, например, твердые фазы *A* и *B* имеют примерно равные удельные объемы, то часто наблюдается пластинчатая или стержневая структура эвтектики.

Образование игольчатых вторичных кристаллов характерно для систем, в которых эвтектическая точка сдвинута ближе к составу одной из твердых фаз.

### УРАВНЕНИЕ КРИВОЙ ЛИКВИДУСА (уравнение Шредера–Ле Шателье)

Уравнение, описывающее зависимость температуры окончания плавления (*начала кристаллизации*) от состава при постоянном давлении впервые вывел И.Ф. Шредер (рис. 4.9) в 1890 г.



Рис. 4.9  
И.Ф. Шредер

Его вывод основывался на рассмотрении кругового процесса с участием полупроницаемой перегородки (*деление осмоса и осмотического давления*). Уравнение Шредера известно также под названием «логарифмика Шредера».

Несколько позже (в 1894 г.) Ле Шателье ранее получил аналогичную (более общую) зависимость растворимости от температуры в дифференциальной форме, поэтому уравнение часто называют уравнением Шредера–Ле Шателье. Вывод Ле Шателье основан на уравнении Клаузиуса–Клапейрона при следующих приближениях:

1. Тепловой эффект растворения твердого компонента в жидкости (*расплаве*) любого состава принимается равным теплоте плавления данного вещества (*чистого*). Вообще говоря, теплота растворения твердого вещества в жидкости складывается из двух составляющих: теплоты разрушения кристаллической решетки и теплоты сольватации. Первую можно приять (*приблизительно*) равной теплоте плавления. Второй при выводе уравнения Шредера–Ле Шателье пренебрегают.

2. Теплота плавления не зависит от температуры.

Таким образом, при выводе уравнения образующийся раствор (*расплав*) считают идеальным, а сам процесс образования раствора представляют себе в виде двух последовательно протекающих процессов:

– плавление твердого вещества *A* (компонент *B* к этому моменту уже расплавлен);

– смешение двух жидкостей: расплава *A* и расплава *B* с образованием идеального раствора (теплота смешения равна нулю).

Поскольку образующийся раствор идеален, то тепловой эффект процесса не зависит от выбора компонента *B* (*растворителя*) и полностью зависит от свойств и природы компонента *A*.



Выведем уравнение Шредера-Ле Шателье.

Рассмотрим раствор твердого вещества А в растворителе Б.

Если раствор является насыщенным (то есть имеет максимальную при данных условиях концентрацию), то раствор и избыток твердого вещества А находятся в равновесии. Условие равновесия — равенство химического потенциала компонента А в растворе и в твердом состоянии. При  $P = \text{const}$  химический потенциал чистого твердого компонента  $\mu_A^{\text{чт}}$  зависит только от температуры:  $\mu_A^{\text{чт}} = f(T)$

Химический потенциал вещества А в растворе  $\mu_A^{\text{р}}$  зависит от двух переменных — температуры и концентрации раствора:

$$\mu_A^{\text{р}} = f(N_A, T)$$

где  $N_A$  — мольная доля компонента А в насыщенном растворе в растворителе Б при постоянном давлении.

Таким образом, условие равновесия запишется как

$$\mu_A^{\text{р}}(N_A, T) = \mu_A^{\text{чт}}(T)$$

Дифференцирование этого равенства приводит к выражению

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{\text{р}}}{\partial N_A}\right)_{T,P} dN_A + \left(\frac{\partial \mu_A^{\text{р}}}{\partial T}\right)_{N_A,P} dT = \left(\frac{\partial \mu_A^{\text{чт}}}{\partial T}\right) dT$$

Учитывая, что частная производная химического потенциала по температуре равна взятой с минусом энтропии,

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{\text{р}}}{\partial T}\right)_{N_A,P} = -S_A^{\text{р}} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu_A^{\text{чт}}}{\partial T}\right)_P = -S_A^{\text{чт}}$$

где  $S_A^{\text{р}}$  — энтропия компонента А в насыщенном растворе в растворителе Б;  $S_A^{\text{чт}}$  — энтропия чистого твердого компонента А. Поэтому можно записать

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{\text{р}}}{\partial N_A}\right)_{T,P} dN_A - S_A^{\text{р}} dT = -S_A^{\text{чт}} dT$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{\text{р}}}{\partial N_A}\right)_{T,P} dN_A = (S_A^{\text{р}} - S_A^{\text{чт}}) dT$$

где разность энтропий  $S_A^{\text{р}} - S_A^{\text{чт}}$  равна изменению энтропии компонента А при переходе из твердого состояния в состояние насыщенного раствора, то есть  $\Delta_{\text{растворения}} S_A$ .

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{\text{р}}}{\partial N_A}\right)_{T,P} dN_A = \Delta_{\text{растворения}} S_A dT \quad (4.1)$$

Энтропия фазового перехода вещества равна отношению теплоты фазового перехода к температуре, при которой он происходит. Принимая, что тепловой эффект растворения равен теплоте плавления, можно записать

$$\Delta_{\text{растворения}} S_A = \frac{\Delta_{\text{плав}} H_A}{T}$$

С учетом сказанного из уравнения (4.1) получим

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{\text{р}}}{\partial N_A}\right)_{T,P} dN_A = \frac{\Delta_{\text{плав}} H_A}{T} dT \quad (4.2)$$

Учитывая, что

$$d\mu_A^{\text{р}} = RT d(\ln N_A)$$

$$d(\ln N_A) = \frac{dN_A}{N_A}$$

можно преобразовать левую часть уравнения (4.2):

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{\text{р}}}{\partial N_A}\right)_{T,P} dN_A = RT \left(\frac{\partial \ln N_A}{\partial N_A}\right)_{T,P} dN_A = RT \left(\frac{\partial N_A}{N_A \partial N_A}\right)_{T,P} dN_A =$$

$$= RT \frac{dN_A}{N_A} = RT d(\ln N_A)$$

с учетом чего уравнение (4.2) превращается в

$$RT d(\ln N_A) = \frac{\Delta_{\text{плав}} H_A}{T} dT$$

Полученное (с учетом приведенных выше приближений) уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln N_A}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta_{\text{плав}} H_A}{RT^2} \quad (4.3)$$

где  $\Delta_{\text{плав}} H_A$  — мольная теплота плавления компонента А;  $N_A$  — мольная доля компонента А в растворе (расплаве) и есть уравнение Шредера-Ле Шателье.

При постоянстве давления и, считая, что  $\Delta_{\text{плав}} H_A$  не зависит от температуры, можно проинтегрировать уравнение (4.3):

$$\int_{N_{A,1}}^{N_{A,2}} d \ln N_A = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{плав}} H_A}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{N_{A,2}}{N_{A,1}} = -\frac{\Delta_{\text{плав}} H_A}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.4)$$



где  $T_1$  и  $T_2$  — соответственно, температуры ликвидуса составов с мольной долей компонента  $A$ , равной, соответственно,  $N_{A,1}$  и  $N_{A,2}$ .

В качестве одного из составов удобно брать стопроцентное вещество  $A$ , тогда мольная доля равна единице  $N_{A,1} = 1$ , а температура начала кристаллизации состава — температуре кристаллизации чистого вещества  $A$ :  $T_1 = T_{крA}$ . Тогда уравнение (4.4) можно переписать в виде

$$\ln N_A = \frac{\Delta_m H_A}{R} \left( \frac{1}{T_{крA}} - \frac{1}{T} \right) \quad (4.5)$$

Построив по уравнению Шредера-Ле Шателье кривые ликвидуса для обоих компонентов, можно найти точку их пересечения и определить таким образом состав эвтектики и температуру ее кристаллизации.

Совпадение (или несовпадение) вычисленных уравнению Шредера-Ле Шателье кривых ликвидуса с линиями, построенными на основании экспериментов, говорит о близости (или отклонении) свойств данной двойной системы от идеальной. Для реальных систем растворимость подчиняется уравнению Шредера-Ле Шателье лишь в области составов, примыкающих к началу ветви ликвидуса. Более точным является уравнение, использующее активность компонента  $A$ :

$$\ln a_A = \frac{\Delta_m H_A}{R} \left( \frac{1}{T_{крA}} - \frac{1}{T} \right)$$

которое можно использовать, если есть данные об активности компонента  $A$  при различных концентрациях его в расплаве. В настоящее время предложен ряд других уравнений, учитывающих зависимость теплоты плавления от давления и температуры, а также те или иные отклонения систем от идеальности.

Уравнение Шредера-Ле Шателье может быть использовано как для простых эвтектических систем, так и для систем с ограниченной растворимостью жидких фаз и для систем с образованием устойчивых химических соединений.

### Компоненты образуют стехиометрические соединения

Химические соединения, которые в ряде случаев образуются при взаимодействии компонентов  $A$  и  $B$  системы, могут иметь различную термическую стабильность, от которой напрямую зависят характер и вид фазовой диаграммы.

Химические соединения могут быть *устойчивы* и в жидком и в твердом состоянии. В этом случае при плавлении соединения образуется жидкость того же состава. Точка плавления такого химического соединения называется **конгруэнтной**.

Если химическое соединение *термически нестабильно*, то его нельзя нагреть до точки кипения, поскольку при гораздо более низкой температуре начинается разложение соединения. Такие вещества называют плавящимися **инконгруэнтно**.

### Химическое соединение плавится без разложения (конгруэнтно)

Устойчивое химическое соединение (ХС) имеет определенную температуру плавления. В системах, компоненты которых неразстворимы в твердом состоянии (*эвтектических системах*) на линии ликвидуса наблюдается максимум в точке, соответствующей составу соединения.

Если соединение не диссоциирует ни в жидком, ни в твердом состоянии, то максимум имеет *острую форму*, если соединение устойчиво в твердом виде, но частично диссоциирует в расплаве, то максимум выглядит *более плоским и сглаженным*.

Фазовую диаграмму системы с образованием устойчивого химического соединения можно рассматривать как комбинацию двух диаграмм с простой эвтектикой. Так систему на рис. 4.10 можно мысленно разделить на две части: фазовая диаграмма ХС-А (слева) и фазовая диаграмма Б-ХС (справа).

В каждой части есть своя линия ликвидуса, к которой можно применить *уравнение Шредера*. Выше линии ликвидуса любой состав находится в расплавленном (жидком) виде.



В каждой части есть своя точка эвтектики ( $E_1$  и  $E_2$ ) и эвтектическая горизонталь. Ниже эвтектической линии в левой части (ХС–А) в качестве твердой фазы присутствует смесь кристаллов компонента А и кристаллов химического соединения. В правой части (Б–ХС) – смесь кристаллов компонента Б и кристаллов химического соединения.

В треугольных областях между линией ликвидуса и эвтектической горизонталью в равновесии находятся расплав и кристаллы, состав которых указан на диаграмме (рис. 4.9).

При исследовании такой системы можно получить серию кривых охлаждения с эвтектическими остановками разной продолжительности, что позволяет для каждой части диаграммы построить свой треугольник Таммана (рис. 4.10).

Пример реальной системы такого рода приведен на рис. 4.11.

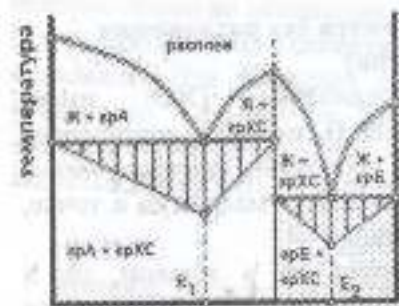


Рисунок 4.10 – Система с образованием устойчивого химического соединения (приведены треугольники Таммана)

#### Химическое соединение плавится с разложением (неконгруэнтно)

Если химическое соединение при нагревании разлагается до достижения температуры плавления, то такие диаграммы называют диаграммами со скрытым максимумом.

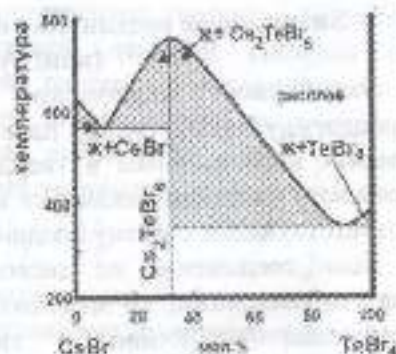


Рисунок 4.11 – Система  $\text{TeBr}_4$ – $\text{CsBr}$  с образованием устойчивого химического соединения  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$

На рис. 4.12 этот скрытый максимум (предполагаемая температура плавления, которую имело бы химическое соединение, если бы оно было устойчивым) показан пунктиром.

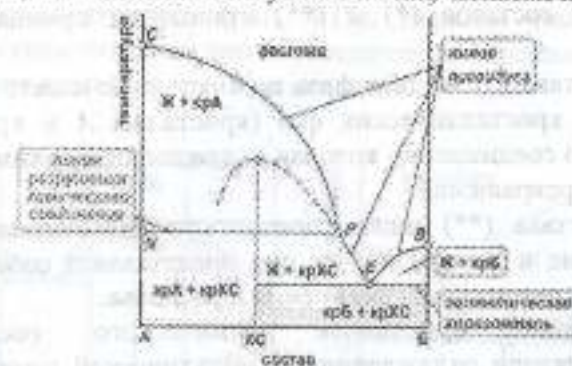


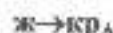
Рисунок 4.12. Фазовая диаграмма системы с образованием химического соединения, плавящегося с разложением

Горизонтальная линия  $NP$  соответствует температуре, при которой химическое соединение разлагается. Она носит название линии разрушения химического соединения.

Линия ликвидуса  $CPЕВ$  состоит из трех фрагментов.

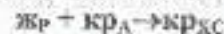
Рассмотрим фазовую диаграмму и соответствующие кривые охлаждения подробнее (рис. 4.13).

1. Кристаллизация составов (\*) и (\*\*) начинается с образования кристаллов компонента А. Этот процесс можно записать как



При этом состав расплава меняется по линии ликвидуса (от исходного состава до состава, соответствующего точке  $P$ ).

2. На линии  $NP$  становится устойчивым химическое соединение. В этот момент на кривых охлаждения наблюдается горизонтальная площадка, соответствующая перитектической реакции. Процесс можно записать как



т.е. расплав состава  $P$  и образовавшиеся на первом этапе кристаллы вещества А превращаются в кристаллы химического соединения. В этом превращении участвует часть кристаллов



*A* в случае системы (\*) или полностью все кристаллы *A* в случае системы (\*\*).

3. При дальнейшем понижении температуры ход кривых охлаждения составов (\*) и (\*\*) становится принципиально различным.

Для состава (\*) жидкая фаза полностью исчезает, остается смесь двух кристаллических фаз (кристаллы *A* и кристаллы химического соединения), которая охлаждается без химических и фазовых превращений.

Для состава (\*\*) ниже горизонтали *NP* система также *двухфазна*, но в данном случае она представляет собой смесь кристаллов химического соединения и расплава.

Образование кристаллов химического соединения продолжается при охлаждении до эвтектической горизонтали, при этом расплав постепенно меняет состав от перитектического (точки *P*) до эвтектического (точки *e*).

На эвтектической горизонтали процесс идет по схеме



из расплава выпадает эвтектическая смесь кристаллов компонента *B* и кристаллов химического соединения.

Ниже точки *e* система состоит из кристаллов химического соединения (*первичных* и *эвтектических*) и кристаллов компонента *B*.

4. Для составов, лежащих правее точки *P*, например, для состава (\*\*\*) кривые охлаждения выглядят так же, как и в системе с простой эвтектикой.

Пример системы с образованием химических соединений – система германий-стронций (рис. 4.14).

В системе обнаружено три химических соединения: соединение *GeSr* плавится без разложения (*конгруэнтно*) при температуре 1165°C, два других соединения – *Ge<sub>2</sub>Sr* и *GeSr<sub>2</sub>* плавятся с разложением. В системе две эвтектические точки: при содержании стронция 19,3 % атом. и 96,4 % атом.

### СОЕДИНЕНИЕ РАЗЛАГАЕТСЯ В ТВЕРДОМ ВИДЕ

Существуют системы, в которых химическое соединение разлагается в твердом виде, то есть при температуре ниже температуры эвтектики (рис. 4.15). Верхняя температурная граница существования такого соединения – горизонталь *MN* разрушения химического соединения.

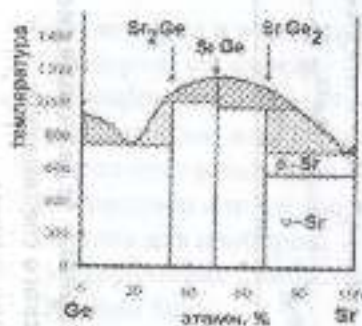


Рисунок 4.14 – Фазовая диаграмма системы стронций–германий

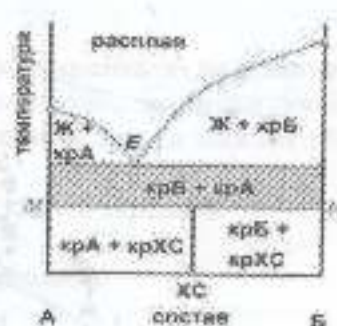


Рисунок 4.15 – Система с химическим соединением, разлагающимся в твердом виде



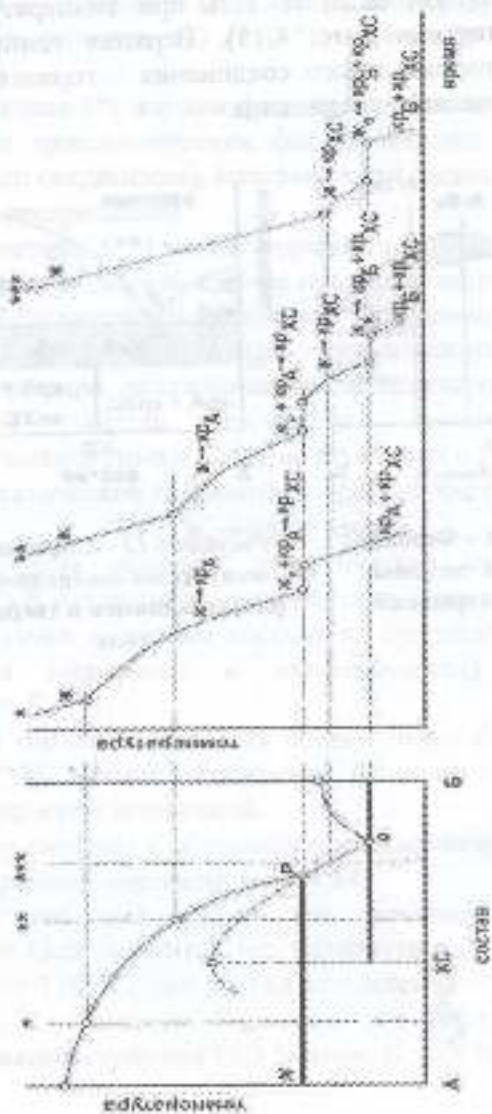


Рисунок 4.13 – Фазовая диаграмма и кривые охлаждения системы с образованием химического соединения, плавящегося с разложением

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Задача работы:** построение диаграммы шивкости бинарной системы. Для этого следует получить кривые охлаждения двух чистых веществ и нескольких сплавов заданного состава.

### Оборудование и реактивы

1. Пробирки со смесью дифениламина и нафталина (*или фенола и нафталина*) различного состава, закрытые пробками. В отверстия пробок вставляются термометры со шкалой 150-200 °С и проволочные мешалки.
2. Секундомер или часы с секундной стрелкой.
3. Штатив для пробирок.
4. Электрическая плитка (*спиртовка*).
5. Водяная баня.
6. Контейнеры и холодная вода

### Методика выполнения работы

Построение диаграммы шивкости двухкомпонентной системы *легкоплавких веществ*.

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

Охлаждение смесей нужно проводить до температуры 25-26 °С. Для чистых веществ наблюдения за температурой прекратить после температурной остановки. Для смесей наблюдение прекратить вслед за отвердением затектики.

Результаты измерения температуры записать в табл. 1.



**Результаты эксперимента**

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

На основании данных табл. 1 построить на миллиметровой бумаге кривые охлаждения в координатах *температура-время*. По кривым охлаждения определить *температуру начала кристаллизации* и температуру кристаллизации эвтектики (конец кристаллизации). Эти результаты вместе с данными о составе записать в табл. 2.

Таблица 2.

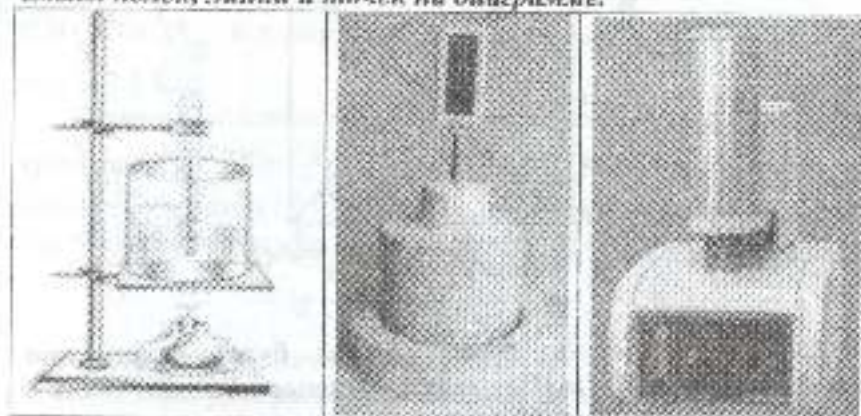
*Зависимость температуры кристаллизации от состава смеси*

№ смеси или пробирки	Состав смеси, % (масс.)		Температура начала кристаллизации, °С	Температура кристаллизации эвтектики, °С
	A	B		
1	100	0		
2	90	10		
3	...	...		
4				
5				
6				
7				

На основании данных табл. 2 построить диаграмму плавкости системы дифениламин-нафталин (или фенол-нафталин) в координатах *температура-состав* смеси.

Точки, соответствующие температурам начала кристаллизации, аппроксимировать с помощью плавных *кривых ликвидуса*. Через точки температур конца кристаллизации провести *линию солидуса*. Проанализировать полученную

диаграмму плавкости. *Определить тип диаграммы, состав эвтектики и температуру кристаллизации эвтектики, смысл полей, линий и точек на диаграмме.*



Термический анализ легкоплавких двухкомпонентных систем

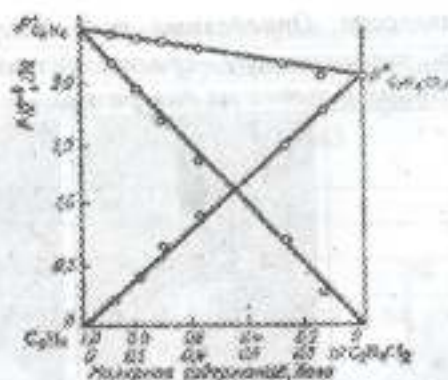
### ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

#### РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ПОСТРОЕНИЮ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ

**Задача 1.** При 313 К давления паров дихлорэтала и бензола равны  $2,066 \times 10^4$  и  $2,433 \times 10^4$  Па соответственно. Какие можно сделать выводы на основании следующих экспериментальных парциальных давлений дихлорэтана и бензола при нескольких значениях концентраций:

$X_{с,а}$	0,130	0,257	0,560	0,695	0,972	0,875
$P_{с,а,Cl_2} \cdot 10^4, \text{ Па}$	1,791	1,507	0,9330	664	0,429	0,247
$P_{с,а} \cdot 10^4, \text{ Па}$	0,292	0,648	1,347	1,663	1,933	2,140





Определите состав смеси, которая будет кипеть при давлении  $2,267 \cdot 10^4$  Па. Под каким давлением закипит смесь с молярным содержанием 40% бензола?

**Решение.** Построим диаграмму зависимости давления от состава системы при постоянной температуре 313 К (рис.). На ось абсцисс отложим молярное содержание дихлорэтана в долях. На осях ординат отложим давления паров чистого дихлорэтана  $P_{C_2H_4Cl_2}^0$  и чистого бензола  $P_{C_6H_6}^0$ . Затем соединим прямой точки  $P_{C_6H_6}^0$  и  $P_{C_2H_4Cl_2}^0$  и проведем прямые линии, соединяющие начала координат с точками  $P_{C_2H_4Cl_2}^0$  и  $P_{C_6H_6}^0$ . Таким образом получили зависимости парциальных давлений от состава смеси. Эти линии показывают зависимость общего давления и парциальных давлений насыщенного пара над бинарной системой от состава при условии подчинения раствора закону Рауля. Нанесем на этот график точки, соответствующие экспериментальным значениям парциальных давлений компонентов, и суммы парциальных давлений. Из графика видно, что в пределах ошибок опыта раствор можно считать подчиняющимся закону Рауля, или совершенный раствор. По графику находим, что при давлении  $P = 2,267 \cdot 10^4$  Па кипеть будет раствор с молярным содержанием 62% дихлорэтана, а раствор с молярным содержанием 40% бензола закипит при давлении  $2,200 \cdot 10^4$  Па.

**Задача 2.** Определите активность и коэффициент активности сероуглерода и шетона в растворе  $CS_2 - C_2H_5COCH_3$  в котором молярная доля  $C_2H_5COCH_3$  80% при 317,5 К.

**Решение.** Активность обоих компонентов определим по уравнению  $x_A^a = \frac{P_A^a}{P} a_A$ ;  $x_B^a = \frac{P_B^a}{P} a_B$ . Общее давление постоянно и равно  $1,0133 \cdot 10^5$  Па. Давления насыщенного пара над чистыми веществами определяем по уравнению:

$$\lg \frac{P_2^0}{P_1^0} = \frac{\Delta H_{исп}}{2,3026R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

По известным значениям давлений насыщенного пара при двух температурах рассчитаем теплоту испарения

$$\frac{\Delta H_{исп}}{2,3026R} = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{P_2^0}{P_1^0}$$

Давления насыщенного пара находим по справочнику [М.]. Определяем давление насыщенного пара чистого вещества при третьей температуре;

$$\lg P_3^0 - \lg P_1^0 = \frac{\Delta H_{исп}}{2,3026R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) = \lg P_1^0 \frac{T_2 (T_3 - T_1)}{T_3 (T_2 - T_1)} \lg \frac{P_2^0}{P_1^0}$$

Полученные значения сводим в таблицу;

Вещество	$P_1^0$ $\cdot 10^{-5}$ Па	$T_1, K$	$P_2^0$ $\cdot 10^{-5}$ Па	$T_2, K$	$T_3, K$	$P_3^0$ $\cdot 10^{-5}$ Па
$C_2H_5COCH_3$	0,5333	312,5	1,0132	319,5	317,5	0,6406
$CS_2$	0,5333	301,0	1,0132	319,5	317,5	0,9425

Состав пара определяем по диаграмме кипения:

$$X_{CS_2} = 0,38; \quad X_{C_2H_5COCH_3} = 0,62;$$

$$a_{CS_2} = 0,38 \cdot 1,0132 \cdot 10^{-5} / (0,62 \cdot 0,9425 \cdot 10^{-5}) = 0,409;$$

$$\gamma_{CS_2} = 0,409 / 0,200 = 2,045;$$



$$a_{C_6H_6} = 0,62 \cdot 1,0132 \cdot 10^5 / (0,6406 \cdot 10^5) = 0,981;$$

$$y_{C_6H_6} = 0,981 / 0,800 = 1,226.$$

#### Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите общее давление паров над системой, содержащей 0,078 кг бензола и 0,076 кг сероуглерода, при каждой из температур, если раствор считать совершенными:

$T, K$	293	313	353
$P_{\text{общ}}^0 \cdot 10^4, \text{Па}$	1,020	2,466	10,066
$P_{\text{CS}_2}^0 \cdot 10^4, \text{Па}$	3,960	8,226	27,064

Экспериментально определенные общие давления при этих температурах соответственно равны  $2,746 \cdot 10^4$ ;  $5,760 \cdot 10^4$  и  $19,655 \cdot 10^4$  Па. Вычислите отклонения давления от давления над идеальным раствором для каждой температуры. Когда поведение раствора ближе к идеальному – при более высокой или при более низкой температуре?

Постройте график зависимости содержания бензола в паре от содержания бензола в жидкой фазе. Определите содержание бензола в паре, если в жидкой фазе его молярная доля 40%. Бензол и толуол образуют растворы, близкие по свойствам к идеальным. При 293 К давления паров бензола и толуола соответственно равны  $1,020 \cdot 10^4$  и  $0,327 \cdot 10^4$  Па.

2. Постройте график зависимости содержания бензола в паре от содержания бензола в жидкой фазе. Определите содержание бензола в паре, если в жидкой фазе его молярная доля 40%. Бензол и толуол образуют растворы, близкие по свойствам к идеальным. При 293 К давления паров бензола и толуола соответственно равны  $1,020 \cdot 10^4$  и  $0,327 \cdot 10^4$  Па.

#### МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

На основании общего давления и состава пара, находящегося в равновесии с кипящей жидкостью, определите активность и коэффициент активности в жидкой фазе

компонента А при заданном составе жидкой фазы и заданной температуре. Рассчитывайте по уравнению Клайперона-Клаузиуса на основании справочных данных давление насыщенного пара  $P_A^0$  над компонентом А. Определите изменение химического потенциала при образовании раствора при заданной концентрации и температуре.

№ варианта	Система	$P^0 \cdot 10^4$ Па	Молярная масса, А %	$T, K$
1	HNO <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> O	10,133	53,0	385,0
2	HNO <sub>3</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	10,079	60,0	378,0
3	HF—H <sub>2</sub> O	10,133	61,7	352,0
4	H <sub>2</sub> O—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	10,133	8,0	395,0
5	H <sub>2</sub> O—C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	10,133	25,7	370,9
6	H <sub>2</sub> O—C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	10,133	17,2	369,0
7	H <sub>2</sub> O—C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	10,246	18,9	367,8
8	CS <sub>2</sub> —C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	10,133	13,4	319,6
9	CH <sub>3</sub> OH—CCl <sub>4</sub>	10,133	3,0	335,0
10	CH <sub>3</sub> OH—C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	9,670	5,9	330,7
11	CH <sub>3</sub> OH—C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10,133	90,2	332,9
12	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10,000	4,0	348,2
13	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O—CH <sub>3</sub> OH	10,133	17,6	333,1
14	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O—CHCl <sub>3</sub>	9,760	77,0	331,2
15	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O—CHCl <sub>3</sub>	10,000	18,6	336,0
16	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O—H <sub>2</sub> O	10,133	4,0	363,5
17	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0,668	28,2	324,1
18	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	2,200	16,1	351,2
19	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	10,133	21,9	394,2
20	CCl <sub>4</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	10,100	6,3	335,4
21	CCl <sub>4</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	9,930	7,0	345,4
22	CCl <sub>4</sub> —C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	9,140	28,0	345,2
23	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	10,133	11,4	376,6
24	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> OH	10,133	2,8	333,5
25	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> OH	10,133	4,8	334,8



## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое фаза?
2. Понятие гетерогенного равновесия.
3. Что означает количество степеней свободы?
4. Что называется компонентом?
5. Опишите общий баланс равновесия в инертных системах.
6. Сформулируйте правило фаз Гиббса.
7. Что означает каждая величина, входящая в правило фаз Гиббса?
8. Какие термодинамические параметры могут быть обнаружены с использованием уравнения Клаузиуса-Клапейрона?
9. Объясните применение фазового принципа на диаграмме состояния воды.
10. Чем отличаются кривые охлаждения смесей от кривых охлаждения чистых веществ и чем вызваны эти отличия?
11. Что такое эвтектический раствор, линия ликвидуса и линия солидуса?
12. Как определить температуру испарения жидкости?
13. Что можно определить по диаграмме состояния системы?
14. В чем заключается простота и доступность термического анализа?

## Лабораторная работа №5

### ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ КРИОСКОПИИ

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

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

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

#### Цель работы:

1. Экспериментально измерить температуру замерзания раствора и чистого растворителя.
2. Рассчитать молекулярную массу растворенного вещества по понижению температуры замерзания раствора (методом «Раста»).

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

##### РАВНОВЕСИЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Рассмотренные закономерности фазовых переходов в двухкомпонентных системах позволяют обосновать ряд свойств разбавленных растворов *нелетучих веществ*. Это группа свойств, которые называют *коллигативными*.



**Коллигативными** (или коллективными от *collig* - коллеги) называют те свойства растворов, которые не зависят от химической природы растворенного вещества.

Эти свойства определяются природой растворителя и концентрацией раствора.

Если говорить точнее, *коллигативные свойства растворов зависят от мольной доли растворенного вещества или, конкретно, от числа частиц растворенного вещества в растворе.*

К коллигативным свойствам относят:

1. **понижение давления пара над раствором** (это относится как к давлению насыщенных паров растворителя над раствором, так и к общему давлению);

2. **повышение температуры кипения раствора по сравнению с растворителем;**

3. **понижение температуры начала кристаллизации раствора;**

4. **осмос.**

Первое свойство можно назвать ключевым; три остальных вытекают из него как следствия.

Важно отметить сразу же, что понятие «коллигативные свойства» относится:

- к идеальным либо очень разбавленным растворам;
- к растворам нелетучих веществ - обычно имеют в виду растворы твердого (нелетучего) вещества в жидком (летучем) растворителе;
- к системам, компоненты которых образуют истинные жидкие растворы в рассматриваемом диапазоне концентраций (нет расслоения жидкостей);
- к растворам неэлектролитов. В случае, если растворенное вещество - электролит, необходимо учитывать степень диссоциации и вводить в формулы определяющие поправки.
- пункт 3, касающийся температуры кристаллизации, относится к системам, имеющим фазовые диаграммы кристаллы-раствор эвтектического типа;

## ПОНИЖЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА РАСТВОРИТЕЛЯ НАД РАСТВОРОМ

Ранее нами было показано, что для идеальных растворов веществ *A* и *B* выполняется закон Рауля: *парциальное равновесное давление насыщенного пара компонента прямо пропорционально его мольной доле в смеси:*  $P_B = N_B^* P_B^0$

где

$P_B$  - парциальное давления компонента *B* насыщенного пара над раствором данной концентрации;

$P_B^0$  - давление насыщенных паров чистого вещества *B* при данной температуре;

$N_B^*$  - мольная доля компонента *B* в жидкой фазе.

Таким образом, давление пара компонента *B* идеального раствора не зависит от природы второго компонента *A*, оно зависит лишь от концентрации раствора и свойств вещества *B* (конкретно - от величины равновесного давления насыщенного пара над чистой жидкостью).

То есть в идеальном растворе парциальное давление компонента является коллигативной характеристикой раствора.

Если реальный раствор имеет достаточно низкую концентрацию, то его свойства близки к свойствам идеального раствора. Следовательно, в реальном разбавленном растворе парциальное давление растворителя (напомним, *растворителем* обычно называют то вещество, которое находится в избытке, либо вещество, не меняющее своего агрегатного состояния при образовании раствора) также можно считать коллигативным свойством.

Пусть в некоторой системе компонент *B* является растворителем, а компонент *A* - нелетучим растворенным веществом.

Термин «нелетучее» означает, что равновесное давление насыщенного пара над чистым веществом *A* во много раз меньше, чем давление насыщенного пара над чистым растворителем *B* при той же температуре. Чем больше различие в равновесных давлениях компонентов, тем ближе линии



парциального давления растворителя  $P_B$  и общего давления (рис. 5.1).

В пределе, поскольку одно из веществ ( $A$ ) *нелетучее*, можно считать, что пар содержит только один чистый растворитель  $B$ . При этом общее равновесное давление насыщенного пара над раствором пропорционально концентрации растворителя и не зависит от природы растворенного вещества

$$P_{\text{общ}} = P_B = N_B^0 P_B^0 \quad (5.1)$$

Таким образом, в разбавленных растворах нелетучих веществ общее равновесное давление насыщенного пара — это коллигативное свойство раствора.

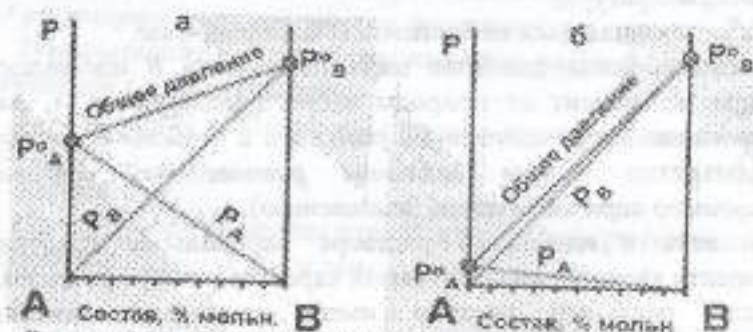


Рисунок 5.1 — Давления равновесных насыщенных паров в двухкомпонентных идеальных системах (в соответствии с законом Рауля):

а — система с летучим веществом  $A$ ;  
б — вещество  $A$  обладает малой летучестью

### Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора

Рассмотрим систему, содержащую два вещества  $A$  и  $B$ , причем выберем компоненты системы так, чтобы выполнялись условия, перечисленные выше:  $A$  — нелетучее вещество, способное растворяться в жидком растворителе  $B$ , но не образующее с  $B$  твердых растворов. В жидкости компоненты не диссоциируют и не образуют ассоциатов.

Оценим, как изменится зависимость при растворении в растворителе  $B$  небольших количеств нелетучего вещества  $A$ .

Поскольку система двухкомпонентна, то вместо функции Гиббса следует использовать химический потенциал. На рис. 5.2 зависимость химического потенциала чистого  $B$  от температуры — это совокупность линий 1–2 (твердое  $B$ ), 3–4 (жидкое вещество  $B$ ), (5–6) вещество  $B$  в газообразном состоянии.

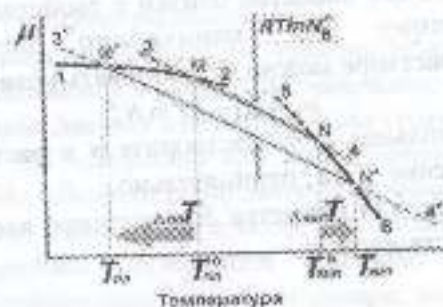


Рисунок 5.2 — Изменение зависимости химического потенциала растворителя от температуры при растворении в нем нелетучего вещества (при  $P = \text{const}$ )

Итак, что же изменится, если растворитель  $A$  содержит некоторую примесь нелетучего вещества  $A$ ?

1. Участок 1–2 диаграммы не изменится, поскольку в рассматриваемой системе по условию невозможно образование твердых растворов. То есть кристаллы вещества  $B$  не имеют примесей вещества  $A$  и химический потенциал вещества  $B$  в твердой фазе равен потенциалу чистого вещества  $\mu_B^{0,T}$ :

$$\mu_B^{T,r} = \mu_B^{0,T,r} \quad (5.2)$$

2. Если  $A$  — нелетучее, это можно с достаточной точностью считать, что при кипении такой системы пар содержит только один чистый растворитель  $B$ . Поэтому участок 5–6 также не претерпевает изменений. Химический потенциал вещества  $B$  в газовой фазе равен потенциалу чистого газообразного вещества  $\mu_B^{0,g}$ :

$$\mu_B^{g,r} = \mu_B^{0,g,r} \quad (5.3)$$



3. Участок 3-4 изменится, поскольку в жидкой фазе вещества  $A$  и  $B$  взаимно растворимы. Обозначим мольную долю растворенного вещества в жидком растворе через  $N_2^*$ , тогда мольная доля растворителя  $N_1^*$  равна

$$N_1^* = 1 - N_2^*$$

Если раствор  $A$  в  $B$  имеет достаточно низкую концентрацию, то его свойства близки к свойствам идеального раствора. Поэтому для химического потенциала  $\mu_2$  растворителя в растворе можно использовать уравнение

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln N_2^*$$

Поскольку мольная доля растворителя в растворе меньше единицы, значение  $\ln N_2^*$  отрицательно, и, следовательно, химический потенциал вещества  $B$  в растворе всегда меньше, чем у чистого растворителя:

$$\mu_2 < \mu_2^0$$

Таким образом, если в жидкий растворитель  $B$  добавить нелетучее растворенное вещество  $A$ , вся линия 3-4 сместится вниз. Обозначим новое положение линии через 3\*-4\* (рис. 5.2).

Расстояние, на которое сместится линия, определяется мольной долей  $N_2$  растворителя в растворе. Чем выше концентрация растворенного вещества  $A$ , тем ниже будет расположена линия 3\*-4\*.

Линия 3\*-4\* пересекается с линиями 1-2 и 5-6 в точках  $M^*$  и  $N^*$ . Из рис. 5.2 хорошо видно, что точки пересечения сместятся относительно исходных точек  $M$  и  $N$ .

Точка  $M^*$  будет расположена левее, чем  $M$ ; точка  $N^*$  — справа от  $N$ . Таким образом, температура плавления раствора  $T_{пл}$  станет ниже, чем температура плавления чистого растворителя  $T_{пл}^0$ , а температура кипения раствора  $T_{кип}$ , напротив, окажется выше, чем у чистого растворителя  $T_{кип}^0$ :

$$\begin{aligned} T_{пл} < T_{пл}^0 \\ \Delta_{пл} T = T_{пл} - T_{пл}^0 < 0 \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} T_{кип} > T_{кип}^0 \\ \Delta_{кип} T = T_{кип} - T_{кип}^0 > 0 \end{aligned} \quad (5.5)$$

Очевидно, что и повышение температуры кипения, и понижение температуры плавления (кристаллизации) раствора напрямую зависят от  $N_2^*$ .

Таким образом, в разбавленных растворах нелетучих веществ понижение температуры замерзания (кристаллизации) и повышение температуры кипения — это коллигативные свойства раствора.

С понижением температуры кристаллизации растворов мы часто сталкиваемся в быту. Так, например, общеизвестно, что морская вода для вод океана (средняя соленость которой составляет 35 ‰) замерзает при температуре минус 2°C и ниже. Домашние консервы содержат различные растворенные вещества (сахар, соль, уксус и т.д.), и потому температура замерзания компота составляет примерно минус 5°C, а варенье, содержащее гораздо больше сахара, можно оставить на балконе на всю зиму, оно не замерзает до минус 30°C.

В технике понижение температуры используется для приготовления **антифризов**.

Температура начала кристаллизации раствора может быть рассчитана по уравнению Шредера—Ле Шателье:

$$\left( \frac{\partial \ln N_2^*}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{пл} H}{RT^2}$$

Напомним, что уравнение справедливо для идеальных эвтектических систем; для реальных систем оно будет выполняться только в ограниченной области концентраций.

В уравнении делит переменные и интегрируем в пределах от

$N_2^* = 1$  до некоторой  $N_2^*$  и от температуры кристаллизации чистого растворителя  $T_{кр,ч}$  до температуры кристаллизации раствора  $T_{кр}$ , концентрация растворителя в котором равна  $N_2^*$ :

$$\int_1^{N_2^*} d \ln N_2^* = \int_{T_{кр,ч}}^{T_{кр}} \frac{\Delta_{пл} H}{RT^2} dT$$

При интегрировании уравнения и использовании его в расчетах делают ряд приближений.



1. Считают теплоту плавления растворителя независимой от температуры:

$$\ln N_B^x = -\frac{\Delta_m H}{R} \left( \frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_{m,s}} \right)$$

$$\ln N_A^x = \frac{\Delta_m H}{R} \frac{T_m - T_{m,s}}{T_p T_{m,s}} = \frac{\Delta_m H}{R} \frac{\Delta_m T}{T_p T_{m,s}} \quad (5.6)$$

2. Считают пренебрежимо малой разность температур кристаллизации раствора и растворителя, заменяя произведение температур кристаллизации чистого растворителя и температуры начала кристаллизации раствора в уравнении (5.6) на квадрат температуры кристаллизации чистого растворителя:  $T_m T_{m,s} = T_{m,s}^2$

$$\ln N_A^x = \frac{\Delta_m H}{R} \frac{\Delta_m T}{T_{m,s}^2} \quad (5.7)$$

3. Поскольку уравнение используют для систем с малым содержанием растворенного вещества А, считают число молей А пренебрежимо малым по сравнению с числом молей растворителя. Учитывая, что  $N_B^x = 1 - N_A^x$

$$\ln(1 - N_A^x) = \frac{\Delta_m H}{R} \frac{\Delta_m T}{T_{m,s}^2} \quad (5.8)$$

$N_A^x$  мало (поскольку раствор разбавленный), и потому можно разложить  $\ln(1 - N_A^x)$  в ряд:  $\ln(1 - N_A^x) = -N_A^x + \frac{(N_A^x)^2}{2} - \dots$

и ограничиться первым членом разложения, т.е. записать

$$\ln N_B^x \approx N_A^x$$

Тогда уравнение (5.8) превратится в

$$N_A^x = \frac{\Delta_m H}{R} \frac{\Delta_m T}{T_{m,s}^2}$$

или

$$\Delta_m T = \frac{RT_{m,s}^2 N_A^x}{\Delta_m H} \quad (5.9)$$

4. Молярная доля растворенного вещества А в растворе равна отношению числа молей растворенного вещества  $\nu_A$  к общему числу молей ( $\nu_B + \nu_A$ ). Поскольку раствор разбавленный, и  $\nu_A$

пренебрежимо мало по сравнению с  $\nu_B$ , приближенно считают число молей раствора равным числу молей растворителя:

$$N_A^x = \frac{\nu_A}{\nu_A + \nu_B} \approx \frac{\nu_A}{\nu_B} = \frac{\nu_A}{g_B} M_B$$

где  $M_B$  – молярная масса растворителя В, г/моль,  $g_B$  – масса растворителя В.

Тогда из (5.9) получим:

$$\Delta_m T = \frac{RT_{m,s}^2}{g_B \Delta_m H} \nu_A M_B \quad (5.10)$$

Перейдем от молярных долей к другой форме выражения концентрации раствора – моляльности  $m$ . Напомним, что *моляльность* – это количество моль растворенного вещества в 1000г растворителя. Если масса растворителя  $g_B = 1000$ г, то  $\nu_A = m$ .

$$\Delta_m T = \frac{RT_{m,s}^2}{1000 \Delta_m H} m M_B \quad (5.11)$$

Учтем также, что  $\frac{\Delta_m H}{M_B} = \Delta_m h_c$  – удельная теплота плавления растворителя В. С учетом сказанного уравнение (5.11) примет вид

$$\Delta_m T = \frac{RT_{m,s}^2}{1000 \Delta_m h_c} m \quad (5.12)$$

В правой части формулы (5.12) все величины кроме  $m$  являются константами, либо характеристиками растворителя. Их принято объединять в общую константу  $K$ , которую называют *криоскопической постоянной* (от греч. *κρυο* – холод и *σκοπέω* – смотрю). *Криоскопическая постоянная не зависит от природы растворенного вещества; это характеристика растворителя!*

$$K = \frac{RT_{m,s}^2}{1000 \Delta_m h_c} \quad (5.13)$$

Криоскопическая постоянная растворителя численно равна понижению температуры начала кристаллизации идеального раствора, содержащего один моль растворенного вещества в одном килограмме данного растворителя.



Если растворителем является вода, то (в идеальном случае) 1 моль любого вещества понижает температуру кипения килограмма воды на 1,8601 градуса и повышает температуру кипения на 0,53 градуса.

Таким образом, понижение температуры кристаллизации раствора равно произведению криоскопической постоянной на моляльность раствора:

$$\Delta_{\text{кр}}T = K_{\text{кр}}m \quad (5.14)$$

Приведенный выше вывод показывает, что уравнение (5.9) является приближенным, и будет выполняться тем точнее, чем ниже концентрация раствора и чем меньше для данной системы отклонения от идеальности.

Таблица - 5.1

Криоскопические постоянные для ряда растворителей

Растворитель	K	Растворитель	K
Вода	1,86	Камфара	4,00
Фенол	7,27	Тетрахлорид углерода	29,80
Диэтиловый эфир	1,73	Уксусная кислота	3,85
Бензол	5,11	Хлороформ	2,62
Нитробензол	5,87	Нафталин	6,90

Сходным образом выводится уравнение, связывающее изменение температуры кипения раствором с концентрацией этого раствора. При выводе этого уравнения и использовании его в расчетах делают ряд приближений, аналогичных тем, которые были предложены для определения температуры кристаллизации раствора.

1. Считают теплоту испарения растворителя  $\Delta_{\text{исп}}H$ , независимой от температуры.

2. Считают пренебрежимо малой разность температур кипения раствора и растворителя, заменяя произведение температуры кипения чистого растворителя  $T_{\text{кип}}$  и температуры начала кристаллизации раствора  $T_{\text{кр}}$  на квадрат температуры кристаллизации чистого растворителя

$$T_{\text{кип}}T_{\text{кип},\text{р}} = T_{\text{кип}}^2$$

3. Поскольку уравнение используют для систем с малым содержанием растворенного вещества  $\Delta$ , считают число молей  $\Delta n_{\Delta}$  пренебрежимо малым по сравнению с числом молей растворителя  $n_{\text{р}}$ . Используя эти приближения, приходят к уравнению (5.15), аналогичному уравнению (5.14):

$$\Delta_{\text{кр}}T = Em \quad (5.15)$$

где  $\Delta_{\text{кр}}T$  - понижение температуры кристаллизации раствора по сравнению с растворителем;

$E$  - *эбуллиоскопическая постоянная* (от лат. *ebullio* - вскипая), которая зависит от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества,  $m$  - моляльность раствора.

Эбуллиоскопическая постоянная зависит от природы растворителя:

$$E = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta_{\text{исп}}H_{\text{р}} \cdot 1000} \quad (5.16)$$

Свойство водных растворов - кипеть при повышенной температуре, можно использовать на практике

Таблица - 5.2

Эбуллиоскопические постоянные для ряда растворителей

Растворитель	E	Растворитель	E
Вода	0,53	Ацетон	1,48
Метиловый спирт	0,84	Тетрахлорид углерода	5,64
Этиловый спирт	1,20	Уксусная кислота	3,07
Бензол	2,40	Хлороформ	2,62
Нитробензол	3,69	Этиловый эфир	2,40

ОСМОС

*Осмозом* называют процесс самопроизвольного перехода растворителя в через полупроницаемую перегородку, которая разделяет два раствора с различной концентрацией растворенного вещества (рис. 5.3).



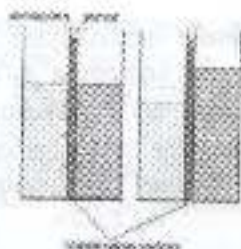


Рисунок 5.3 – Осмос

Полупроницаемая перегородка (*мембрана*) пропускает молекулы растворителя и не пропускает молекулы (ионы) растворенного вещества. Полупроницаемыми перегородками могут быть тонкие пленки растительного и животного происхождения, а также синтетические пленки из некоторых органических веществ (к примеру, являются оболочки животных и растительных клеток, яичная скорлупа, целлофан, пористые керамические и стеклянные перегородки).

**Причина осмоса** – различие химических потенциалов растворителя в двух фазах – растворителе растворе высокой концентрации. Химический потенциал в чистом растворителе  $\mu_0$  постоянен (при постоянной температуре и внешнем давлении). Химический потенциал растворителя в растворе зависит от концентрации раствора ( $\mu$  именно от мольной доли  $N_0$  растворителя в растворе):

$$\mu_0 = \mu_0^0 + RT \ln N_0$$

Поскольку  $N_0$  меньше единицы, то  $\mu_0$  всегда меньше, чем  $\mu_0^0$ , что и объясняет процесс перехода растворителя в раствор.

Первым явление осмоса наблюдал французский физик-экспериментатор Ж.А. Нолле в 1748 г. Он поместил бычий пузырь, наполненный вином, в воду. Вода проходила внутрь пузыря и создавала в нём такое давление, что пузырь раздувался и лопался.

Осмос играет важную роль во многих биологических процессах, в частности, в обмене питательными веществами и в регулировании водно-солевого обмена в организмах. Полупроницаемые мембраны живых клеток пропускают

молекулы воды и ряда веществ, но не позволяют проходить через них, например, больших белковых молекул.

Явление осмоса широко используют, в том числе и для выработки электричества: первая в мире электростанция, основанная на явлении осмоса, начала работу в Норвегии в 2009 г.

Процесс перехода растворителя через полупроницаемую мембрану и равновесное состояние, которое будет достигнуто в результате протекания этого процесса, характеризуется осмотическим давлением  $\pi$ . Оно равно избыточному внешнему давлению, которое следует приложить со стороны раствора, чтобы прекратить процесс осмоса.

В.Пфеффер, исследуя водные растворы тростникового сахара, первым провел измерения осмотического давления в 1877 г. Полученные им данные позволили Вант-Гоффу установить зависимость осмотического давления от концентрации растворенного вещества. Вант-Гофф предположил, что для осмотического давления в идеальном растворе  $\pi$  можно применить уравнение состояния идеального газа:

$$\pi V = nRT$$

откуда

$$\pi = cRT \quad (5.17)$$

где  $c$  – молярная концентрация раствора.

В уравнении (5.16) нет никаких величин, относящихся к характеристикам растворенного вещества. Таким образом, осмотическое давление тоже следует отнести к коллигативным характеристикам.

Уравнение (5.16) может быть применено только к разбавленным растворам, при повышении концентрации растворенного вещества наблюдаются отклонения от этого уравнения и следует использовать более точное соотношение (5.16):

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_0} \ln N_0 \quad (5.18)$$

где  $\bar{V}_0$  – парциальный мольный объем растворителя,  $N_0$  – мольная доля растворителя в растворе.



Для измерения осмотического давления используют специальные приборы — *осмометры* (рис. 5.4). При равновесии внешнее давление уравновешивает осмотическое давление, поэтому осмотическое давление  $\pi$  численно равно давлению столба раствора в осмометре.

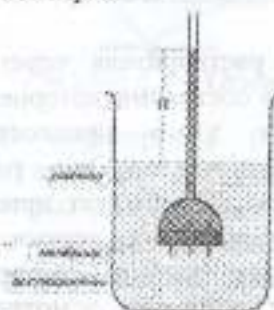


Рисунок 5.4 — Осмометр

Величина осмотического давления может быть довольно значительной. Так, раствор сахара с концентрацией 4 % при 25°C имеет осмотическое давление около 0,3 МПа, а при концентрации 50 % — около 10 МПа; морская вода создает осмотическое давление около 0,27 МПа.

Осмотическое давление в крови человека составляет в норме 0,76–0,81 МПа. При употреблении в пищу избытка соли человеку необходимо восстановить нормальное осмотическое давление, о чем ему сигнализирует чувство жажды. Раствор соли, имеющий такое же осмотическое давление, как плазма крови, называют **изотоническим** (для человека таким является раствор 0,9% NaCl).

Если приложить к раствору внешнее давление, большее осмотического, то будет наблюдаться **обратный осмос** — переход молекул растворителя из концентрированного раствора в разбавленный раствор (или чистый растворитель). Процессы обратного осмоса используются с 70-х годов для очистки воды.

#### КРИОСКОПИЯ, ЭБУЛЛИОСКОПИЯ, ОСМОМЕТРИЯ

Поскольку величина любого коллигативного эффекта зависит от числа молей растворенного вещества (то есть от

количества частиц растворенного вещества в растворе), то можно использовать эти свойства для определения молекулярной массы растворенных веществ.

Определение молекулярной массы по температуре замерзания называют **криоскопией**, по температуре кипения — **эбуллиоскопией**, по величине осмотического давления — **осмометрией**.

Легче и точнее всего можно определить понижение температуры начала кристаллизации. Из соотношения (5.14), зная величину криоскопической постоянной растворителя, несложно вывести величину молекулярной массы растворенного вещества  $M_A$ .

Рассмотрим раствор, для приготовления которого взято  $g_B$  граммов растворителя  $B$  и  $g_A$  граммов инертного растворенного вещества  $A$ . Молярность такого раствора определяется

$$m = \frac{g_A \cdot 1000}{g_B M_A}$$

Следовательно, уравнение (5.14) можно записать

$$\Delta_{\sigma} T = K \frac{g_A \cdot 1000}{g_B M_A}$$

откуда

$$M_A = K \frac{g_A \cdot 1000}{g_B \Delta_{\sigma} T} \quad (5.19)$$

**Эбуллиоскопический метод** используется реже, чем криоскопический, так как менее точен из-за возможного перегрева жидкости при кипении и из-за меньшей величины  $E$  по сравнению с  $K$  (соответственно, для одного и того же раствора  $\Delta_{\sigma} T < \Delta_{\sigma} T$ ).

Осмометрия особенно широко используется для определения молекулярных масс растворимых полимеров, поскольку этот метод чувствителен даже при очень низкой молярности растворов.



### КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ИЗОТОПИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Если растворенное нелетучее вещество является электролитом, то все рассматриваемые свойства раствора (коллигативные) проявляются сильнее, чем в растворе неэлектролита той же молярности. Это связано с увеличением числа частиц растворенного вещества в растворе вследствие диссоциации молекул.

Для растворов электролитов значения  $\pi$ ,  $\Delta_{\text{пл}}T$  и  $\Delta_{\text{т}}T$  определяются суммарной концентрацией всех частиц в растворе — ионов и недиссоциированных молекул. Для характеристики отклонения коллигативных свойств электролитов от свойств неэлектролитов той же концентрации Вант-Гоффом был введен **изотонический коэффициент** —  $i$ . Это безразмерная величина, численно равная отношению значения любого коллигативного свойства раствора электролита к значению того же коллигативного свойства неэлектролита (при равной молярности растворов и постоянстве прочих параметров системы).

$$i = \frac{\Delta_{\text{пл}}T_{\text{эл}}}{\Delta_{\text{пл}}T_{\text{н.эл}}} = \frac{\Delta_{\text{т}}T_{\text{эл}}}{\Delta_{\text{т}}T_{\text{н.эл}}} = \frac{\pi_{\text{эл}}}{\pi_{\text{н.эл}}}$$

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации  $\alpha$  электролита в соответствии с соотношением (5.15).

$$i = 1 + \alpha(v - 1) \quad (5.20)$$

где  $i$  — изотонический коэффициент Вант-Гоффа, который показывает, во сколько раз увеличилось число частиц в растворе вследствие диссоциации;

$v$  — число ионов, образующихся при диссоциации из одной молекулы вещества.

В идеале для сильных электролитов (диссоциирующих полностью) изотонический коэффициент равен числу ионов, на которые распадается молекула (для раствора  $\text{NaCl}$   $i = 2$ , для  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $i = 3$ ). В действительности изотонический коэффициент сильного электролита меньше, чем определяемый по формуле (5.17) вследствие сильных взаимодействий между самими

ионами, а также между ионами и молекулами растворителя. Так, для 0,05 М раствора  $\text{NaCl}$   $i = 1,9$ .

Если в растворе есть *ассоциативные взаимодействия*, то изотонический коэффициент может иметь значения, меньшие единицы. Такое явление наблюдается, к примеру, в бекзальном растворе уксусной кислоты.

По понижению температуры замерзания можно судить о степени диссоциации растворенного слабого электролита, если эта величина не слишком мала (не менее 0,1).

Измерив  $\Delta T_{\text{зам}}$  и зная молярную концентрацию растворенного вещества, можно вычислить коэффициент Вант-Гоффа:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K_f m}$$

а затем и степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}$$

В заключение подчеркнем еще раз: такие явления, как понижение давления пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, а также осмос наблюдаются в различных растворах. Однако лишь при соблюдении ряда условий, перечисленных в начале данного раздела, они могут считаться коллигативными, то есть не зависящими от природы растворенного вещества.

Например, при добавлении спирта к воде температура кристаллизации раствора понижается. Однако, (поскольку спирт — летучее вещество) снижается (а не возрастает) температура кипения раствора. Анализируя фазовые диаграммы металлов, имеющих неограниченную взаимную растворимость, можно увидеть, например, повышение (а не понижение) температуры кристаллизации серебра при добавлении в него золота.

Все свойства, которые относят к коллигативным, присущи не только истинным растворам, но также коллоидным системам.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Описание лабораторной установки:

Криоскопические исследования проводят на лабораторной установке (рис.1), которая состоит из колбы кендала 1, сухой пробирки 2, термометра 3 и тонкого капилляра для смеси 4, нагревателя 5.

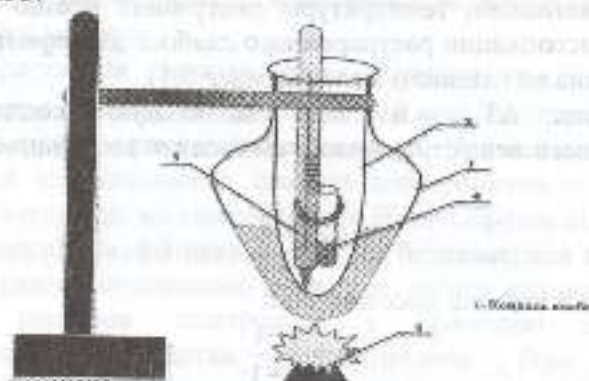


Рис. 1. Установка для определения молекулярной массы растворенного вещества криоскопическим методом

При определении молекулярной массы в качестве растворителя используют бензойную кислоту. Криоскопическая константа бензойной кислоты равна  $K=8,788$ . Поэтому разницу температур замерзания можно измерить простым термометром.

В качестве растворенного вещества берется салициловая кислота.

Этим методом можно определить молекулярную массу растворенного вещества, даже если оно содержится в очень малом количестве, но не реагирует с бензойной кислотой.

**Приложение:** бензойная кислота –  $C_6H_5COOH$  ( $C_7H_6O_2$ ),  $M=122,05$ ;  $T_{пл.} = 122,4^\circ C$ ,  $T_{кп.} = 249,2^\circ C$ ,  $E=6,09$

Салициловая кислота –  $C_7H_6O_3$ ,  $M=138,12$ ; бесцветный кристалл;  $T_{пл.} = 159,5^\circ C$ ,  $T_{кп.} = 211^\circ C$

### Методика выполнения работы

Криоскопический метод применим к сильно разбавленным растворам бинарных неизоморфных систем. При затвердении такого раствора сначала выпадают кристаллы чистого растворителя, и раствор становится более концентрированным, а температура кристаллизации более низкой. Поэтому при определении температуры затвердения раствора следует измерять температуру начала кристаллизации.

В сухую пробирку помещают бензойную кислоту и салициловую кислоту в данном соотношении приведенную таблице и готовят смесь. Пробирку опускают в колбу с вазелиновым маслом (прибор для определения температуры плавления), нагревают до полного растворения. Смесь в пробирке перемешивают, закрывают крышечкой и охлаждают.

Данные отдельных измерений и результаты их обработки записывают в табл.

Бензойная кислота(мг)	0,68	0,76	0,84	0,90	0,55	0,62	0,73	0,82	0,70	0,58
Салициловая кислота(мг)	0,32	0,24	0,16	0,10	0,45	0,38	0,27	0,18	0,30	0,42

Один тонкий капилляр заполняют смесью, другой – чистой бензойной кислотой. Оба капилляра закрепляют с двух сторон к ртутному столбику термометра. Температуру плавления измеряют обычным способом. Сначала, медленно нагревают, засекая температуру плавления последних кристаллов, затем, быстро охлаждая, отмечают появление первых кристаллов. Опыт повторяют несколько раз до получения одинаковых значений: плавления и кристаллизации.

На основании полученных результатов вычисляют молекулярную массу растворенного вещества (салициловой кислоты) по уравнению:



$$\Delta T_{\text{зам}} = K \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G} \quad M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_{\text{зам}}}$$

$K$  – криоскопическая константа бензойной кислоты

$G$  – масса бензойной кислоты

$g$  – масса салициловой кислоты

$T_{\text{зам}} = T_{\text{р-теш}} - T_{\text{р-р}}$  – разница между температурами плавления растворителя и раствора.

### ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

#### РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО КОЛЛИГАТИВНЫМ СВОЙСТВАМ РАСТВОРОВ

**1-задача.** В 200 мл раствора растворили 1,6 г гидроксида натрия. Определите молярную концентрацию раствора.

**Решение:** определяем молярную концентрацию  $c = \frac{m}{M \cdot V}$

$m$  – масса гидроксида натрия, г.

$M$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль

$V$  – объем раствора, л.

$M_{\text{NaOH}} = 40$

$$c = \frac{1,6}{40 \cdot 0,2} = 0,2 \text{ моль/л}$$

**2-задача.** Определите молярную концентрацию 5% раствора фруктозы. Плотность раствора составляет  $1,03 \text{ г/см}^3$ .

**Решение:** 5 г фруктозы, растворенной в 100 г раствора.

Масса раствора

$$m = \rho \cdot V = 1,03 \cdot 1000 = 1030 \text{ г}$$

$$5 \text{ г} - 100 \text{ г}$$

$$x \text{ г} - 1030 \text{ г}$$

$$x = \frac{1030 \cdot 5}{100} = 51,5 \text{ г}$$

Находим количество фруктозы:  $n = \frac{m}{M} = \frac{51,5}{180} = 0,286$

Молярная концентрация раствора 0,286 М.  $C = 0,286 \text{ М}$

**3-задача.** В 0,5 л растворе расплавили 42,6 г  $\text{FeCl}_3$ . Определите нормальную концентрацию раствора.

**Решение:** Определяем по формулам:

$$1) C_n = \frac{m}{E \cdot V}$$

$$2) E_{\text{FeCl}_3} = \frac{162,206}{3} = 54,07 \text{ г}$$

$$3) C_n = \frac{42,6}{54,07 \cdot 0,5} = 1,576 \text{ моль/л}$$

**4-задача.** Осмотическое давление бромида калия в 8 л воды при  $25^\circ \text{C}$  в растворе 1 моль  $5,63 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Рассчитайте степень диссоциации растворения бромида калия в воде.

**Решение:**  $m_{\text{KBr}} = 119$ . Находим молярную концентрацию.

$$C_n = \frac{a \cdot 1000}{b \cdot M} = \frac{119 \cdot 1000}{8000 \cdot 119} = 0,125 \text{ моль/кг}$$

$$\pi = i C R T \text{ по } i = \frac{\pi}{C_n R T} = \frac{5,63 \cdot 10^5}{0,125 \cdot 8,31 \cdot 298} = 1,817$$

$$n = 2; \alpha = i - 1 = 1,817 - 1 = 0,817$$

$$\alpha = 0,817 \text{ если } 81,7 \%$$

**5-задача.** Плотность 10%  $\text{CaCl}_2$  в 298 К составляет  $1,22 \text{ г/см}^3$ . Определите молярную долю раствора ( $N$ ), молярную ( $m$ ), молярную ( $C$ ), нормальность ( $n$ ) концентраций.

**Решение:** а) молярной частью раствора -  $n_i = \frac{a_i}{\sum a_i}$

При переходе от одной концентрации к другой необходимо определить состав выраженный в граммах ( $g$ ) и количество молей ( $n$ ).

Уравнение:

$$n = \frac{g}{M}$$

$$M_{\text{CaCl}_2} = 40,1 + 2 \cdot 35,46 = 111,02 \approx 111$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 + 16 = 18$$

10% ный раствор 10 г  $\text{CaCl}_2$  и 90 г воды:

$$n_{\text{CaCl}_2} = \frac{10}{111} = 0,0901 \text{ моль}; \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{90}{18} = 5 \text{ моль}$$

$$\text{тогда, } n_{\text{CaCl}_2} = \frac{0,0901}{0,0901 + 5} = 0,0177.$$



$$\sum N_i - 1;$$

$$N_{H_2O} = 1 - 0,0177 = 0,9823.$$

b) молярная концентрация (m):

0,0901 моль  $\text{CaCl}_2$  – 90 г вода

m моль – 1000 г вода

$$m = \frac{0,0901 \cdot 1000}{90} = 1.$$

d) Чтобы определить молярную концентрацию, необходимо перейти от массы к объему, определим сколько раствора составляет 100 г:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{100}{1,22} = 81,967 \text{ см}^3.$$

здесь, 0,0901 моль  $\text{CaCl}_2$  – 81,967 см<sup>3</sup> раствора

$$C = 1000 \text{ см}^3$$

$$c = \frac{0,0901 \cdot 1000}{81,967} = 1,099.$$

e) нормальная концентрация определяется в следующем: поскольку соль  $\text{CaCl}_2$  содержит 1 моль в 2 г эквивалента вещества:

$$n = 2 \cdot 1,099 = 2,198.$$

#### Задачи для самостоятельного решения

1. Определите массу 1 моль раствора, полученного смешением 1 моль  $\text{SnCl}_4$  с 3 моль  $\text{SnCl}_4$ .

2. Определите молярный объем сплава, содержащего 62% Cu, считая объем аддитивной функцией состава. Плотность меди 8,9 г/см<sup>3</sup>, а цинк 7,1 г/см<sup>3</sup>. 3. Вычислите мольность раствора 4,7 н NaOH. Плотность раствора составляет 1,175 г/см<sup>3</sup>.

3. Определить температуру замерзания и кипения 8%-ного раствора нитробензола в бензоле.

$$K_{\text{бенз}} = 5,1, E_{\text{бенз}} = 2,57, t_{\text{н.бенз}} = 5,5^\circ\text{C}, t_{\text{к.бенз}} = 80,2^\circ\text{C}.$$

3. В 1000 г воды растворили 29,4 г расплавленного вещества. Если температура замерзания падает до 1,6 °C, определите молекулярную массу растворенного вещества.

#### МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Раствор вещества А и В данной концентрации; плотность этого раствора при температуре Т равна d; 1) определите молярную концентрацию – число молей растворенного вещества в 1 л раствора; 2) определите молярную концентрацию – число молей растворенного вещества на 1 кг растворителя; 3) рассчитайте молярную долю вещества А в процентах; 4) определите число молей растворителя, приходящееся на 1 моль растворенного вещества.

Варианта	Концентрация вещества А, %	Вещества		Т, К	Плотность раствора (10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup> )
		А	В		
1	97	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	323	2,628
2	94	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	2,566
3	91	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	2,485
4	87	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	2,340
5	80	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	2,106
6	73	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	1,938
7	63	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	1,725
8	45	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	1,476
9	72	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})$	$\text{H}_2\text{O}$	298	1,281
10	66	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})$	$\text{H}_2\text{O}$	298	1,256
11	61	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})$	$\text{H}_2\text{O}$	298	1,235
12	80	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_3$	$\text{H}_2\text{O}$	293	1,208
13	62	$(\text{CH}_2)_4\text{O}_5$	$\text{H}_2\text{O}$	293	1,041
14	57	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	293	0,992
15	50	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	293	0,968
16	43	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	293	0,945
17	80	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	293	0,765
18	60	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	293	0,741
19	40	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	293	0,719
20	20	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	293	0,692
21	25	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	293	0,692



22	85	$C_6H_5(OH)_3$	$H_2O$	293	1,208
23	67	$(CH_2)_6O_2$	$H_2O$	293	1,041
24	60	$C_{10}H_8$	$CH_3COCH_3$	293	0,992
25	55	$C_{10}H_8$	$CH_3COCH_3$	293	0,968
26	48	$C_{10}H_8$	$CH_3COCH_3$	293	0,945

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что называется истинным раствором?
2. Какой компонент раствора кристаллизуется и первую очередь при охлаждении раствора?
3. Почему при повышении концентрации раствора температура замерзания раствора понижается?
4. Дайте формулировку закона Рауля и его математическое выражение.
5. Как закон Рауля связан с понижением температуры замерзания раствора?
6. Как называется точка, в которой произойдет одновременная кристаллизация растворителя и растворенного вещества?
7. Что вы знаете о физических и химических теориях о формировании расплава?
8. Что такое давление насыщенного пара?
9. Что вы знаете об осмосе, осмотическом давлении?
10. Приведите и объясните математическое выражение закона Генри.
11. Как давление влияет на растворения газов в жидкостях?

### Лабораторная работа №6

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ И СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В данном задании студент готовит растворы различных концентраций слабых кислот и учиться рассчитывать степень ( $\alpha$ ) и константу диссоциации ( $K_D$ ) посредством их электропроводности. Составляет график зависимости для растворов электролитов  $\lambda_E=f(C)$ .

#### Цели работы

1. Определить постоянную константу сосуда.
2. Исследовать электрические свойства раствора слабого электролита и определить его константу диссоциации.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электрохимия – это раздел физической химии, в котором изучают физико-химические свойства ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов).

Электролит – это система, обладающая в жидком или твердом состоянии ионной проводимостью. Соответственно, различают твердые электролиты, расплавы и растворы электролитов (рис. 6.1). Электролиты относятся к проводникам второго рода.



Рис. 6.1. Классификация электролитов



Если раствор электролита поместить в электрическое поле, то ионы начнут смещаться по направлению силовых линий поля. Направленное перемещение ионов электролита будет представлять собой прохождение электрического тока через электролит. Чем больше заряд иона и чем большее количество ионов пройдет в секунду через сечение раствора, тем больше будет его электрическая проводимость.

### Термодинамическая теория растворов электролитов

Согласно термодинамической теории, предложенной А.С. Аррениусом, электролит в растворе обладает способностью при растворении в различных растворителях распадаться на ионы.

**Диссоциация** - это химическая реакция между растворителем и электролитом, которая сопровождается выделением или поглощением тепла и изменением объема:  $\Delta H \neq 0$ ,  $\Delta V \neq 0$ . Диссоциация электролитов характеризуется степенью диссоциации.

**Степень диссоциации  $\alpha$**  - это отношение числа молекул электролита, распавшихся в растворе на ионы, к первоначальному числу молекул.

По величине степени диссоциации  $\alpha$  различают электролиты:

1. **Сильные** - это электролиты, которые в растворе практически полностью диссоциируют на ионы. Степень диссоциации принимает значения в пределах  $0,8 \leq \alpha \leq 1$ . К сильным электролитам относятся: неорганические кислоты и основания (NaOH, HCl), большинство неорганических и органических солей, соли карбоновых кислот ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) и другие.

2. **Слабые** - это электролиты, которые диссоциируют в растворе частично. Степень диссоциации равна  $0 < \alpha \leq 0,2$ . К слабым электролитам относятся: все органические кислоты и основания, в частности карбоновые кислоты ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), некоторые неорганические соединения ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и другие.

В настоящее время доказано, что сильные и слабые электролиты являются двумя различными состояниями

электролитов в зависимости от природы растворителя. В одном растворителе данный электролит может быть сильным, а в другом - слабым.

Реакция диссоциации электролита может быть представлена уравнением:



или в сокращенном виде:



Константа равновесия реакции диссоциации слабого электролита называется **константой диссоциации**.

Константа диссоциации для бинарного электролита выражается уравнением:

$$K_d = \frac{a_{\pm}}{a_H} \quad 6.1$$

где  $a_{\pm}$  - активность ионов;  $a_{\pm} = \alpha_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} \cdot c$  - концентрация раствора электролита;  $\gamma_{\pm}$  - средний коэффициент активности электролита;

$a_H$  - активность недиссоциированных молекул;  $\alpha_{\pm} = \alpha \cdot (1 - \alpha) \cdot \gamma_{\pm}$ . Считая коэффициент активности недиссоциированных молекул  $\gamma_H = 1$ , получаем:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \cdot \gamma_{\pm}^2$$

Для разбавленного раствора слабого электролита  $\gamma_{\pm} \approx 1$ , поэтому:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad 6.2$$

Уравнение (6.2) называется **законом разведения Оствальда**, который устанавливает взаимосвязь между константой диссоциации электролита, концентрацией раствора электролита и степенью его диссоциации. Константа диссоциации зависит от температуры, природы вещества и растворителя.

Уравнение (6.2) можно решить относительно степени диссоциации:



$$\alpha = \frac{K_d}{2c} \left[ \sqrt{1 + \frac{4c}{K_d}} - 1 \right]$$

Если предположить, что в растворах слабых электролитов степень диссоциации стремится к нулю, а  $(1 - \alpha) \approx 1$ , то выражение (6.2) преобразуется к виду:

$$K_d = c \cdot \alpha^2 \quad 6.3$$

Откуда получаем выражение для степени диссоциации:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{c}} \quad 6.4$$

Таким образом, если концентрация раствора увеличивается, то степень диссоциации электролита будет снижаться (рис. 6.2).

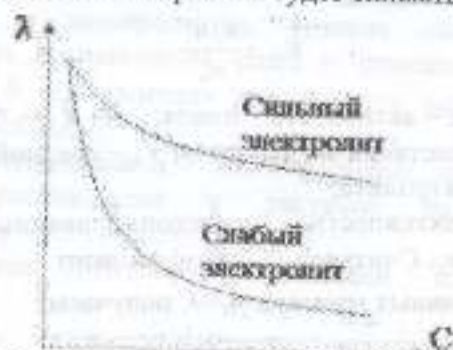


Рис. 6.2. Зависимость степени диссоциации

### Электрическая проводимость растворов электролитов и виды электрической проводимости

Если в растворе электролита нет электрического поля, то ионы участвуют только в хаотическом тепловом движении. Если поместить в раствор электроды и наложить электрическое поле, ионы начнут двигаться согласованно: *анионы* — к *аноду* (то есть электроду, подключенному к положительному полюсу источника питания электрической цепи), *катионы* — к *катоду*. Говорят, что через раствор идет ток.

Движение ионов под действием электрического поля называют *миграцией*.

Способность металлов проводить электричество принято характеризовать *сопротивлением*. Для характеристики раствора электролита обычно пользуются величиной, обратной сопротивлению — *электрической проводимостью*.



электрическая проводимость

Электрическая проводимость зависит от множества факторов: *природы электролита и природы растворителя, концентрации раствора, температуры, присутствия посторонних веществ* и др.

Сопротивление ( $R$ ) однородного линейного проводника пропорционально его длине — и обратно пропорционально площади поперечного сечения ( $S$ ):

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление (*сопротивление проводника длиной 1 м, имеющего поперечное сечение 1 м<sup>2</sup>*).

Величина, обратная удельному сопротивлению

$$\chi = 1/\rho$$

называется *удельной электрической проводимостью*.

Такой проводимостью обладает 1 м<sup>3</sup> раствора электролита, помещенный между двумя плоскими параллельными электродами площадью в 1 м<sup>2</sup>, каждый, которые расположены на расстоянии 1 м друг от друга (рис. 6.3). Для расчета нужно найти суммарный заряд всех имеющихся ионов в 1 м<sup>3</sup> раствора и умножить на их подвижность.

Несколько удельное сопротивление в системе СИ имеет размерность **Ом·м**, то размерность удельной электропроводности **Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>**. Величина, обратная Ом<sup>-1</sup>, носит название *сименс* и обозначается См:

$$1 \text{ См} = 1 / \text{Ом}$$

Таким образом, в системе СИ размерность удельной электрической проводимости См·м<sup>-1</sup>.

На практике редко приходится сталкиваться с кубометрами растворов электролитов, и поэтому довольно часто используют не размерность См·м<sup>-1</sup>, а См·см<sup>-1</sup>.



Удельная электрическая проводимость зависит от природы электролита, природы растворителя, температуры и концентрации ионов в растворе.

Влияние природы электролита на удельную электрическую проводимость обуславливается разной скоростью движения ионов и степенью диссоциации.

Природа растворителя оказывает влияние на скорость движения ионов, а следовательно, и на величину удельной электрической проводимости, поскольку скорость движения ионов зависит от вязкости растворителя и его сольватирующей способности.

Влияние температуры на электрическую проводимость связано с изменением вязкости растворителя при изменении температуры. С повышением температуры вязкость растворителя уменьшается, а скорость движения ионов и удельная электрическая проводимость возрастают. Поэтому для точных измерений электрической проводимости необходимо термостатирование растворов.

Зависимость удельной электрической проводимости растворов некоторых электролитов от концентрации представлена на рис. 6.4, в разбавленных растворах сильных электролитов ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$ ) рост электрической проводимости с концентрацией обусловлен увеличением количества ионов. Однако в области концентрированных растворов одновременно с ростом концентрации ионов увеличиваются и силы электростатического притяжения между ионами, что приводит к уменьшению скорости движения ионов. При определенном значении концентрации влияние уменьшения скорости движения ионов начинает преобладать над влиянием увеличивающейся ионной концентрации. В результате этого  $\chi$  уменьшается.

В растворах слабых электролитов ( $CH_3COOH$ ) в связи с малой концентрацией ионов силы электростатического взаимодействия незначительны. Скорость движения ионов практически не зависит от концентрации.

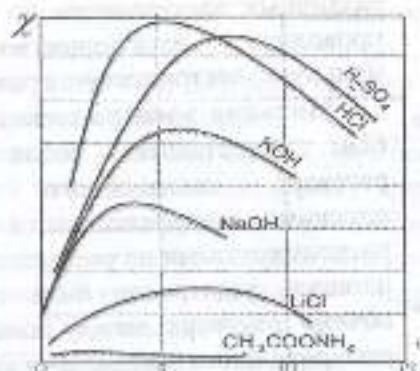


Рисунок 6.4. Зависимость удельной электропроводности электролитов от концентрации

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации удельная электропроводность растворов сначала возрастает, достигая некоторого максимального значения, затем начинает уменьшаться. Эта зависимость очень четко выражена для сильных электролитов и значительно хуже для слабых. Наличие максимума на кривых объясняется тем, что в разбавленных растворах сильных электролитов скорость движения ионов мало зависит от концентрации, и  $\chi$  сначала растет почти прямо пропорционально числу ионов; с ростом концентрации усиливается взаимодействие ионов, что уменьшает скорость их движения. Для слабых электролитов наличие максимума на кривой обусловлено тем, что с ростом концентрации уменьшается степень диссоциации, и при достижении определенной концентрации число ионов в растворе начинает увеличиваться медленнее, чем концентрация. Для учета влияния на электрическую проводимость растворов электролитов их концентрации и взаимодействия между ионами введено понятие молярной электропроводности раствора.

**Молярная (эквивалентная) электрическая проводимость.** Электрическую проводимость раствора характеризуют не только удельной электрической проводимостью, но и эквивалентной (или молярной) ( $\lambda_m$ ), которую относят к одной молярной массе эквивалента. Для сопоставления растворов



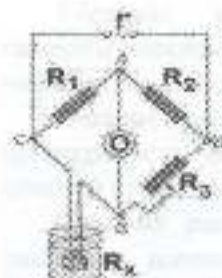


Рисунок 6.5 – Схема моста переменного тока для измерения  $\chi$

различных электролитов по их способности проводить электричество используют молярную электрическую проводимость.

**Молярная электрическая проводимость ( $\lambda$ )** представляет собой проводимость раствора, помещенного между двумя плоскими параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1м; при этом площадь электродов быть такой, чтобы в объеме раствора между ними содержалась молярная масса эквивалента вещества.

Между удельной и эквивалентной электрической проводимостями имеется определенная связь. Если между электродами помещается  $V$  м<sup>3</sup> раствора, содержащего одну молярную массу эквивалента, а электрическая проводимость 1 м<sup>3</sup> раствора – это удельная электрическая проводимость.

Молярная электрическая проводимость может быть вычислена как отношение удельной электрической проводимости раствора электролита к его концентрации:

$$\lambda = \chi \cdot V = \frac{\chi \cdot 1000}{c} \quad (6.5)$$

где  $c$  – молярная концентрация эквивалента, моль/м<sup>3</sup>,  $V$  – разведение, равное 10<sup>3</sup>/С, м<sup>3</sup>/моль.

Разведение ( $V$ ) показывает объем раствора (м<sup>3</sup>), в котором растворена одна молярная масса эквивалента.

Соответственно, единица измерения удельной электропроводимости См·м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. Последний множитель часто опускают и указывают См·м<sup>2</sup> (или См·см<sup>2</sup>).

Так, молярная электрическая проводимость сульфата меди при 25°C и концентрации 0,1 моль/л равна

$$\lambda_{\text{CuSO}_4} = 105,22 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

и в то же время справедливой будет запись

$$\lambda_{\frac{1}{2}\text{CuSO}_4} = 52,61 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

Измерение электрической проводимости растворов электролитов проводят с использованием *измерительного моста Уитстона* (рис. 6.5), который широко применяют для определения сопротивления металлов.

При исследовании металлов используют постоянный ток; в случае растворов электролитов это может привести к ошибке измерения (*вследствие поляризации электродов*<sup>1</sup>), поэтому для измерения электрической проводимости растворов электролитов используют генератор переменного тока достаточно высокой частоты ( $f$ , рис. 6.5).

*На схеме:*  $CD$  – диагональ питания,  $AB$  – измерительная диагональ,  $O$  – устройство, позволяющее определить наличие тока на участке  $AB$  (осциллограф, гальванометр),  $R_1, R_2, R_3, R_4$  – плечи моста, причем  $R_3$  – регулируемое сопротивление,  $R_x$  – измеряемое сопротивление раствора электролита. Кроме моста цепь может содержать специальные устройства для выпрямления тока на участке  $AB$  и для компенсации емкостных эффектов, заземление (*на схеме не указаны*).

*Условие баланса моста:* если на участке  $AB$  ток не протекает, то отношение сопротивлений

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

Электроды изготавливают из инертного металла (*платины*), для увеличения истинной площади поверхности электроды предварительно платинируют (*покрывают слоем зубчатой электроосажденной платины*).

Если электрическая проводимость исследуемого раствора мала, используют электроды большой площади, расстояние между которыми мало. Если раствор имеет достаточно высокую проводимость, расстояние между электродами можно увеличить, а площадь электродов – уменьшить. *Межэлектродное расстояние зависит и от природы растворителя:* для водных растворов оно больше, чем для неводных.

<sup>1</sup> Поляризация электродов будет рассмотрена подробно в гл. 3.10.16



При точных измерениях необходимо использовать бидистиллированную воду, не допуская ее контакта с воздухом (во избежание растворения  $CO_2$ ; электрическая проводимость воды, находящейся в контакте с воздухом, повышается в двадцать раз по сравнению с чистым бидистиллятом).

Посуда, в которой проводят измерения, также должна иметь определенные характеристики. Используют сосуды из кварцевого стекла или химически стойкого стекла «пирекс» (из наружного слоя обычного стекла вымываются ионы натрия и кальция). Обычно сосуды для измерения имеют термостатирующую рубашку, поскольку электрическая проводимость сильно зависит от температуры.

#### Скорость движения ионов. Подвижность число переноса ионов. Закон Кольрауша

При наложении внешнего электрического поля ионы электролита начинают движение под действием силы  $F_{эл}$ , равной

$$F_{эл} = zeE \quad (6.6)$$

где  $z$  — зарядовое число иона,  $e$  — элементарный электрический заряд, равный величине заряда электрона  $e \approx 1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл,  $E$  — напряженность электрического поля<sup>2</sup>.

В начале движение иона ускоренное, затем, когда его скорость возрастет до некоторого предельного значения  $v$ , ион движется равномерно. Сила  $F_{эл}$  уравновешивается обратной ей силой трения  $F_{тр}$ <sup>3</sup>:

$$\text{при } v = \text{const} \quad F_{эл} = F_{тр}$$

Если рассматривать ион как сферу, имеющую радиус  $r$ , то можно предположить, что к нему применимо уравнение Стокса<sup>3</sup>, согласно которому сила трения

<sup>2</sup> Напряженность электрического поля ( $E$ ) равна отношению силы  $F$ , действующей со стороны поля на точечный заряд, к величине  $q$  этого заряда:  $E = F/q$ .

<sup>3</sup> Сэр Дж. Г. Стокс — английский математик, механик и физик-теоретик; работы в области теоретической механики, гидродинамики, теории упругости, теории колебаний, оптики, математического анализа и математической физики.

$$F_{тр} = 6\pi\eta r v \quad (6.7)$$

где  $\eta$  — вязкость растворителя.

Приравняв (6.6) и (6.7), получим

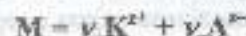
$$v = \frac{zeE}{6\pi r \eta} \quad (6.8)$$

Из уравнения (3.36) можно сделать вывод, что скорость иона тем выше, чем больше его заряд и напряженность поля и чем меньше радиус иона и вязкость растворителя. Однако, эксперименты показали, что в ряде случаев ионы с большим радиусом движутся быстрее, чем ионы с меньшим (при равных прочих условиях). Это связано с тем, что ионы движутся вместе со своей сольватной оболочкой. Электрическое поле иона обратно пропорционально квадрату его радиуса, то есть, чем меньше радиус иона, тем сильнее электрическое поле на его поверхности. Поэтому ионы с меньшим радиусом сольватированы сильнее.

Из величин, входящих в правую часть уравнения (6.8) только одна не определяется природой раствора, а зависит от экспериментатора — напряженности поля  $E$ . Отношение скорости иона к напряженности поля называют электрической подвижностью иона (или абсолютной скоростью движения иона)  $u$ :

$$u = E/v \quad (6.9)$$

Величина проходящего через раствор электрического тока определяется рядом факторов, таких, как заряд и размер ионов, концентрация раствора, приложенное напряжение, расположение и размеры электродов, которые непосредственно влияют на напряженность поля и др. Выясним, как связана подвижность ионов с электрической проводимостью раствора. Рассмотрим раствор электролита, диссоциирующего по уравнению



причем концентрация раствора составляет  $c$  моль/м<sup>3</sup>, а степень диссоциации электролита в растворе равна  $\alpha$ . Обозначим электрическую подвижность анионов  $u_-$ , катионов —  $u_+$ .



В раствор погружены параллельные пластины электродов, создающие поле напряженности  $E$ . Будем считать, что электрическое поле однородно, линии напряженности параллельны друг другу, и под действием поля все ионы движутся равномерно: катионы — с одинаковой скоростью, равной средней скорости в данных условиях  $v_+$ , анионы — со средней скоростью  $v_-$ .

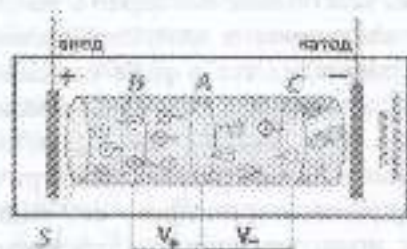


Рисунок 6.6. — К расчету переносимого через раствор заряда

Мысленно выделим из полного объема раствора цилиндр, ось которого параллельна силовым линиям поля, и площадь поперечного сечения которого равна единице  $S = 1 \text{ м}^2$  (рис. 6.6). Выберем внутри цилиндра некоторое сечение ( $A$ ), перпендикулярное оси цилиндра, и попробуем вычислить, какой заряд переносится через это сечение за единицу времени, то есть за  $t = 1 \text{ с}$ .

Под действием электрического поля катионы движутся к катоду (в нашем случае — направо), анионы — к аноду (влево). Очевидно, что сечение  $A$  пересекут те анионы, которые находятся правее сечения, и те катионы, которые расположены слева от него. За одну секунду через сечение  $A$  успеют перейти все катионы, которые находятся недалеко от сечения — внутри цилиндра  $AB$ , высота которого численно равна скорости катионов  $v_+$ , и все анионы, которые находятся внутри цилиндра  $AC$ , высота которого численно равна скорости анионов  $v_-$ .

Чтобы вычислить общее количество ионов, проходящих через сечение  $A$  за секунду, нужно знать объем цилиндров  $AB$  и  $AC$  и число ионов каждого вида в единице объема (в  $1 \text{ м}^3$ ).

Вычислим эти величины: в одном кубическом метре рассматриваемого раствора содержится

$c \cdot N_A$  молекул ( $N_A$  — число Авогадро);

$c \cdot N_A \cdot \alpha$  диссоциировавших молекул;

$c \cdot N_A \cdot \alpha \cdot v_+$  катионов и  $c \cdot N_A \cdot \alpha \cdot v_-$  анионов.

Объем цилиндра равен произведению высоты на площадь основания, то есть объем цилиндра  $AB$  численно равен средней скорости катионов, объем цилиндра  $AC$ , численно равен скорости анионов. Следовательно, за секунду через сечение пройдет

$c \cdot N_A \cdot \alpha \cdot v_+$  катионов

и

$c \cdot N_A \cdot \alpha \cdot v_-$  анионов.

Чтобы определить, какой заряд при этом будет перенесен через сечение (то есть силу тока), необходимо число ионов умножить на их заряд. Катионы перенесут заряд, равный

$$I_+ = c \cdot N_A \cdot \alpha \cdot v_+ \cdot z_+ \cdot e$$

и анионы перенесут заряд

$$I_- = c \cdot N_A \cdot \alpha \cdot v_- \cdot z_- \cdot e$$

где  $e$  — элементарный заряд. Таким образом, сила тока ( $I$ ) составит

$$I = I_+ + I_-$$

$$I = c \cdot N_A \cdot \alpha \cdot v_+ \cdot z_+ \cdot e + c \cdot N_A \cdot \alpha \cdot v_- \cdot z_- \cdot e \quad (6.10)$$

Упростив выражение (6.10), вынеся за скобки одинаковые сомножители. Учтем также, что, в соответствии с уравнением  $F = eN_A$ :

$$I = c \cdot F \cdot \alpha (v_+ \cdot z_+ + v_- \cdot z_-)$$

Поскольку по условию электронейтральности  $v_+ z_+ = v_- z_- = v z$ , то

$$I = c \cdot F \cdot \alpha \cdot v z (v_+ + v_-)$$

По закону Ома для  $1 \text{ м}^3$  проводника

$$I = E/\rho = Ek$$



следовательно, удельная электрическая проводимость раствора

$$\kappa = cF \cdot \alpha \cdot \nu z (\nu_+ + \nu_-) E$$

Учитывая (6.9), получим

$$\kappa = cF \cdot \alpha \cdot \nu z (\mu_+ + \mu_-)$$

Для перехода к молярной электрической проводимости поделим полученную величину на  $\nu z$  (чтобы вести расчет на грамм-эквивалент растворенного вещества) и воспользуемся равенством (6.6):

$$\lambda = F \cdot \alpha (\mu_+ + \mu_-) \quad (6.11)$$

Произведение числа Фарадея на электрическую подвижность иона называют молярной электрической проводимостью иона (или ионной электрической проводимостью, или подвижностью иона):

$$\lambda_+ = F \cdot \mu_+, \quad \lambda_- = F \cdot \mu_- \quad (6.12)$$

С учетом этого

$$\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-)$$

Уравнение (6.11) позволяет найти ответ на вопрос о том, как влияет концентрация раствора электролита на молярную электрическую проводимость.

В уравнении (6.11) есть две переменных величины: электрическая проводимость  $\lambda$  и степень диссоциации  $\alpha$ . Электрические подвижности ионов  $\mu_+$  и  $\mu_-$  зависят от природы электролита и растворителя, и в конкретной системе при постоянных внешних условиях ( $P$  и  $T = const$ ) будут постоянными величинами.

Степень диссоциации  $\alpha$  слабого электролита при понижении концентрации (разбавлении раствора) возрастает. При стремлении концентрации к бесконечно малому значению (при бесконечном разведении) степень диссоциации стремится к единице. В такой ситуации молекул в растворе не останется, все они подвергнутся диссоциации, и, соответственно, будут принимать участие в переносе заряда. Молярная электрическая проводимость раствора в этом случае достигнет максимума

возможного значения. Молярную электрическую проводимость раствора электролита при бесконечном разведении обозначают  $\lambda^0$  (другие обозначения:  $\lambda_{\infty}, \lambda^{\infty}, \lambda_{\infty}$ ).

Следовательно, можно записать при  $c \rightarrow 0$  моль/м<sup>3</sup> (или при  $V \rightarrow \infty$  м<sup>3</sup>/моль)  $\lambda \rightarrow \lambda^0$ , причем

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (6.13)$$

где  $\lambda_+^0$  и  $\lambda_-^0$  — молярные электрические проводимости ионов при бесконечном разведении (или подвижности ионов при бесконечном разведении или предельные подвижности ионов).

**Предельная подвижность иона** — это количество электричества, переносимое одной молярной массой эквивалента иона 1 сек.

Значения молярных электропроводимостей различных ионов при бесконечном разведении приводятся в справочниках. Некоторые из них представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Молярные электрические проводимости ионов при бесконечном разведении,  $\lambda^{\infty} \cdot 10^4$ , См<sup>2</sup>/моль

Ион	Катионы			Анионы			
	Температура, °C			Температура, °C			
	0	25	100	Ион	0	25	100
H <sup>+</sup>	225	349,8	630	OH <sup>-</sup>	105	198,3	450
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	40,2	73,5	180	½ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	41	80	260
R <sup>+</sup>	40,7	73,5	119,2	Γ	41,4	76,8	
Ag <sup>+</sup>	33,1	53,5	175	Cl <sup>-</sup>	41	76,35	212
½ Ca <sup>2+</sup>	31,2	59,5	180	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	40	71,46	195
1/3 Fe <sup>3+</sup>	28	53,5		CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	20,3	40,9	130

Уравнение (6.13) выражает закон Кольрауша или закон независимости движения ионов при бесконечном разведении. Это уравнение в равной степени справедливо и для слабых, и для сильных электролитов.



**Закон Кольрауша.** При бесконечном разведении раствора ионы электролита движутся и переносят электрический ток независимо друг от друга, а электрическая проводимость такого раствора складывается из проводимостей, обусловленных отдельными видами ионов, которые зависят только от температуры и природы растворителя.

Закон был экспериментально установлен Ф. Кольраушем в 1879 г.; позже был теоретически обоснован исходя из теории электролитической диссоциации.

Учитывая закон Кольрауша, получим связь между молярной электрической проводимостью и степенью диссоциации электролита, которая выражается следующим уравнением:

$$\lambda = \alpha(\lambda_+^0 + \lambda_-^0) = \alpha\lambda^0 \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} \quad (6.14)$$

Для сильного электролита степень диссоциации  $\alpha = 1$  при любой концентрации. Однако это не значит, что молярная электрическая проводимость раствора сильного электролита всегда максимальна и равна проводимости при бесконечном разведении.

Для сильного электролита, как и для слабого, в общем случае  $\lambda \neq \lambda^0$ .

Отношение молярной электрической проводимости раствора сильного электролита при данной концентрации к молярной электропроводности при бесконечном разбавлении называют коэффициентом электропроводности  $f$ :

$$f = \frac{\lambda}{\lambda^0}$$

Величина коэффициента электропроводности зависит от валентного типа сильного электролита и его концентрации. Таким образом, для сильных электролитов уравнение (6.12) запишется как

$$\lambda = F f (u_+ + u_-)$$

Хотя коэффициент электрической проводимости сильных электролитов  $f$  входит в те же формулы, что и степень

диссоциации  $\alpha$  слабых электролитов, эти две величины имеют принципиально различный физический смысл. Коэффициент электропроводности сильных электролитов меньше единицы не по причине частичной диссоциации, а в результате взаимодействия между ионами.

### ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНОВ

В переносе электричества участвуют и анионы, и катионы, присутствующие в растворе. Поскольку зарядовые числа и скорости ионов разного вида могут быть различными, то и вклад их в перенос тока различен. Для оценки этого вклада И. Гитторф предложил использовать числа переноса.

Электрическим числом переноса иона называют отношение количества электричества, перенесённого ионами данного вида через некоторое поперечное сечение, к общему количеству электричества. Иначе говоря, число переноса — это та доля общего количества электричества, проходящего через раствор, которая переносится данным видом ионов.

Электрические числа переноса зависят от свойств (зарядов и подвижностей) всех ионов, которые присутствуют в растворе и их концентраций, а также от температуры.

Экспериментально определить число переноса можно лишь в тех случаях, когда электролит при диссоциации образует ионы только двух типов, а это не всегда так. К примеру, в водном растворе хлорида кадмия  $\text{CdCl}_2$  присутствуют ионы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ , и все они участвуют в переносе электричества. В этом случае говорят не об ионах, а об ионном компоненте (например, о компоненте, содержащем кадмий).

Электрические числа переноса ионов обозначают  $t_+$  и  $t_-$ .

Сумма чисел переноса всех ионов, имеющихся в растворе, равна единице.

$$t_+ + t_- = 1 \quad (6.15)$$

Если в растворе имеется только один электролит, который полностью диссоциирует на ионы, то число переноса катиона ( $t_+$ ) и число переноса аниона ( $t_-$ ) могут быть рассчитаны по выражениям:



$$\kappa = \frac{N}{\nu_+ + \nu_-} \quad \lambda = \frac{u}{\nu_+ + \nu_-} \quad (6.16)$$

или

$$\lambda_+ = \frac{\lambda}{\nu_+ + \nu_-}, \quad \lambda_- = \frac{\lambda}{\nu_+ + \nu_-} \quad (6.17)$$

В знаменателе формулы (6.17) стоит сумма подвижностей ионов, равная, как было показано, электрической проводимости всего электролита  $\lambda^0 = \lambda_+ + \lambda_-$ . Учитывая это,

$$\lambda_+ = t_+ \lambda^0, \quad \lambda_- = t_- \lambda^0 \quad (6.18)$$

Если в уравнение (6.17) подставить молярные электрические проводимости ионов при бесконечном разведении, то можно определить предельные электрические числа переноса:

$$t_+^0 = \frac{\lambda_+^0}{\lambda^0}, \quad t_-^0 = \frac{\lambda_-^0}{\lambda^0} \quad (6.19)$$

которые характеризуют ионы в бесконечно разбавленном растворе, в котором полностью отсутствует ион-ионное взаимодействие.

В общем случае  $t_+^0 \neq t_+$ , поскольку взаимодействие ионов при различных концентрациях может неодинаково сказываться на скоростях их движения.

### ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Способность раствора проводить электричество напрямую зависит от природы растворителя и растворенного вещества.

В водных растворах наибольшей проводимостью обладают кислоты, следом за ними идут щелочи и, наконец, соли (рис. 6.7).

Электрическая проводимость неводных растворов (кроме аммиачных растворов, а также растворов в PCN) обычно значительно меньше, чем водных, что объясняется в первую очередь меньшей степенью диссоциации электролитов в неводных средах.



Рисунок 6.7 – Молярные электрические проводимости сильных электролитов при бесконечном разведении

Из уравнения (6.5) следует, что в ряду ионов, имеющих одинаковый заряд, подвижность должна понижаться при увеличении радиуса. Однако на практике в ряду ионов одинакового знака молярная проводимость при бесконечном разведении с увеличением радиуса растет (рис. 6.8). Это связано с процессами сольватации, которая увеличивает эффективный (гидродинамический) радиус иона. Причем если сравнивать катионы и анионы, имеющие близкий радиус, то значение  $\lambda^0$  у последних ниже.

Ионы  $H^+$  и  $OH^-$  обладают аномально высокими скоростями движения и, соответственно, наибольшими значениями  $\lambda^0$  и чисел переноса (рис. 6.9). За эту особенность ионы  $H^+$  и  $OH^-$  иногда называют неортодоксальными ионами. Предельная молярная электрическая проводимость иона  $OH^-$  примерно в 3, а иона  $H^+$  – почти в 7 раз выше, чем у других ионов.

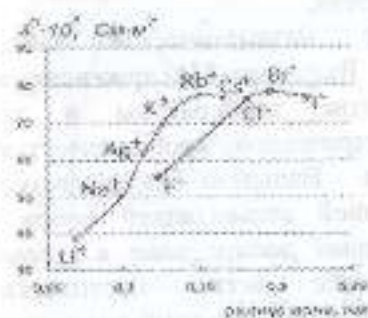


Рисунок 6.8 – Зависимость молярной электрической проводимости катионов и анионов при бесконечном разведении от радиуса иона (в водных растворах)

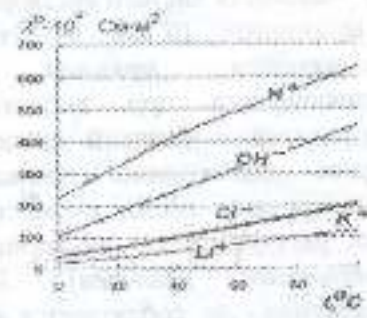


Рисунок 6.9 – Зависимость молярных электрических проводимостей катионов и анионов при бесконечном разведении от температуры

Именно с этим связана высокая электрическая



проводимость кислот и щелочей.

Природа растворителя влияет на степень диссоциации электролита, на характер процессов сольватации, и, соответственно, на электрическую проводимость раствора. Важными свойствами растворителя являются его диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) и вязкость ( $\eta$ ). Чем выше вязкость раствора, тем медленнее миграция ионов, и тем ниже электрическая проводимость.

Из уравнений (6.5) и (6.6) следует, что абсолютная подвижность иона равна

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta} u^0 \quad \lambda = \frac{Fze}{6\pi\eta} \quad (6.18)$$

$$\lambda\eta = \frac{Fze}{6\pi} = \text{const} \quad (6.19)$$

В правой части уравнения (6.18) все величины – это константы, либо характеристики иона. То есть произведение вязкости раствора на мольную электрическую проводимость есть величина постоянная:

$$\lambda\eta = k\eta^0 = \text{const} \quad (6.19)$$

где  $\eta^0$  – вязкость чистого растворителя.

Выражение (6.19) – это математическая запись приближенного правила Вальдена–Писаржевского<sup>4</sup>, выполняющегося при постоянстве температуры и для растворителей с близкой диэлектрической проницаемостью. Неточное соблюдение правила Вальдена–Писаржевского связано, прежде всего, с различной сольватацией ионов в разных растворителях (эффективный радиус иона в разных растворителях различен). Лучше всего постоянство произведения  $\lambda\eta$  соблюдается для ионов большого размера.

#### Влияние концентрации раствора

Как уже упоминалось выше, даже очень чистая вода, не имеющая контакта с воздухом и содержащаяся в специальной таре, имеет определенную электрическую проводимость,

<sup>4</sup>Писаржевский, Лео Владимирович – советский физик, академик Академии наук СССР.

связанную с тем, что часть молекул воды диссоциирована:  
 $H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$

#### Удельная электрическая проводимость

Решающее влияние на удельную электрическую проводимость оказывает количество ионов ( $n$  их зарядовое число) в кубическом метре жидкости.

Как показывает приведенный выше расчёт, проводимость чистой воды чрезвычайно низка. При попадании в воду даже ничтожных количества электролита количество ионов в кубическом метре повышается в разы, и, соответственно, проводимость резко возрастает.

И в воде, и в неводных растворах с ростом концентрации электролита наблюдается повышение удельной электрической проводимости до некоторого максимума, после которого проводимость снижается (рис. 6.10, 6.11). Положение максимума индивидуально для разных электролитов и зависит от температуры.

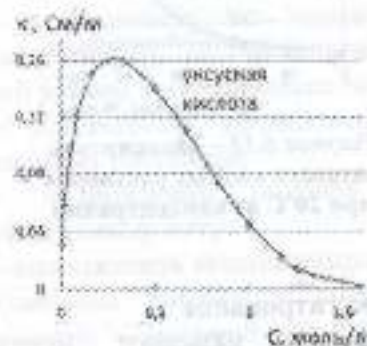


Рисунок 6.10 – Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации для слабого электролита при 18°C

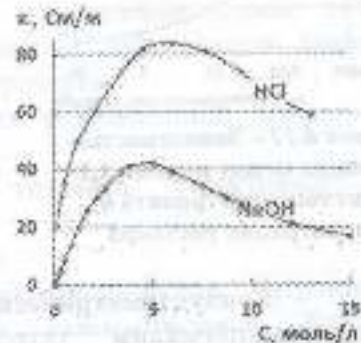


Рисунок 6.11 – Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации для сильных электролитов при 25°C

Для слабых электролитов максимум на кривой  $\chi = f(c)$  соответствует удельной проводимости порядка 0,1–0,2 См/м



(рис. 6.10). Уменьшение удельной электрической проводимости после точки максимума связано с падением степени диссоциации, и, следовательно, с уменьшением в единице объема раствора числа носителей заряда (ионов).

У сильных электролитов максимум значительно выше: порядка  $10+30 \text{ См/м}$  у солей, около  $50 \text{ См/м}$  у щелочей и до  $80 \text{ См/м}$  у кислот (рис. 6.11). С повышением концентрации раствора сильного электролита расстояния между ионами уменьшаются (рис. 6.12), что ведет к резкому росту сил взаимодействия между ними.

Кроме того, при повышении концентрации электролита растет вязкость раствора (рис. 6.13), что тоже ведет к снижению проводимости.



Рисунок 6.12 — Зависимость расстояния между ионами 1,1-валентного электролита от концентрации раствора

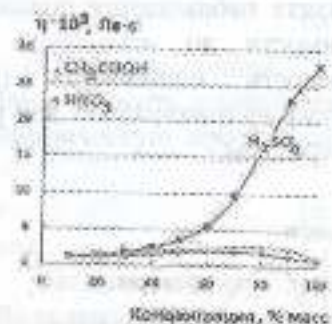


Рисунок 6.13 — Зависимость вязкости водных растворов при 20°C от концентрации

### Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическим титрованием называют метод определения концентрации или содержания вещества по кондуктометрическим кривым титрования, которые получают многократным измерением электрической проводимости после каждого прибавления небольшой порции титранта (0,1-0,2мл) к титруемому раствору, находящему в кондуктометрической ячейке.

Измерение электрической проводимости широко используют в химическом анализе, для определения конечной точки титрования. Метод использует химические реакции, в ходе которых происходит изменение удельной электрической проводимости раствора. Это изменение может быть связано с изменением концентрации ионов (например, при связывании их в реакциях, сопровождающихся выпадением осадка), с появлением в растворе новых ионов, отличающихся по подвижности. Различают кислотно-основное, осадительное, комплексометрическое титрование. Кондуктометрическое титрование можно проводить как в водных, так и в водно-органических и неводных средах.

Достоинствами кондуктометрического титрования являются:

- простота и удобство;
- достаточно высокая чувствительность метода (возможно определение концентраций до  $10^{-4}+10^{-5}$  моль/л);
- высокая точность (относительная погрешность измерения концентрации составляет 0,1-2%);
- возможность не только определения одной точки эквивалентности, но и получения и дальнейшего анализа полной кривой всего процесса титрования;
- возможность исследования разбавленных, мутных и окрашенных растворов;
- возможность подбора титранта, селективного к анализируемому иону;
- возможность автоматизации.

Наиболее широко в кондуктометрическом титровании используют кислотно-основные взаимодействия. Кривые титрования (рис. 6.13, 6.14), представляющие собой зависимость удельной электрической проводимости  $\chi$  от объема титранта, имеют излом в точке эквивалентности.

Рассмотрим несколько примеров кислотно-основного кондуктометрического титрования (рис. 6.13).



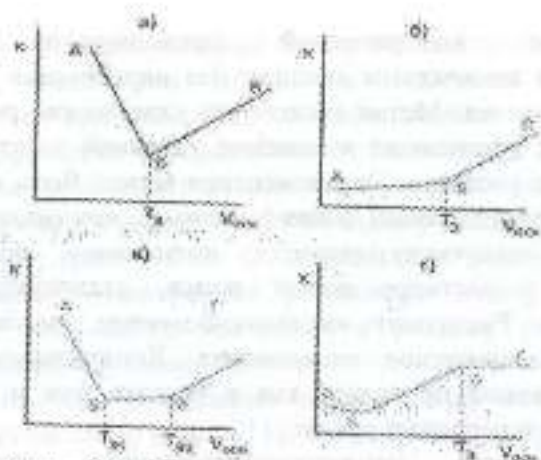
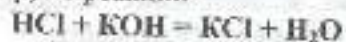


Рисунок 6.13 – Схематическое изображение кривых кондуктометрического титрования:

- а) титрование сильной кислоты сильным основанием;  
 б) титрование слабой кислоты сильным основанием;  
 в) титрование смеси сильной и слабой кислот сильным основанием;  
 г) титрование слабой кислоты слабым основанием

1) При титровании сильной кислоты сильным основанием, например, по реакции

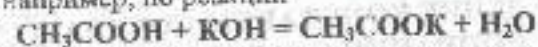


(рис. 6.13, а) на участке А–В происходит резкое снижение электрической проводимости, связанное с заменой присутствовавших в кислоте ионов  $\text{H}^+$ , имеющих чрезвычайно высокую подвижность, на менее подвижные ионы  $\text{K}^+$ .

Это происходит до наступления точки эквивалентности  $T_{\text{экв}}$ , после которой вся кислота оказывается израсходованной. Теперь (участок В–В) прибавление новых порций титранта приводит к росту электрической проводимости вследствие появления в растворе ионов  $\text{OH}^-$ , также обладающих высокой подвижностью.

Восходящий участок В–В имеет меньший угол наклона, чем участок А–В, поскольку подвижность ионов  $\text{OH}^-$  меньше, чем подвижность  $\text{H}^+$ .

2) При титровании слабой кислоты сильным основанием, например, по реакции

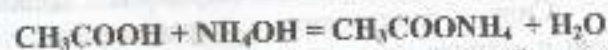


(рис. 6.13, б) на начальном участке А–В происходит замена слабо диссоциирующей кислоты на ее соль (сильный электролит), и потому наблюдается незначительный рост электрической проводимости.

После точки эквивалентности наклон кривой увеличивается, электропроводность растет за счет введения в раствор подвижных ионов  $\text{OH}^-$ .

3) При титровании смеси сильной и слабой кислот сильным основанием (рис. 6.13, в) первой вступает в реакцию сильная кислота (участок А–В), и только после ее расходования – слабая кислота (участок В–В). Кривая титрования выйдет, как совмещенные случаи (а) и (б).

4) В случае титрования раствора слабой кислоты слабым основанием (рис. 6.13, г), например, по уравнению



на начальном участке А–В ход кривой искажается вследствие гидролиза соли.

При титровании многокомпонентных растворов электролитов число изломов на кривой титрования равно числу определяемых компонентов, взаимодействующих с титрантом (рис. 6.14).

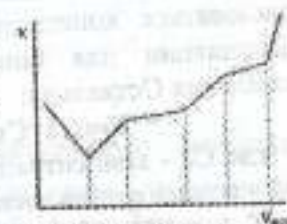


Рисунок 6.14 – Схематическое изображение кривой кондуктометрического титрования многокомпонентной смеси (сильная кислота – две слабые кислоты – две слабые основания – слабая)

В последние десятилетия широкое распространение получила высокочастотная кондуктометрия, использующая переменный ток частотой до миллионов Гц.

В этом случае электроды выводятся за пределы исследуемого раствора, кроме того, появляется возможность одновременно с электрической проводимостью измерять и другие характеристики, в частности, диэлектрическую проницаемость.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СОСУДА И СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

**Цель работы:** Развитие знаний и практических навыков студентов в проведении проверок растворов электролитов. Используя информацию, представленную в теоретической части вычисляют степень диссоциации слабого электролита.

Электролитами называются вещества, молекулы которых распадаются на ионы, что впервые было показано Аррениусом (рассмотреть теории Аррениуса самостоятельно). Распад молекул на ионы происходит под действием полярных молекул растворителя, образующих вокруг иона сольватную оболочку. По способности распадаться на ионы электролиты делятся на слабые и сильные. Сильные электролиты полностью распадаются на ионы даже в очень концентрированных растворах. К сильным электролитам относятся соли, сильные кислоты и щелочи. Слабые электролиты диссоциируют частично. Силу электролита характеризует степень диссоциации  $\alpha$ , однако она зависит от концентрации раствора, поэтому удобнее для характеристики силы электролита пользоваться константой диссоциации. Значение константы диссоциации для бинарного электролита выражает закон разведения Оствальда:

$$K = \frac{C_a \cdot C_b}{C_{\text{эв}}}; \quad K_d = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

где  $C_a$  - концентрация катиона;  $C_b$  - концентрация аниона;  $C_{\text{эв}}$  - концентрация электролита.

$K_{\text{дис}} = 10^{-2} - 10^{-4}$ , то электролиты умеренно слабые

$K_{\text{дис}} = 10^{-5} - 10^{-9}$ , то электролиты слабые

$K_{\text{дис}} = 10^{-10}$ , то электролиты очень слабые.

**Необходимые оборудования для проведения лабораторной работы:** мост Реохорда R-38, 0,02н. KCl, раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  различных концентраций, сосуд с вставленными электродами.

Сопротивление стандартного и испытуемых раствора определяют с помощью реохордного моста R-38, в основе которого лежит схема мостика Кольрауша рис.1.

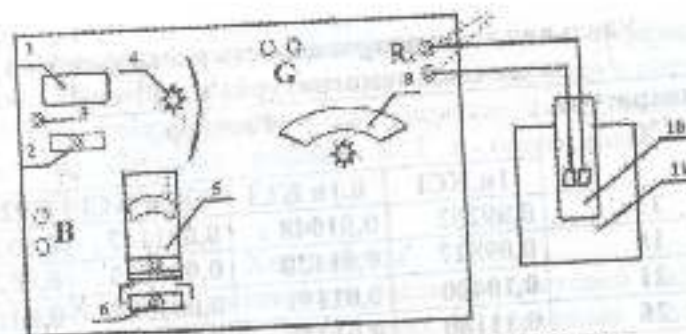


рис.1. Схема установки для определения электропроводности

- 1- подключение к электрической розетке,
- 2- индикаторный лампочка, указывающий питание блока,
- 3- кнопка воспроизведения,
- 4- магазин сопротивления,
- 5- гальванометр,
- 6- кнопка гальванометра,
- 7- провода электродов с номинальными стойками к сопротивлению поверхностями,
- 8- шкала реохорда,
- 9- кнопка реохорда,
- 10- сосуд для электродов,
- 11- стакан.

Необходимо знать величину  $\frac{l}{S}$ , называемую емкостью сопротивления сосуда, которую находим измерением сопротивления раствора KCl известной концентрации, для которого удельная электропроводность при данной температуре известна (табл.2).

$$U/S = C \quad Z = \frac{C_{\text{извест. раствора}}}{R}$$

$$C_{\text{извест. сосуда}} = \chi_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{X(KCl)}}$$



Таблица 1  
Удельная электропроводность растворов KCl при  
различных температурах в  $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

Температура, °C	Раствор			
	1н KCl	0,1н KCl	0,01н KCl	0,002н KCl
15	0,09252	0,01048	0,001147	0,002243
18	0,09827	0,01120	0,001225	0,002397
21	0,10400	0,01191	0,001305	0,002553
25	0,11180	0,01288	0,001413	0,002765

Для бесконечно разбавленных растворов с низкой общей электропроводностью учитывается электропроводность самой воды. Образование электропроводности в воде происходит из-за диссоциации молекул на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  даже в очень малых количествах, что можно объяснить присутствием в нем растворенный окисл углерода и растворенных веществ из стекла. Для измерения электропроводности воды электроды и стеклянный сосуд очищают и промывают в 40 мл воды. Затем помещают в термостат на 15 минут, после измеряют его сопротивление, несколько раз меняют воду и измерения повторяют. Удельная электропроводность воды рассчитывается по следующей формуле:

$$\chi_{\text{н.о}} = \frac{1000 \kappa}{R_{\text{н.о}}}$$

Сосудик для измерения сопротивления растворов и электроды тщательно промывают дистиллированной водой и после этого 2-3 раза ополаскивают 0,02н раствором KCl. В промытый сосудик заливают пипеткой 10,0мл 0,02н раствора KCl и ставят его в термостат. Соединяют зачищенные концы проводов, идущих от правой клеммы реохорда и от магазина сопротивлений с электродами. Проверяют правильность соединения отдельных частей установки. После того как жидкость в сосудике примет температуру термостата (через 10-15 минут) производят измерение. Для этого к концам реохорда AC подводят переменный ток. Убедившись в наличии в

телефоне достаточно высокого и ровного звука, производят измерение. Повторив измерение еще два раза, берут среднее значение трех измерений. Окончив измерение, выключают ток, выливают из сосудика раствор KCl и ополаскивают его дистиллированной водой.

### Ход работы

1. Определяют сопротивление растворов уксусной кислоты при четырех различных разведениях с помощью мостика Кольрауша.

2. Зная емкость сопротивления сосудика, рассчитывают удельную и эквивалентную электропроводности растворов уксусной кислоты при четырех различных разведениях.

3. Рассчитывают степень и константу ионизации уксусной кислоты.

4. Рассчитывают степень и константу ионизации уксусной кислоты при четырех различных разведениях по данным.

5. Рассчитывают концентрацию ионов водорода в последующих растворах, зная концентрацию раствора и степень ионизации уксусной кислоты в каждом растворе.

6. Значение показателя и значения полученные по шкале реохорда, рассчитываются по формуле  $\rho_x = m \cdot R_{\text{ох}}$

Таблица результатов эксперимента:

№	C (воля-н)	M	$R_{\text{ох}}$	$R_x$	X	$\chi_{\text{н.о}}$	A	$K_a$
1.	0,002н KCl		1000					
2.	1н $\text{CH}_3\text{COOH}$							
3.	0,5н							
4.	0,25н							
5.	0,125н							
6.	0,0625н							

### Результаты измерений

Из результатов измерений при помощи уравнений вычисляют следующие величины:

1.  $R_{\text{ох}} = R_x \frac{1000 - a}{a}$

2. Определяют емкость сосуда:  $C_{\text{сосуда}} = \chi_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}}$



3. Определяют сопротивление исследуемого раствора:  $R_x = R_0 \frac{1000 - \alpha}{\alpha}$

4. Вычисляют удельную электропроводность:

$$\chi = \frac{C_{\text{исх. раствора}}}{R_x}$$

5. Рассчитывают эквивалентную электропроводность:

$$\lambda_0 = \chi \cdot 1000 \cdot \nu = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

$\nu$  – число разведения

$$\nu = \frac{1}{C}$$

6. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении:

$$\lambda_{\infty} = l_a + l_k$$

7. Степень ионизации уксусной кислоты находят по уравнению:

$$\alpha = \frac{\lambda_0}{\lambda_{\infty}}$$

8. Константу ионизации уксусной кислоты находят по уравнению:

$$K = \frac{a^2 \cdot c}{1 - a}$$

9. Концентрацию водородных ионов в растворах уксусной кислоты определяют по уравнению:

$$[H^+] = \alpha \cdot C \cdot \nu$$

$C$  – молярная концентрация раствора кислоты;

$\nu$  – число водородных ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы кислоты.

10. Водородный показатель:

$$pH = -\lg[H^+]$$

## ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ

**1-задача.** Удельная электропроводность раствора при 298 К в 1/32 н уксусной кислоты равна 0,02870 Ом<sup>-1</sup> м<sup>-1</sup>. Если ионная подвижность Н<sup>+</sup> и СН<sub>3</sub>СОО<sup>-</sup> составляют 34,98 и 4,09 Ом<sup>-1</sup> м<sup>2</sup>, найдите степень и константу диссоциации

**Решение:** Степень диссоциации определяем по уравнению  $\alpha = \frac{\lambda_0}{\lambda_{\infty}}$ :

$$\lambda_{\infty} = \lambda_0 + \lambda_2 = 34,98 + 4,09 = 39,07 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2$$

$$\lambda_0 = \chi \cdot 1000 \cdot \nu = \chi \cdot 1000 \cdot \frac{1}{C} = 0,0287 \cdot 1000 \cdot \frac{1}{32} = 0,9184$$

значения  $\lambda_0$  и  $\lambda_{\infty}$  вставим в формулу

$$\alpha = \frac{\lambda_0}{\lambda_{\infty}} = \frac{0,9184}{39,07} = 0,0235$$

1) Константа диссоциации определяется по уравнению Оствальда:

$$K = \frac{C \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{32 \cdot 0,0235^2}{1 - 0,0235} = 1,768 \cdot 10^{-3}$$

**2-задача.** Удельная электропроводность 0,02 н раствора КСl при 293 К 2,501 · 10<sup>-2</sup> Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. При сопротивлении 300 Ом, рассчитайте емкость сосуда.

**Решение:**  $C = \chi \cdot R_x = 2,501 \cdot 10^{-2} \cdot 300 = 0,75 \text{ см}^{-1}$

**3-задача.** Удельная электропроводность раствора 0,001 н КNO<sub>3</sub> равна 125 · 10<sup>-2</sup> Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. Ионная подвижность К<sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 64,6 и 62 Ом<sup>-1</sup> см<sup>2</sup>. Рассчитайте эквивалентную электропроводность и степень диссоциации раствора.

**Решение:**  $\lambda_0 = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = \frac{125 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{0,001} = 125 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 = 125 \text{ см}^2 \text{ см}^{-1}$

$$\lambda_{\infty} = \lambda_0 + \lambda_2 = 64,6 + 62 = 126,6$$

$$\alpha = \frac{\lambda_0}{\lambda_{\infty}} = \frac{125}{126,6} = 0,987 \text{ yoki } 98,7 \%$$



**4-задача.** Рассчитайте удельную электропроводимость раствора с концентрацией  $3,6 \cdot 10^{-15}$  г-экв / л уксусной кислоты. Степень диссоциации кислоты составляет  $1,8 \cdot 10^{-4}$ .

**Решение:**  $\alpha = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{C}} = \frac{\sqrt{1,8 \cdot 10^{-5}}}{\sqrt{3,6 \cdot 10^{-15}}} = 0,71$

$\lambda_{\infty} = 35 + 315 = 350$

$\chi_{\text{экв,расс}} = \frac{\lambda_{\infty} \cdot C}{1000} = \frac{350 \cdot 3,6 \cdot 10^{-15}}{1000} = 1,26 \cdot 10^{-17} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

#### Задачи для самостоятельного решения

1. Раствор 0,01N KCl при 291 K сопротивление составляет 408 Ом, удельная электропроводимость которого составляет  $0,1225 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ . Сопротивление 0,01N раствора  $\text{KNO}_3$  при этой температуре составляет 423 Ом. Если подвижность ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  составляет соответственно 6,45 и  $6,16 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2$ , найдите удельную и эквивалентную электропроводность раствора  $\text{KNO}_3$  и его коэффициент проводимости.

2. При какой концентрации раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  степень диссоциации составит 2 %? Какова концентрация ионов гидроксида? Константа электролитической диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$  составляет  $1,79 \cdot 10^{-5}$ .

3. При 291 K 5% раствор  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  удельная электропроводимость составляет  $4,38 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  с плотностью  $1,038 \text{ г/см}^3$ . Найдите эквивалентную электропроводность и степень диссоциации.

4. При 291 K эквивалентная электропроводность раствора  $\text{KClO}_4$  при бесконечном разведении составляет  $122,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ . Ионное число переноса  $\text{ClO}_4^-$  равно 0,481. Рассчитайте конную подвижность  $\kappa^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ .

#### МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Удельное сопротивление насыщенного раствора труднорастворимой соли (А) при 298K равно  $\tau$ . Удельное сопротивление воды при той же температуре  $\rho_{\text{в.р}} = 1 \cdot 10^8 (\text{Ом} \cdot \text{м})$ . Вычислите:

1. растворимость соли А в чистой воде;

2. произведение растворимости вещества А, приняв, что коэффициенты активности ионов  $\gamma_{\pm} = 1$  (растворы сильно разбавлены);

3. растворимость вещества А в растворе содержащего 0,01 моль вещества В;

4. растворимость вещества А в растворе содержащем 0,01 моль вещества С. Вещества А, В, С полностью диссоциированы.

Удельное сопротивление растворов вещества А при 298 K:

№	$\rho_{\text{в.р}} = 1 \cdot 10^8 (\text{Ом} \cdot \text{м})$	Вещества		
		А	В	С
1	0,0141	$\text{SrC}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
2	0,333	$\text{AgCl}$	$\text{HCl}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
3	0,0550	$\text{AgIO}_3$	$\text{HIO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
4	0,330	$\text{BaSO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{KBr}$
5	0,0038	$\text{TiBr}$	$\text{KBr}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
6	0,0248	$\text{PbSO}_4$	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{KBr}$

#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

- Первый и второй тип проводников.
- Как электрическая проводимость измеряется в единицах измерения?
- Как определить электропроводность проводника, первого и второго типа и их различия?
- От каких факторов зависит удельная электропроводность электролитов?
- Как определяется сопротивление второго типа электропроводности?
- Что такое удельная электропроводимость?
- Что такое эквивалентная электропроводимость бесконечно разбавленных растворов?
- Причины диссоциации растворов электролитов.
- Теория электролитической диссоциации Аррениуса.
- Степень диссоциации. Изменение концентрации. Константа диссоциации. 11. Связь между степенью и константой диссоциации.



## ЭДС И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

В данном занятии студенты изучают методы определения ЭДС гальванических элементов и рассчитывают концентрацию заданных растворов и значение pH. Студенты учатся в индивидуальном порядке с помощью компьютерных технологий посредством виртуального стенда определять ЭДС заданного гальванического элемента и записывают отчет.

**Цель работы** — Определение ЭДС гальванических элементов на виртуальном лабораторном стенде.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭДС

*Электрохимические элементы* - это устройства, которые позволяют получать электрическую энергию за счет энергии химической реакции. Все процессы в электрохимическом элементе самопроизвольные и обратны процессам при электролизе. Электрохимический элемент состоит как минимум из двух электродов (4, 6 и т.д.).

*Электрод* - это гетерогенная система, состоящая из вещества, обладающих различной проводимостью и находящихся в контакте друг с другом, или система, состоящая из окисленной и восстановленной формы одного и того же вещества.

При переходе заряженных частиц через границу раздела двух фаз, например, *раствор электролита - металл*, возникает электрохимическая реакция. В результате этого металл и раствор приобретают электрический заряд, и на границе их раздела создается двойной электрический слой (ДЭС), которому соответствует скачок потенциала.

Скачки потенциалов, из которых складывается ЭДС гальванической цепи, можно разделить на три типа:

- 1) *контактные потенциалы*, возникающие на границе соприкосновения двух металлов;
- 2) *электродные потенциалы*, возникающие на границе соприкосновения металла с электролитом;

3) *диффузионные потенциалы*, возникающие на границе соприкосновения двух электролитов.

Механизм возникновения скачков потенциалов различен.

**Контактные потенциалы.** Существование volta-потенциала между двумя металлами связано с различной работой выхода электрона из металла.

При контакте двух металлов электроны могут переходить из одного металла в другой и обратно. Преимущественным процессом является переход электронов от металла с меньшей работой выхода к металлу с большей. В результате один металл приобретает *положительный*, а второй - *отрицательный заряд*. Однако добиться протекания тока в системе, состоящей только из металлов, невозможно. На рис. 7.1 изображена замкнутая цепь, в которую входят два металла - *медь и цинк*. В такой системе протекает процесс перехода электронов с одной поверхности на другую, который можно записать как  $e_{zn} \rightarrow e_{cu}$ .

В этом случае цинк имеет меньшую работу выхода, поэтому он приобретает *положительный заряд* на границе с медью. Но поскольку таких границ две, то на них возникает два скачка потенциала, равных по величине и противоположных по знаку.

Если между медью и цинком поместить другие металлы, например, свинец и железо (рис. 7.2.), то ток не потечет и в этом случае, т.к. сумма скачков потенциала на границах *медь-свинец*  $\phi_1$ , *свинец-железо*  $\phi_2$ , *железо-цинк*  $\phi_3$  равна потенциалу  $\phi$  на границе *медь-цинк* (**правило Вольта**):

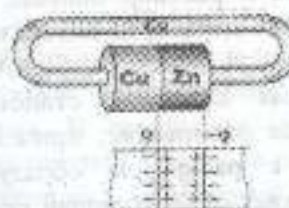


Рисунок 7.1. - Разность потенциалов в цепи, состоящей из двух металлов

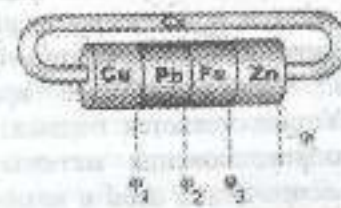


Рисунок 7.2. - Равность потенциалов в цепи из нескольких металлов



$$\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = \varphi$$

Условие равновесия на границе металл-металл – равенство электро-химических потенциалов электронов в обоих металлах:

$$\mu_1^e = \mu_2^e$$

с учетом того, что зарядовое число электрона  $z = -1$ , получим:

$$\mu_1^e + F\varphi_1^{2\alpha} = \mu_2^e + F\varphi_2^{2\alpha}$$

откуда гальвани-потенциал равен

$$\Delta\varphi = \varphi_1^{2\alpha} - \varphi_2^{2\alpha} = \frac{\mu_2^e - \mu_1^e}{F}$$

Контактные потенциалы, как правило, малы, и при измерении ЭДС гальванических элементов их можно не учитывать.

**Электродные потенциалы.** Возникновение электродных потенциалов обусловлено рядом сложных процессов, протекающих на границе соприкосновения металла с электролитом.

Если металл погружен в водный раствор своей соли, то ионы, находящиеся на поверхности кристаллической решетки металла, взаимодействуют с полярными молекулами воды (рис. 7.3). Их связь с остальными ионами кристаллической решетки ослабляется, и ионы переходят в слой раствора, прилегающего к поверхности металла. Одновременно из раствора переходят на металл ионы, содержащиеся в растворе соли. Если скорость перехода ионов в раствор больше, чем скорость перехода ионов из раствора на металл, то поверхность металла заряжается отрицательно за счет избыточных электронов. Через некоторое время скорости становятся равными. Устанавливается подвижное равновесие, причем на границе соприкосновения металла с раствором образуется двойной электрический слой и возникает определенный скачок потенциала. Если начальная скорость перехода ионов из раствора на металл и начальная скорость перехода ионов из металла в раствор будут равны, двойной слой не образуется.



Рисунок 7.3 – Распределение зарядов на границе металл-раствор при взаимодействии двойного слоя

Электродный потенциал может также возникать вследствие адсорбции (рис. 7.3) на поверхности металла молекул воды или ионов, находящихся в растворе.

В результате процесса поверхность металла приобретет определенный заряд. Если доминирует осаждение ионов на поверхность металла, то эта поверхность зарядится положительно. Если же преимущественным процессом является переход ионов с поверхности в раствор, то заряд поверхности будет отрицательным<sup>1</sup> вследствие избытка электронов. Такой вариант представлен на рис. 7.4.

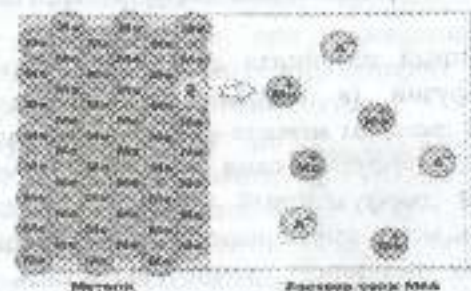


Рисунок 7.4 – Граница раздела между металлом и водным раствором, содержащим растворимую 1,1-валентную соль этого же металла

**Диффузионные потенциалы.** Возникают на границе соприкосновения двух растворов разных электролитов или двух растворов, содержащих один и тот же электролит разной концентрации. В момент соприкосновения растворов ионы будут переходить из одного раствора в другой. Так как подвижности катионов и анионов различны, то и количество их, проходящее через границу соприкосновения растворов, будет различно. В результате, с одной стороны от поверхности раздела раствор зарядится положительно, а с другой стороны – отрицательно. Образуется двойной электрический слой с определенным скачком диффузионного потенциала.

<sup>1</sup> Нуруллаев Ш.П., Талипов Х.С. «Физическая химия», Ташкент, 2020. 127-130 стр.



Диффузионные потенциалы невелики; их величина не превышает несколько сотых вольты.

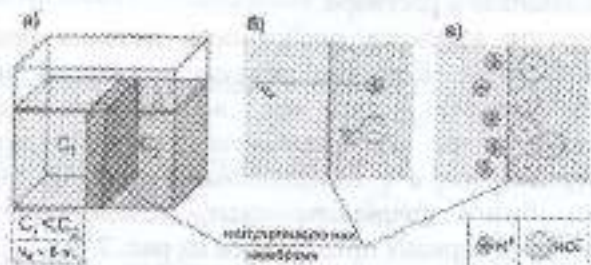


Рисунок 7.5. — Возникновение диффузионного потенциала

Диффузионный потенциал существует только пока идет процесс диффузии (в отличие от равновесного скачка потенциала на границах металл-металл и металл-раствор).

Поскольку диффузия сама по себе — неравновесный процесс, то и диффузионный потенциал неравновесен. Он изменяется по мере выравнивания концентраций растворов. Диффузионный потенциал точно вычислить невозможно. Иногда сложно даже приближенно оценить его значение, особенно если контактирующие растворы отличаются и по составу, и по концентрации. Очевидно, что диффузионный потенциал будет тем выше, чем больше разница в концентрациях и подвижностях ионов. Если одним из контактирующих растворов является кислота или щелочь, то диффузионные потенциалы могут быть достаточно велики, так как подвижности ионов  $H^+$  и  $OH^-$  сильно отличаются от подвижностей других ионов.

### ЭЛЕКТРОД, ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА

Вольтов столб, о создании которого А. Вольт сообщил в 1800 г., был первым гальваническим элементом — химическим источником тока, в котором химическая энергия напрямую преобразовывалась в электрическую.

Гальваническим элементом называют устройство, в котором протекает самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция, причем полуреакции (окисления и восстановления) разделены в пространстве, и электроны переходят из одной зоны в другую по внешнему проводнику, в результате чего возникает электрический ток.

Любой гальванический элемент состоит из двух электродов, на одном из которых протекает полуреакция окисления (рис. 7.6,а) на другом — полуреакция восстановления (рис. 7.6,б).

Электродом в данном случае называют не только металлическую пластину (как при электролизе). Частью электрода являются все те вещества, которых участвуют в полуреакции, протекающей на этом электроде.

В ряде случаев металл не участвует в электродной реакции, металлическая пластинка не является необходимой частью электрода, и служит лишь проводником электронов.

Теоретически химический источник тока может состоять только из проводников второго рода (без металлов); на практике такие цепи неудобны в использовании. Напомним, что это электрод, на котором протекают процессы окисления, называют **анодом**; на **катоде** протекают процессы восстановления.



Рисунок 7.6.а  
 $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

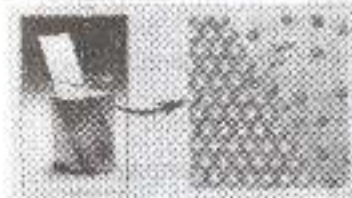


Рисунок 7.6.б —  
 $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

В химических источниках тока катод положителен, анод — отрицателен.

Различают обратимые и необратимые электроды.

Обратимым называют такой электрод, на котором при перемене направления тока полуреакция протекает в обратном направлении.



Обратимые электроды и составленные из них обратимые элементы могут быть рассмотрены в термодинамически обратимом (равновесном) состоянии. Условием, определяющим термодинамическую обратимость элемента, является протекание через него бесконечно малого тока. Если через элемент проходит измеримый ток, то он перестанет быть термодинамически обратимым и переходит или в химический источник тока, или в электролизер.

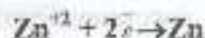
**Обратно работающие элементы** — это такие элементы, в которых после замыкания цепи на каждом электроде устанавливается равновесие. В обратимом элементе реакцию можно прекратить, подсоединив к нему внешний источник тока с таким же значением ЭДС, но противоположного направления.

Если после замыкания цепи процесс на электродах продолжается, а при изменении направления электрического тока протекают другие реакции, не обратные друг другу, то элемент является необратимым.

Примером обратимого электрода является цинковый электрод, состоящий из цинковой пластины, погруженной в раствор, содержащий соль цинка (например,  $ZnSO_4$ ,  $ZnCl_2$  или  $Zn(NO_3)_2$ ) (рис. 7.7). Если такой электрод является частью гальванического элемента, то на нем протекает реакция окисления:



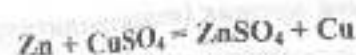
Если же через цепь, содержащую такой электрод, пропустить в обратном направлении ток от внешнего источника, то на электроде пойдет противоположная реакция:



На необратимом электроде при изменении направления тока протекает новый химический процесс.

Цепь, состоящая из двух обратимых электродов, также будет обратимой.

В 1836–40 гг. Дж. Даниэль и Б.С. Якоби независимо друг от друга разработали обратимый гальванический элемент, производящий электричество в результате протекания окислительно-восстановительной реакции



или, в ионной форме,



Схема устройства элемента Даниэля–Якоби приведена на рис. 7.7 б.

Элемент Даниэля–Якоби состоит из двух обратимых электродов — медного (медная пластина, погруженная в раствор, содержащий ионы  $Cu^{+2}$ , например, раствор  $CuSO_4$ ) и цинкового (пластина цинка, погруженная в раствор, содержащий ионы  $Zn^{+2}$ , например, раствор  $ZnSO_4$ ).

Растворы могут быть разделены пористой мембраной, как на рис. 7.5 или 7.7 а. В этом случае на границе раздела растворов существует диффузионный потенциал.

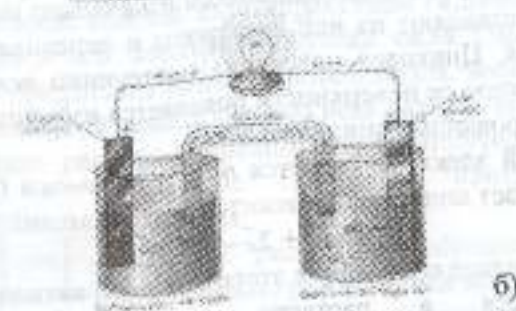
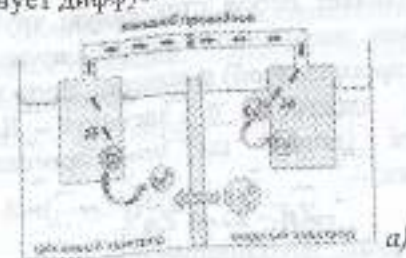


Рисунок 7.7

а) схема процессов, происходящих в элементе Даниэля–Якоби  
б) обратимый гальванический элемент Даниэля–Якоби

При точных измерениях диффузионный потенциал стремятся минимизировать (поскольку его невозможно вычислить). С этой целью между растворами помещают пе



мембрану, а *солевой мостик* («электролитический ключ») (рис. 7.7.б).

Солевой мостик заполняют раствором *1,1-азотной соли*, катион и анион которой имеют близкие к 0,5 числа переноса (например, хлоридом калия, у которого в широком интервале концентраций  $t_+ = 0,49$  и  $t_- = 0,51$ ). При этом на концах ющоча, опущенных в два различных раствора, возникает два диффузионных потенциала. Эти потенциалы примерно равны и взаимно компенсируют друг друга. При использовании солевого мостика диффузионный потенциал приближенно можно считать равным нулю.

Простейший мостик можно сделать из полоски фильтровальной бумаги, пропитанной раствором соли. Часто мостик представляет собой стеклянную трубку, заполненную агар-агаром (или желатином, модифицированным крахмалом, карбоксиметилцеллюлозой) и выдержанную в растворе соли.

Цинковый электрод в элементе Даниэля–Якоби – *отрицательный (анод)*, на нем протекает полуреакция окисления цинка:



При этом атомы, находившиеся изначально на поверхности металла, оставляют на ней электроны и переходят в раствор в виде ионов. Цинковая пластинка постепенно *истончается*. В растворе около ее поверхности появляется избыток катионов, не скомпенсированных анионами  $\text{SO}_4^{-2}$ .

Медный электрод является *положительным (катодом)*; на нем протекает полуреакция восстановления меди:



В результате протекания этого процесса катионы, находившиеся в растворе, осаждаются на поверхности пластинки, *достраивая* кристаллическую решетку меди. Около поверхности пластины остаются некомпенсированные анионы  $\text{SO}_4^{-2}$ . *На электроде нарастает новый слой меди*. Недостаток электронов при этом восполняется за счет тех, которые оказались в избытке на

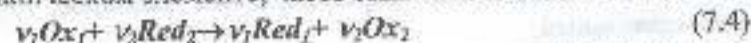


поверхности цинка.

При замыкании цепи избыток электронов, образовавшийся на цинковой пластинке, по внешнему проводнику переходит на медную пластинку. В свою очередь избыток сульфат-анионов, образовавшийся на медном электроде, через мембрану (или по солевому мостику) движется к цинковому электроду. При этом в цепи пойдет ток, и лампочка (рис. 7.7.б.) загорится.

В сумме две полуреакции (7.2) и (7.3), самопроизвольно протекающие в элементе Даниэля–Якоби, дают общую реакцию (7.1).

Окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в гальваническом элементе, часто записывают в общем виде:



где  $\text{Ox}_i$  и  $\text{Red}_i$  – окисленная и восстановленная формы  $i$ -го участника суммарной реакции, которая состоит из двух полуреакций: *восстановления*



и *окисления*



Вероятно, самой важной характеристикой гальванического элемента является его *электродвижущая сила (ЭДС)*. ЭДС элемента – это предельная разность потенциалов, возникающая на концах разомкнутой цепи, т.е. сумма всех скачков потенциала на всех границах раздела в правильно разомкнутой цепи. В системе СИ ЭДС измеряется в вольтах.

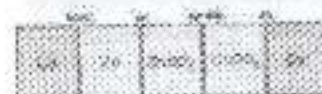


Рис. 7.7 – Схема цепи Даниэля–Якоби

На рис. 7.8 изображена схема правильно разомкнутой цепи элемента Даниэля–Якоби с указанием границ раздела фаз и скачков потенциала на них.

ЭДС элемента запишется как

$$E = \varphi_{\text{Cu}} + \varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Cu}} \quad (7.7)$$



где  $\varphi_{\text{св}}$  и  $\varphi_{\text{диф}}$  - соответственно, контактный и диффузионный потенциалы.

**Численно ЭДС равна работе по перемещению единичного положительного заряда вдоль всего замкнутого контура.**

ЭДС всегда положительна, поскольку она соответствует определенному самопроизвольно протекающему процессу, дающему положительную работу.

Существуют правила записи условной схемы гальванического элемента, принятые Международной конвенцией IUPAC. Согласно этим правилам:

- слева записывают отрицательный электрод, справа - положительный;

- границу раздела между металлом и проводником второго рода (например, раствором или расплавом электролита) обозначают вертикальной чертой;

- границу между двумя проводниками второго рода, на которой существует диффузионный потенциал, обозначают вертикальной пунктирной линией;

- если на границе между двумя проводниками второго рода установлен солевой мостик, и диффузионным потенциалом можно пренебречь, то такую границу обозначают двумя пунктирными линиями;

- компоненты, исходящие в одну и ту же фазу перечисляют через запятую в любом порядке;

- допускается указывать не полную химическую формулу вещества, а только те ионы, которые участвуют в электродных полуреакциях;

- при необходимости концентрации или активности компонентов указывают под ними.

Если схематически записывают не цепь, а только один электрод (полужелемент), то слева располагают компоненты, присутствующие в растворе (расплаве), а справа - твердую часть электрода.

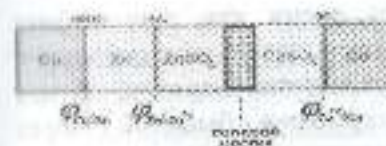
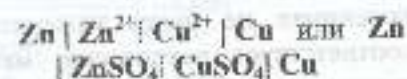
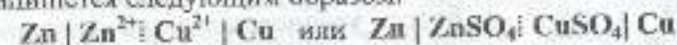


Рисунок 7.8 - Схема расчета потенциалов в условно разорванной цепи Даниэля-Якоби, содержащей солевой мостик между растворами электролитов

В соответствии с этими правилами условная схема элемента, изображенного на рис. 7.9, запишется так:



При использовании солевого мостика выше приведенная схема запишется следующим образом:



ЭДС элемента Даниэля-Якоби с соевым мостиком равна

$$E = \varphi_{\text{св}} + \varphi_{\text{диф}} + \varphi_{\text{св}} \quad (7.8)$$

### ТЕОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ - РАСТВОР

Осмотическая теория электродного потенциала была предложена В.Нернстом в 1896г. Она основана на трёх приложениях:

1. Электродный потенциал определяется скачком потенциала на границе металл - раствор.

2. Электродный потенциал возникает только в результате обмена ионами между металлом и раствором.

3. Движущими силами обмена ионами являются осмотическое давление ( $\pi$ ) растворенного вещества и электрохимическая упругость растворения металла ( $\rho$ ).

Согласно теории Нернста, при погружении металла в раствор, содержащий его ионы, сразу же начинается обмен ионами между металлом и раствором. В зависимости от природы металла и состава раствора возможны три случая:

1.  $\pi > \rho$
2.  $\pi < \rho$
3.  $\pi = \rho$

В первых двух случаях происходит преимущественный переход ионов или из раствора в металл, или из металла в раствор. Так как ионы заряжены, то их преимущественный переход в какую-либо сторону сразу приводит к появлению в



ней положительного заряда, в то время как другая фаза зарядится отрицательно. Разность потенциалов, возникающая в результате неравномерного распределения зарядов, будет ускорять медленный процесс и тормозить быстрый. Через некоторый промежуток времени скачок потенциала уравнивает скорости обмена в обоих направлениях. В дальнейшем потенциал не будет изменяться. Его постоянное значение соответствует равновесию между металлом и раствором и является мерой изменения свободной энергии Гиббса, которая отвечает электродной реакции. В этих условиях осмотическая работа  $A = RT \ln(P/\pi)$  будет уравниваться электрической работой  $RT \ln(P/\pi) = nF\varphi = 0$

откуда 
$$\varphi = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{\pi} \quad (7.9)$$

(7.9) является уравнением Нернста.

Нернст показал, что потенциал электрода зависит от величины - природы металла, концентрации раствора и температуры.

Здесь:  $\varphi$  - электродный потенциал

$\pi$  - осмотическое давление, пропорциональное

концентрации раствора

$$\pi = K \cdot C$$

$n$  - число электронов

$F$  - число Фарадея (96500 кулон)

$\rho$  - растворимость металла

$R$  - универсальная газовая постоянная

$T$  - абсолютная температура

$\pi = K \cdot C$  выражение подставим в уравнение (7.9)

$$\varphi = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{K \cdot C}{\rho}$$

из-этого

$$\varphi = -\frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln C + \frac{RT}{nF} \ln \rho$$

При постоянной температуре -  $R$  и  $K$  постоянны,  $\rho$  - для каждого металла не меняется:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (7.10)$$

Здесь  $\varphi_{\pm}^0$  - нормальный потенциал электрода (или нормальный потенциал), который указывает потенциал ионов металла в растворе на 1 г ионов / л.

(7.10) формулу можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \ln C &\rightarrow 2,303 \lg C \\ \frac{RT}{nF} \ln C &= 2,303 \cdot \frac{8,31 \cdot (25 + 273)}{n \cdot 96500} = 0,0591 \\ \varphi &= \varphi^0 + \frac{0,0591}{n} \lg C \end{aligned}$$

Это уравнение Нернста не отличается от общего термодинамического уравнения для электродного потенциала. Если вместо концентрации подставить активность, то нормальный потенциал Нернста будет тождественным со стандартным потенциалом.

## ТИПЫ ЭЛЕКТРОДОВ

По устройству все обратимые электроды делят на следующие группы:

1. Электроды первого рода
2. Электроды второго рода
3. Окислительно-восстановительные электроды.

**Электроды первого рода.** К электродом первого рода относят металлические электроды, обратимые относительно катионов, и металлоидные, обратимые относительно анионов. Обратимость электрода относительно тех или других ионов означает зависимость его потенциала от концентрации данных ионов.

например:  $\text{CuSO}_4/\text{Cu}; \text{ZnSO}_4/\text{Zn}; \text{AgNO}_3/\text{Ag}$

Электродный потенциал таких электродов определяется уравнением (7.11) и зависит только от концентрации одного вида ионов металла.

$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}}^0 + \frac{0,0591}{n} \lg [\text{Me}^{n+}] \quad (7.11)$$

Примеры:

$$\varphi_{\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ag}^+] \quad \varphi_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cu}^2+]$$

Приведем пример селенового электрода на металлоидном электроде:  $\text{Se}|\text{Se}^{2-}$



$$\varphi_{\text{э}} = \varphi_{\text{э}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln [Se] \quad (7.12)$$

К электродам первого рода, обратимым относительно катиона, относят и амальгамные электроды.

**Амальгама**<sup>2</sup> – гомогенная или гетерогенная смесь (сплав) металла со ртутью.

Примером амальгамного электрода является кадмиевый (№ 8 в табл. 7.1).

Таблица 7.1

Электродные реакции и стандартные условные потенциалы

№	Электрод, схема	Электродная полуреакция	E <sup>0</sup> , В
1	2	3	4
1	Ag <sup>+</sup>   Ag	Ag <sup>+</sup> + e = Ag	0,799
2	Cd <sup>2+</sup>   Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e = Cd	-0,403
3	Cu <sup>2+</sup>   Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e = Cu	0,337
4	Zn <sup>2+</sup>   Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e = Zn	-0,763
5	Co <sup>2+</sup>   Co	Co <sup>2+</sup> + 2e = Co	-0,277
6	Hg <sup>2+</sup>   Hg (ж)	Hg <sup>2+</sup> + 2e = Hg (ж)	0,851
7	Mn <sup>2+</sup>   Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e = Mn	-1,185
8	Cd <sup>2+</sup>   Cd (Hg)	Cd <sup>2+</sup> + 2e = Cd	-0,352
9	I <sup>-</sup>   I <sub>2</sub> (кр)	1/2 I <sub>2</sub> (кр) + e = I <sup>-</sup>	0,536
10	S <sup>2-</sup>   S	S + 2e = S <sup>2-</sup>	-0,476
11	Se <sup>2-</sup>   Se	Se + 2e = Se <sup>2-</sup>	-0,924
12	H <sup>+</sup>   H <sub>2</sub> , Pt	H <sup>+</sup> + e = 1/2 H <sub>2</sub>	0
13	OH <sup>-</sup>   O <sub>2</sub> , Pt	1/2 O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + e = 2OH <sup>-</sup>	0,401
14	Cl <sup>-</sup>   Cl <sub>2</sub> , Pt	1/2 Cl <sub>2</sub> + e = Cl <sup>-</sup>	1,358
15	F <sup>-</sup>   F <sub>2</sub> , Pt	1/2 F <sub>2</sub> + e = F <sup>-</sup>	2,870
16	OH <sup>-</sup>   O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , Pt	O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e = O <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	2,070
17	Cl <sup>-</sup>   AgCl, Ag	AgCl + e = Ag + Cl <sup>-</sup>	0,222
18	Br <sup>-</sup>   AgBr, Ag	AgBr + e = Ag + Br <sup>-</sup>	0,071

<sup>2</sup>Термин **амальгамная** происходит от средневекового латинского слова *amalgama* – сплав. Амальгамы получают смешением металлического цинка и ртути, растворением золота в ртути (расыла – при извлечении), а также электролитическим выделением металла на ртутном катоде.

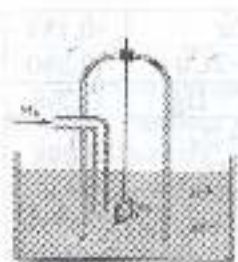
19	I <sup>-</sup>   CuI, Cu	CuI + e = I <sup>-</sup> + Cu	-0,185
20	S <sup>2-</sup>   Cu <sub>2</sub> S, Cu	Cu <sub>2</sub> S + 2e = S <sup>2-</sup> + 2Cu	-0,890
21	Cl <sup>-</sup>   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Hg	1/2 Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + e = Cl <sup>-</sup> + Hg	0,268
22	OH <sup>-</sup>   HgO, Hg	HgO + H <sub>2</sub> O + 2e = 2OH <sup>-</sup> + Hg	0,098
23	OH <sup>-</sup>   Cu <sub>2</sub> O, Cu	Cu <sub>2</sub> O + 2OH <sup>-</sup> + 2Cu	-0,360
24	OH <sup>-</sup>   Ca(OH) <sub>2</sub> , Ca	Ca(OH) <sub>2</sub> + 2e = 2OH <sup>-</sup> + Ca	-3,020
25	OH <sup>-</sup>   Cd(OH) <sub>2</sub> , Cd	Cd(OH) <sub>2</sub> + 2e = 2OH <sup>-</sup> + Cd	-0,809
26	H <sup>+</sup>   SiO <sub>2</sub> , Si	4H <sup>+</sup> + SiO <sub>2</sub> + 4e = Si + 2H <sub>2</sub> O	-0,857
27	Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>   Pt	Fe <sup>3+</sup> + e = Fe <sup>2+</sup>	0,771
28	V <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>   Pt	V <sup>3+</sup> + e = V <sup>2+</sup>	-0,255
29	Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup>   Pt	Sn <sup>4+</sup> + 2e = Sn <sup>2+</sup>	0,151
30	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   Pt	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e = 2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,080
31	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>   Pt	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + e = Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	0,358
32	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>   Pt	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 6e = Br <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	1,423
33	H <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>   Pt	2H <sup>+</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 2e = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	0,699

К электродам первого рода относят и *газовые электроды*, которые могут быть обратимы по отношению к катиону или аниону. Газовые электроды являются достаточно сложными устройствами, в которых в качестве металлического проводника обычно используют инертные металлы (чаще всего платину).

Их сплавят по схеме (металл) газ/раствор. Металл в газовых электродах необходим как переносчик электронов и для создания поверхности, на которой протекает реакция.

Металл должен быть инертным по отношению к веществам, находящимся в растворе. Типичным примером *газового электрода* является водородный электрод (рис. 7.10.) – H<sup>+</sup>(a<sub>H<sup>+</sup></sub> = 1); P(и.)

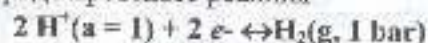




Упрощенное изображение устройства водородного электрода

Или  $H^+ | Pt, H_2$   $Cl^- | Pt, Cl_2$ ;  $OH^- | Pt, O_2$

Потенциал водородного электрода зависит от температуры, концентрации ионов водорода в растворе и давления водорода на поверхности электрода. Если на электроде протекает реакция



то

$$\varphi_{H_2} = \varphi_{H_2}^0 + \frac{0,0591}{n} \lg [H^+]$$

Так как  $\varphi_{H_2}^0 = 0$  из этого  $\varphi_{H_2} = 0,0591 \lg [H^+]$  (7.12)

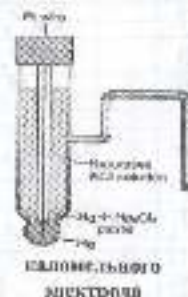
Водородный электрод дает воспроизводимые значения потенциалов. Недостатком его является большая чувствительность к условиям работы: необходимы высокая степень чистоты водорода, активное состояние поверхности платины, отсутствие окислителей и восстановителей в исследуемом растворе.

Электроды второго рода – металлы, покрытый слоем его малорастворимого соединения (соли, оксида или гидроксида) погруженный в раствор электролита, который содержит тот же анион, что и малорастворимое соединение. Условное обозначение таких электродов



Потенциал электрода второго рода определяется активностью анионов; такие электроды обратимы по аниону.

Представителями электродов второго рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды. Благодаря простоте изготовления и отличной воспроизводимости потенциала их широко применяют в качестве электродов сравнения при составлении разнообразных гальванических элементов. Электрод представляющий собой ртуть, покрытую пастой из смеси каломели  $Hg_2Cl_2$  со ртутью, находящуюся в контакте с раствором хлорида калия:



Каломельный электрод

$(Pt)Hg | Hg_2Cl_2 | KCl$  – называют каломельным электродом (рис. 7.11).

Платина в каломельном электроде служит передатчиком электронов.

Электродная реакция состоит в восстановлении каломели до металлической ртути:



Потенциал каломельного электрода определяется активностью хлорид-ионов в растворе:

$$\varphi_{Hg} = \varphi_{Hg}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Cl^-] \quad \varphi_{Hg}^0 = 0,2438 \text{ В}$$

Существует несколько типов электродов каломеля:

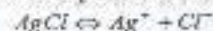
- 1) нормальный каломельный электрод –  $[KCl] = 1n$
- 2) насыщенный каломельный электрод

Потенциал каломельного электрода с насыщенным раствором  $KCl$  равен  $\varphi_{Hg}^s = 0,2438 \text{ В}$  при  $25^\circ C$  и зависит от температуры:

Температура, К	$\varphi_{Hg}^s$ , В
286	0,2538
291	0,2503
293	0,2486
297	0,2463

$Ag | AgCl | KCl$  – хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем  $AgCl$ , опущенную в насыщенный раствор  $KCl$ , находящийся в сосуде с микрощелью для контакта с исследуемым раствором (рис. 7.12). Разность потенциалов находится на границе

$Ag^+ / Ag$ . Основному химическому процессу  $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag^0$  сопутствует реакция растворения или осаждения соли  $AgCl$ :



это суммарный процесс.

Хлорсеребряный электрод обратим относительно хлорид-иона:

$$\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Cl^-] \quad \varphi_{Ag}^0 = 0,222 \text{ В} \quad (7.14)$$

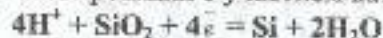


Так как хлорсеребряный электрод широко используется на практике, приводим значения его стандартного электродного потенциала для диапазона температур 0 – 60°C:

Существует очень небольшое количество электродов второго рода, обратимых относительно катиона, например, электрод №24 (табл. 7.1):



на котором протекает реакция с участием катионов H<sup>+</sup>:



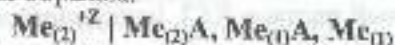
Потенциал такого электрода зависит от pH раствора:

$$E_{\text{H}^+/\text{SiO}_2, \text{Si}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{H}^+}^4 - \\ - E_{\text{Si}/\text{SiO}_2, \text{Si}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{H}^+/\text{SiO}_2, \text{Si}}^0 - \frac{2,3RT}{F} \text{pH}$$

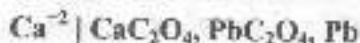
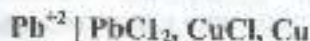
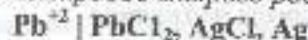
**Электроды третьего рода** – электроды третьего рода имеют в своем составе два малорастворимых соединения (соли) разных металлов с общим анионом Me<sub>(1)</sub>A и Me<sub>(2)</sub>A. Причем первая соль Me<sub>(1)</sub>A имеет несколько лучшую растворимость, чем вторая Me<sub>(2)</sub>A.

Кроме того, электрод содержит металл Me<sub>(1)</sub>, входящий в первую, менее растворимую соль и раствор, содержащий катионы металла Me<sub>(2)</sub><sup>z</sup>, входящего во вторую соль.

Схематическая запись электрода в общем виде выглядит следующим образом:



Примеры электродов второго рода:



Приведем потенциалопределяющую реакцию для первого из перечисленных электродов:

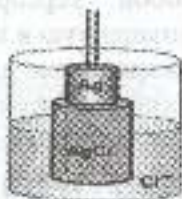
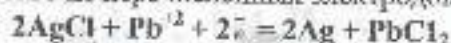
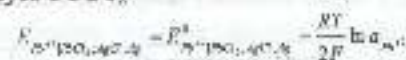


Рисунок 7.12. – Хлорсеребряный электрод – схематическое изображение

В ходе реакции плохо растворимая соль AgCl превращается в более растворимую PbCl<sub>2</sub>:



Можно доказать, что потенциал электрода зависит от соотношения произведений растворимости двух малорастворимых солей.

**Окислительно-восстановительные электроды** – это система из химически инертного металла, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы элемента.

Однако окислительно-восстановительными условиями называют такие электроды, металл которых не принимает участия в окислительно-восстановительной реакции, а является только переносчиком электронов, процесс же окисления-восстановления протекает между ионами, находящимися в растворе. Схема электрода и уравнение потенциалопределяющего процесса записывают в виде Ox + ne<sup>-</sup> ↔ Red где Ox и Red – условные обозначения окисленной и восстановленной форм вещества.

Окислительно-восстановительные электроды (системы) можно разделить на простые и сложные.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода выражается уравнением Петерса (1910):

$$\varphi_e = \varphi_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (7.15)$$

т.е. потенциал окислительно-восстановительного электрода определяется отношением активностей окисленной и восстановленной форм элемента. Эта формула может быть применена к любой окислительно-восстановительной системе:

$$\varphi_e = \varphi_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{[\text{Cr}^{+4}]}{[\text{Cr}^{+3}]} \right] \quad \varphi_e = \varphi_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \right] \\ \varphi_e = \varphi_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{[\text{MnO}_2]}{[\text{Mn}]} \right]$$



Таблица 7.2  
Сумма нормальных редокс потенциалов

Электроды	Электродная реакция	$\varphi^0, \text{В}$
Pt/Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup> + e ↔ Cr <sup>2+</sup>	- 0,400
Pt/Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup> + 2e ↔ Sn <sup>2+</sup>	+ 0,153
Pt/Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + e ↔ Cu <sup>+</sup>	+ 0,167
Pt/Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e ↔ Fe <sup>2+</sup>	+ 0,771
Pt/Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup> + e ↔ Mn <sup>2+</sup>	+ 0,51
Pt/Co <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup> + e ↔ Co <sup>2+</sup>	+ 1,817

Для сложных окислительно-восстановительных систем уравнение Петерса записывается как:

$$\varphi_c = \varphi_c^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox][H^+]}{[red]} \quad (7.16)$$

Или в общем виде:  $\text{Red} - ne - mH^+ \leftrightarrow \text{Ox}$

Наиболее широко применяемым сложным электродом является водородный электрод.

### Стандартный электродный потенциал.

#### Водородный электрод

Стандартный водородный электрод состоит из платиновой пластинки, погруженной в раствор, содержащий ионы водорода (*т.е. водный раствор кислоты*). Сквозь раствор пропускают газообразный водород, так, чтобы поток его пузырьков омывал платиновую пластинку.

Условная запись водородного электрода:  $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$

Водородный электрод называют стандартным, если соблюдаются два условия:

- давление газообразного водорода равно одной атмосфере;
- активность ионов водорода в растворе равна единице.

Потенциал стандартного водородного электрода при любой температуре условно принят равным нулю.

Водородный электрод сложен в изготовлении и эксплуатации. Платиновую пластинку перед использованием покрывают слоем электроосажденной платины. Пузырьки

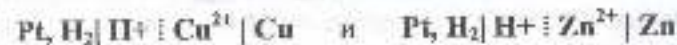
водорода пропускаются через раствор со скоростью 1–2 в секунду. Подаваемый водород должен быть тщательно очищен от примесей, особенно от соединений серы и мышьяка, от кислорода и паров воды. Сложным является и приготовление раствора с достаточной степенью точности. Чаще всего используют серную или соляную кислоты. Кроме того водородный электрод имеет довольно большой размер и небезопасен в работе.

Поэтому на практике водородный электрод используется редко, вместо него используют другие электроды сравнения, потенциалы которых предварительно точно определяют относительно водородного электрода.

**Требования к электродам сравнения:** воспроизводимые, постоянные во времени характеристики; простота изготовления и использования. Стандартный водородный электрод (или другие электроды сравнения) необходимы, чтобы определить условные электродные потенциалы других обратимых электродов.

Значения стандартных условных потенциалов при 25°C приводят в справочниках. Некоторые полуреакции и соответствующие им значения стандартных условных электродных потенциалов приведены в табл. 7.1.

Вернемся вновь к элементу Даниэля–Якоби и рассмотрим, как связаны условные потенциалы входящих в этот элемент электродов и ЭДС элемента. Чтобы измерить условные потенциалы цинкового и медного электродов, необходимо собрать две цепи, в которых слева будет водородный электрод:



Скачки потенциалов в этих цепях показаны на рис. 7.13.

ЭДС рассматриваемых цепей (*то есть условные потенциалы медного и цинкового электродов*) равны соответственно

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}} + \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} \quad (7.17)$$



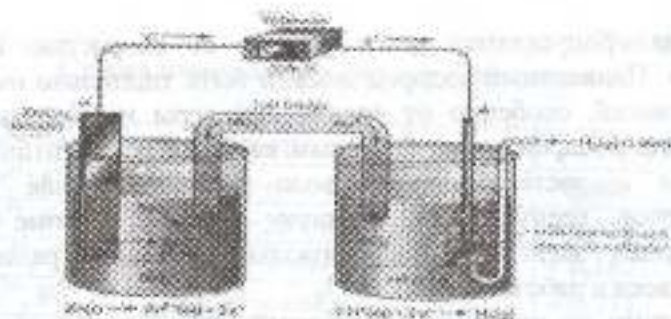


Рисунок 7.13. — Схема скачков потенциала в правильно разомкнутых цепях, собранных для измерения условных потенциалов медного и цинкового электродов

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn|H} + \varphi_{H|Zn} + \varphi_{Zn^{2+}|Zn} \quad (7.18)$$

Вычтем из (7.17) уравнение (7.18):

$$E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Cu|H} + \varphi_{H|Cu} + \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{Zn|H} - \varphi_{H|Zn} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn} \quad (7.19)$$

Те скачки потенциала, перед которыми в (7.19) стоит знак «минус» можно заметить на обратные им:

$$-\varphi_{Zn|H} + \varphi_{H|Zn} \quad \text{и} \quad -\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}$$

Соответственно, уравнение (7.19) можно переписать как

$$E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Cu|H} + \varphi_{H|Cu} + \varphi_{Cu^{2+}/Cu} + \varphi_{Zn^{2+}/Zn} \quad (7.20)$$

Сумма скачков потенциала на границах медь-платина и платина-цинк, согласно правилу Вольта равна скачку на границе медь-цинк:

$$\varphi_{Cu|H} + \varphi_{H|Zn} = \varphi_{Cu|Zn}$$

поэтому

$$E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Cu|Zn} + \varphi_{Cu^{2+}/Cu} + \varphi_{Zn^{2+}/Zn} \quad (7.21)$$

Правые части этих уравнений одинаковы, следовательно, равны и левые:

$$E = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} \quad (7.22)$$

Таким образом, ЭДС любой цепи может быть вычислена как разность условных потенциалов электродов, входящих в эту цепь. Поскольку ЭДС положительна, необходимо из большего

условного потенциала вычитать меньший. То есть положительным в цепи будет тот из электродов, условный потенциал которого имеет большее значение.

Величину ЭДС элемента, составленного из стандартных электродов, называют стандартной ЭДС. Ее величина равна разности условных стандартных потенциалов электродов:

$$E^{\circ} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} \quad (7.23)$$

### Пример

Вычислить по справочным данным о стандартных электродных потенциалах величину стандартной ЭДС элемента Даниэля-Якоби.

Согласно табл. 3.10,

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0,337 \text{ В}$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0,763 \text{ В}$$

следовательно, стандартная ЭДС элемента Даниэля-Якоби равна

$$E^{\circ} = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ В}$$

**Стеклообразующие электролиты**, первый из которых был сконструирован в 1909 г. Ф.Харбсром и З.Клеменсевичем, получили наиболее широкое распространение в лабораторной практике.

Стекло — аморфный материал, имеющий механические свойства твердого тела. Стекла образуются при переохлаждения некоторых расплавов, в результате процесса стеклования, в ходе которого охлаждающийся расплав переходит сначала в пластичное, а затем в твердое состояние. Стекла могут быть одно- или многокомпонентными.

В зависимости от того какое стеклообразующее вещество является основным, различают оксидные (силикатные, кварцевое, фосфатные...), фторидные, сульфидные и др. стекла.

Состав силикатного стекла часто характеризуют общей формулой  $R_2O \cdot RO \cdot 6SiO_2$ . Двухокись кремния  $SiO_2$  — главная составляющая силикатного стекла; ее содержание колеблется в



пределах 70–75 %. Доля оксидов щелочных металлов в стекле составляет примерно 16–17 %.

Силикатные стекла имеют определенную внутреннюю структуру, в основе которой – кремнево-кислородная сетка, причем атомы кремния могут частично замещаться атомами других элементов. В межсеточном пространстве могут находиться и передвигаться подвижные катионы, в результате чего стекла обладают некоторой электропроводностью, достаточной для того, чтобы тонкая (толщиной менее 0,1 мкм) стеклянная мембрана могла входить в состав электрической цепи.

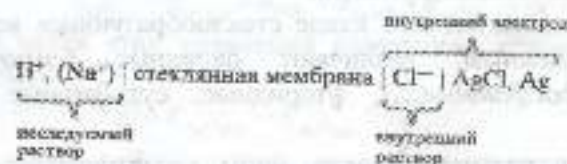
Из стеклянных электродов чаще всего встречаются и используются натрий селективные электроды.

Натриевое стекло может рассматриваться как твердый электролит, поскольку оно, находясь в растворе, способно обмениваться с раствором ионами натрия и водорода. Предварительно (перед началом работы) стеклянный электрод выдерживается определенное время в растворе HCl, при этом часть катионов натрия из поверхностного слоя стекла переходит в раствор, замещаясь на катионы H<sup>+</sup>.

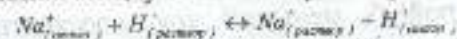
Стеклянный электрод состоит из стеклянного тонкостенного шарика, припаянного к стеклянной трубке (рис. 7.14). Внутри шарика находится электрод второго рода (например, хлорсеребряный). Стеклянный электрод может быть записан как



Рисунок 7.14 – Схема стеклянного электрода



Существует ряд теорий, объясняющих свойства и поведение стеклянного электрода. Группа диффузионных теорий рассматривала стеклянную мембрану как пористую перегородку, сквозь которую могут проходить не только ионы, но и молекулы воды. Адсорбционные теории пытались объяснить поведение электрода адсорбцией ионов на поверхности стекла. В настоящее время наиболее достоверной считается ионообменная теория, решающий вклад в развитие которой внесли исследования Б.П. Никольского<sup>2</sup>. Основой теории Никольского служит представление о равновесии в распределении ионов между стеклом и раствором:



которое характеризуется константой обмена

$$K_{\text{обм}} = \frac{a_{\text{Na}_{(\text{раствор})}^+} a_{\text{H}_{(\text{стекло})}^+}}{a_{\text{Na}_{(\text{стекло})}^+} a_{\text{H}_{(\text{раствор})}^+}}$$

Согласно расчетам по теории Никольского, потенциал стеклянного электрода выражается формулой

$$\varphi_{\text{ст.э.}} = \varphi_{\text{ст.э.}}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}_{(\text{раствор})}^+} + K_{\text{обм}} a_{\text{Na}_{(\text{раствор})}^+}) \quad (7.24)$$

где  $\varphi_{\text{ст.э.}}^0$  – стандартный потенциал стеклянного электрода. В значении  $\varphi_{\text{ст.э.}}^0$  как составная часть входит потенциал внутреннего электрода. Необходимо отметить, значение  $\varphi_{\text{ст.э.}}^0$  свое каждого электрода, кроме того, величина  $\varphi_{\text{ст.э.}}^0$  со временем может изменяться. Поэтому необходимо перед каждым измерением рН калибровать электрод по стандартным буферным растворам с точно известным рН.

<sup>2</sup> Борис Петрович Никольский – советский физикохимик и радиохимик, академик АН СССР.



### Измерение ЭДС. Элемент Вестона

ЭДС гальванического элемента нельзя точно измерить, подсоединив к его клеммам обычный вольтметр. Прибор будет показывать величину напряжения, меньшую, чем реальное значение ЭДС, на величину, равную падению напряжения на внутреннем сопротивлении самого вольтметра.

Если увеличить внутреннее сопротивление вольтметра, то через него пойдет меньший ток, соответственно, падение напряжения на вольтметре будет меньше, а измерение ЭДС — точнее. Поэтому используют катодные вольтметры с очень высоким внутренним сопротивлением ( $R \sim 10^{12} \text{ Ом}$ ).

Нужно учитывать также, что при работе гальванического элемента происходит постепенное изменение концентраций растворов, распределения зарядов, возникают градиенты концентраций и температур, в результате чего ЭДС цепи постепенно изменяется. Поэтому точные измерения ЭДС проводятся при минимальном прохождении тока. Этому условию отвечает компенсационный метод измерения ЭДС (метод Потендорфа).

Простейшая схема измерения ЭДС компенсационным методом приведена на рис. 7.15.

Исследуемый гальванический элемент, ЭДС которого на схеме обозначена  $E_x$ , подключается в боковую цепь последовательно с гальванометром  $G$ . Измеряемая ЭДС  $E_x$  компенсируется противоположной по знаку ЭДС вспомогательного гальванического элемента  $E$ , величина которой заранее известна. В ходе измерения изменяют положение точки  $C$ , то есть соотношение сопротивлений  $n$  (участка  $AC$ ) и  $n + m$  (участка  $AB$ ). Момент компенсации определяют по отсутствию тока в цепи гальванометра ( $G$ ). Это означает, что отношение ЭДС равно отношению сопротивлений:

$$\frac{E_x}{E} = \frac{n}{n + m}$$

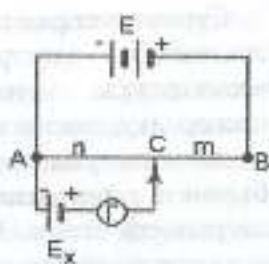


Рисунок 7.15. — Измерение ЭДС компенсационным методом

Компенсационный метод позволяет измерить полную величину ЭДС с высокой точностью, причем сопротивление соединительных проводов и гальванометра влияет на результат измерения этим методом.

Рабочий ток вспомогательного источника  $E$  предварительно устанавливают по эталонному гальваническому элементу, ЭДС которого известна с точностью до 0,001 %.

Эталонный гальванический элемент должен отвечать ряду требований. Он должен иметь определенное, постоянное, воспроизводимое, достаточно большое значение ЭДС, по возможности не зависящее от погрешности в приготовлении растворов и от контакта металлов с воздухом.

Таким требованиям удовлетворяет нормальный элемент (элемент Вестона<sup>4</sup>).

Элемент Вестона представляет собой два стеклянных сосуда, герметично закрытых сверху и соединенных друг с другом перемычкой (рис. 7.16). В устройство заливается раствор электролита (насыщенный раствор сульфата кадмия) так, чтобы уровень воздуха лежал выше перемычки. Снизу в дно сосудов впаяны платиновые проводники — вывод тока.

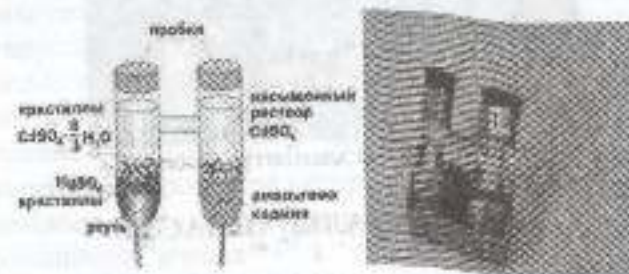


Рисунок 7.16. — Схема устройства элемента Вестона

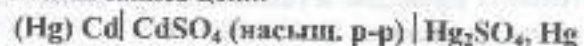
Отрицательный электрод в элементе Вестона — электрод первого рода — представляет собой амальгаму кадмия (12,5%), положительный электрод — второго рода — пасту из ртути и сульфата ртути. В элементе Вестона применяется амальгама

<sup>4</sup>Эдвард Вестон (Edward Weston) — американский физик, профессор химии и электротехники.



кадмия, а не металлический кадмий, потому что в таком виде металл более химически стоек.

Схематическая запись цепи:



Потенциал катода зависит от концентрации ионов  $SO_4^{2-}$ , потенциал анода определяется концентрацией катионов  $Cd^{2+}$ . Оба электрода находятся в насыщенном растворе, концентрация которого постоянна за счет наличия кристаллогидрата  $CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$ . Поэтому ЭДС элемента Вестона постоянна во времени.

Температурный коэффициент ЭДС элемента Вестона очень мал, поэтому при измерениях, не требующих очень большой точности, нет необходимости его термостатировать. ЭДС насыщенных элементов Вестона может десятилетиями держаться на одном и том же уровне.

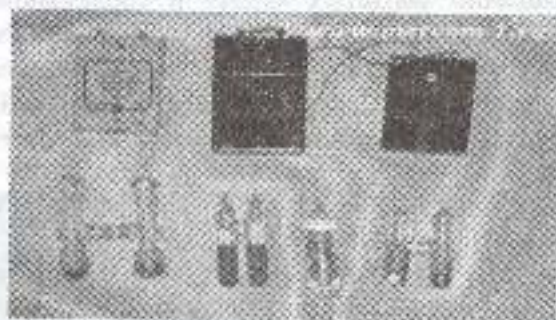


Рисунок 7.17. – Виды элементов Вестона

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА НА ВИРТУАЛЬНОМ СТЕНДЕ

**Цель работы:** в химической промышленности очень часто требуется определение значения pH растворов и активность ионов методом потенциометрическое титрование. Этот метод основан на измерении электродвижущей силы т.е. (ЭДС) и электродных потенциалов ( $\varphi$ ).

Устройство, которое образует электричество в результате химической реакции, называется *гальваническим элементом*. В таком устройстве химическая энергия преобразуется в электрическую энергию. В гальваническом элементе образуется специфический ЭДС который зависит от природы металлов электрода, концентрации электролита и температуры. В целом ЭДС равняется разности образующихся потенциалов между металлом и электролитом:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$

**Необходимые оборудования и реактивы:** аккумулятор, элемент Вестона, реохорд, каломельный и хингидроный электроды, потенциометр марки Р-375, Р-300 или РРТV – 1, медный и цинковый электрод (виде пластинки), солевой мостик, хлорид калия, растворы сульфата цинка и сульфата меди различной концентрации (0.01, 0.02, 0.05 и 0.1 моль/л) и дистиллированная вода.

**Порядок выполнения лабораторной работы:**  
Компенсационный метод измерения ЭДС.

ЭДС равняется разности потенциалов на концах правильно разомкнутой равновесной цепи. Состояние разомкнутой цепи имитируется в момент компенсации измеряемой ЭДС с помощью внешней ЭДС, имеющей определенное значение и с одной стороны подсоединенной к деревянной линейке. Измерение производят с помощью деревянной линейке, имеющей градуировку, на которую натянут провод длиной АВ с одинаковым сопротивлением по всей длине. С другой стороны, подсоединяется ячейка «+» к «-» и «-» к «-». ЭДС источников взаимно вычитается.  $E_{ист}/AB$  – величина, равная падению напряжения на каждом сантиметре. В момент компенсации ток не проходит, поэтому  $E_{ист}/AB \cdot AC = E_x$ . В этой формуле неизвестна  $E_{ист}/AB$ . Эту величину находят посредством калибровки. Для того, чтобы провести калибровку в цепь включают элемент Вестона с известной ЭДС.  $E_{ист}/AB \cdot AC1 = E_w$ . С помощью элемента Вестона проводят калибровку таким образом, чтобы  $E_{ист}/AB = E_w/AB = 1 \text{ мВ/Ом}$ .  $E_w = 1,0183$



$B = 1018,3 \text{ мВ}$ , тогда  $AB = 1018,3 \text{ Ом}$ . В результате получаем  $1 \text{ Ом} = 1 \text{ мВ}$  (рис. 7.18).

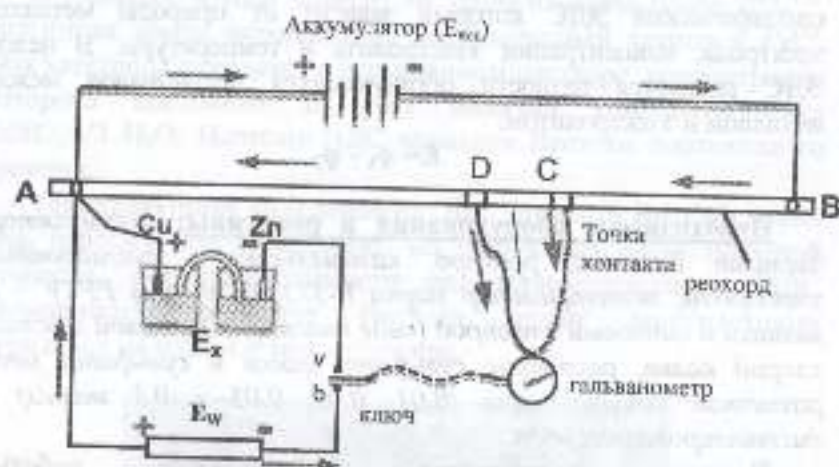
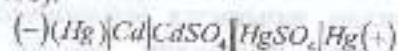


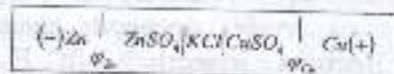
Рис. 7.18. Компенсационный метод измерения ЭДС

Элемент Даниэля-Якоби состоит из медного электрода в 1M растворе сульфата меди и цинкового электрода в 1M растворе сульфата цинка. На границе раздела двух электролитов возникает диффузионный потенциал, причиной возникновения которого является различие в подвижностях ионов электролита. Раствор хлорида калия устраняет этот диффузионный потенциал.

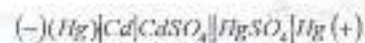
ЭДС элемента Даниэля-Якоби образуется в результате следующей реакции:



Цепь элемента Даниэля-Якоби можно выразить следующим образом,



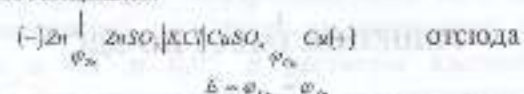
Для определения ЭДС компенсационным методом, к схеме подключается элемент Вестона-  $E_w = 1,0183 \text{ В}$ :



Затем, вычисляется точка компенсации ( $AC_w = 400$ ). Вместо элемента Вестона подключается к цепи элемент Даниэля-Якоби и для него определяется точка компенсации ( $AC_1 = 410$ ).

$$AC_w - E_w = 1,0183 \quad X = E_x = \frac{1,0183 \cdot AC_1}{AC_w - E_w}$$

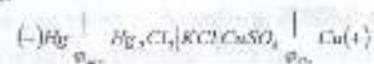
ЭДС элемента Даниэля-Якоби также можно определить методом аддитивности. Для этого отдельно используются электродные потенциалы:



Для этого составляется цепь с использованием электрода сравнения.

В этом методе в качестве электрода сравнения используется каломельный электрод  $Hg, Hg_2Cl_2, KCl$ . Разность потенциалов каломельного электрода составляет  $\varphi_{H_2} = 0,2486 \text{ В}$  при  $20^\circ\text{C}$  относительно нормального водородного электрода.

Чтобы определить потенциал медного электрода, цинковый электрод заменяют на каломельный, тогда цепь имеет следующий вид:

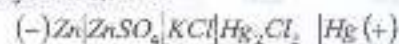


$$X = E_x = \varphi_{Cu} - \varphi_{H_2} = E_x + \varphi_{H_2}$$

Для этого элемента точка компенсации ( $AC_2 = 90$ ) находится по схеме и рассчитывается ЭДС ( $E_2$ ):

$$AC_w - E_w = 1,0183 \quad X = E_x = \frac{1,0183 \cdot AC_2}{AC_w - E_w}$$

Чтобы определить потенциал цинкового электрода, теперь вместо медного электрода подключаем каломельный электрод, и образуется цепь:



Точка компенсации ( $AC_3 = 380$ ) найдена для составленной цепи и рассчитывается ЭДС ( $E_3$ ):



$$X = E_1 - \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = E_1$$

$$\frac{AC_2 - E_1}{AC_1 - E_2} = 1,0183 \quad X = E_1 = \frac{1,0183 \cdot AC_2}{AC_1}$$

Найденные значения  $\varphi_{\text{Cu}}$  и  $\varphi_{\text{Zn}}$  ставятся в следующую формулу и вычисляется ЭДС элемента Даниэля-Якоби:

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

### ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

#### РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ЭДС

**1-задача.** Рассчитайте потенциал цинкового электрода, погруженного в раствор, содержащий 1,2 г сульфата цинка на 150 мл, при 25 °С. Степень диссоциации сульфата цинка в растворе 60% (0,6).

**Решение:** Определяем молярность раствора:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M} \quad \text{ИЛИ} \quad C = \frac{m}{V \cdot M}$$

$$C = \frac{1,2}{0,150 \cdot 161,4} = 0,0496 \text{ mol/l}$$

Концентрация ионов цинка

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = C \cdot \alpha = 0,0496 \cdot 0,6 = 0,02976 \text{ g-ion/l}$$

Рассмотрим электродный потенциал:  $\varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$

$$\varphi_{\text{Zn}}^0 = -0,763$$

$$\varphi_{\text{Zn}} = -0,763 + \frac{0,0591}{2} \lg 0,02976 = -0,763 - 0,0746 = -0,8376 \text{ V}$$

**2-задача.** Рассчитайте электропроводность гальванического элемента, состоящего из медного электрода, погруженного в 2M раствор сульфата меди, и цинкового электрода, погруженного в 0,1 M раствор сульфата цинка при 298K.

**Решение:** (+)Cu | CuSO<sub>4</sub> (2M) || ZnSO<sub>4</sub> (0,1M) | Zn (-)

$$2M \quad 0,1M$$

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

$$\varphi_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}; \quad \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} \quad \text{мВ}$$

подставляем:

$$E = \varphi_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}} - \varphi_{\text{Zn}}^0 - \frac{0,0591}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$\varphi_{\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}; \quad \varphi_{\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$$

$$E = 0,34 + 0,0295 \lg 2 - 0,763 - \lg 0,1 - 1,1 - 0,0295 \lg \frac{2}{0,1} = 1,1 + 0,0295 \cdot 1,301 = 1,133 \text{ V}$$

**3-задача.** Определите электродвижущую силу при 291 K в цепочке концентраций, состоящей из водородных электродов, погруженных в 0,1 и 0,05 M растворы азотной кислоты. Предположим, что кислота полностью диссоциирует.

**Решение:** электродвижущая сила цепочки концентраций

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} = 0,0277 \lg \frac{0,1}{0,05} = 0,0277 \cdot 0,301 = 0,017 \text{ V}$$

#### Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте концентрацию ионов кадмия в растворе 0,005 г/ион кадмиевого электрода при 298 K.
2. Рассчитайте концентрацию ионов серебра в растворе 0,03 г/ион/л в серебряном электроде при 291 K.
3. Если 1 M раствор с хицидролитом электродом разводить 100 раз, какая будет величина электродного потенциала?
4. Гальванический элемент состоит из пластин из магния и железа (II), которые вводят 1 M в раствор. Вычислите ЭДС элемента при 25 °С. Напишите реакции в ионной форме.
5. Гальванический элемент состоит из водородного электрода, погруженного в раствор неизвестных ионов водорода, и насыщенного раствора каломельных электродов. Расстояние, соответствующее элементу Нестона, оказалось равным 50 см при 291 K, а расстояние, соответствующее испытательному элементу, было 25 см. Рассчитайте pH и концентрацию ионов водорода.



## МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Для концентрированного элемента, составленного из металла А в растворах электролита В с концентрациями  $m_1$  и  $m_2$  моль/1000 г, рассчитайте ЭДС при 298 К. Значение коэффициента активности вычислите из справочника (М).

№	Вещества		$m_1$	$m_2$
	А	В		
1	Cu	CuCl <sub>2</sub>	1	2
2	Cu	CuCl <sub>2</sub>	0,2	0,05
3	Cu	CuCl <sub>2</sub>	2	0,006
4	Cu	CuCl <sub>2</sub>	0,02	0,6
5	Cu	CuSO <sub>4</sub>	0,1	0,5
6	Cu	CuSO <sub>4</sub>	0,01	1
7	Cd	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,2	0,61
8	Cd	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	0,7
9	Cd	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,05	6
10	Cd	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	7
11	Cd	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,2	8
12	Cd	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7	8
13	Cd	CdSO <sub>4</sub>	0,05	2
14	Cd	CdSO <sub>4</sub>	1	0,2
15	Cd	CdSO <sub>4</sub>	0,5	1
16	Cd	CdSO <sub>4</sub>	3	4
17	Cd	CdSO <sub>4</sub>	0,02	0,05
18	Cd	CdSO <sub>4</sub>	0,1	3
19	Zn	ZnSO <sub>4</sub>	1	7
20	Zn	ZnSO <sub>4</sub>	0,2	8
21	Zn	ZnSO <sub>4</sub>	7	8
22	Zn	ZnSO <sub>4</sub>	0,05	2
23	Zn	ZnSO <sub>4</sub>	1	0,2
24	Zn	ZnSO <sub>4</sub>	0,5	1
25	Cd	CdI <sub>2</sub>	3	4
26	Cd	CdI <sub>2</sub>	0,02	0,05

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Устройство гальванического элемента. Процессы, протекающие на электродах.

2. ЭДС гальванического элемента. Определение величины и знака электродного потенциала. Стандартный водородный электрод. Факторы, влияющие на величину электродного потенциала.

3. Уравнение Нерста.

4. Классификация электродов по их назначению. Устройство и принцип работы стеклянного электрода.

5. Какие электрохимические цепи называются концентрационными цепями?

6. Когда в электрохимической цепи возникает диффузионный потенциал и по какой причине?

7. Как можно устранить диффузионный потенциал?

8. Почему при проведении эксперимента необходимо исключать возникновение диффузионного потенциала?



### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** *Определение константы скорости реакции йодирования ацетона в кислой среде.*

Студенты определяют константу скорости реакции йодирования ацетона при различных температурах и готовят отчет.

#### Методы измерения скорости реакции

Измерение скорости реакции основано на определении концентрации одного из реагирующих веществ через различные промежутки времени с момента начала реакции. Выбор вещества, концентрация которого контролируется в ходе реакции, диктуется соображениями удобства, быстрого и точного его количественного определения.

Определение концентрации вещества в реакционной смеси выполняют с помощью либо химического анализа, либо методами физико-химического анализа, основанными на изменении какого-нибудь свойства реакционной смеси от её состава в процессе реакции. Такими свойствами являются: плотность, объем, вязкость, электрическая проводимость, изменение температуры замерзания и кипения, интенсивность окраски, тепловой эффект реакции, спектры, показатель преломления, диэлектрическая постоянная, угол вращения плоскости поляризации.

В случае применения химических методов при изучении скорости процесса обычно отбираются пробы из реакционной смеси. Затем реакция в пробе резко замедляется путём или охлаждения, или добавления инертного растворителя, устранением катализатора или совместным действием всех указанных факторов. Часто для остановки реакции в пробе добавляют вещество, которое быстро взаимодействует с одним из реагентов. Анализ выполняют объемным (реже весовым) методом.

Основными недостатками химических методов измерения скорости являются:

- 1) трудоемкость, связанная с химическим анализом большого количества проб реагирующей системы;
- 2) отбор пробы из реагирующей системы не желателен, так как он является по существу вмешательством экспериментатора в наблюдаемый процесс и может привести к его искажению;
- 3) с помощью химического метода невозможно изучать кинетику быстрых реакций, так как смешение реагентов, отбор проб и остановка реакции требуют некоторого времени (несколько секунд).

В физико-химических методах изучения скорости реакций производится непрерывное измерение какого-либо свойства реагирующей системы с помощью современных приборов. Величина этого свойства часто автоматически записывается на диаграмме. Некоторые физико-химические методы (метод остановленной струи, метод температурного скачка и др.) позволяют изучать скорость химических реакций со временем полупревращения милли- и микросекунды.

К сравнительно медленным реакциям со временем полупревращения порядка получаса и более можно применить спектроскопию, масс-спектрометрию и хроматографию. Для исследования скоростей очень быстрых реакций (с периодом полупревращения до  $10^{-7}$  и даже  $10^{-9}$  с) используются специально разработанные методы и особая аппаратура.

Экспериментальное изучение электрической проводимости растворов (кондуктометрия) является одним из важных направлений физико-химического анализа и позволяет получать информацию о различных свойствах растворов.



## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

#### ВВЕДЕНИЕ И ПОСТУЛАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Химические реакции протекают с различными скоростями. Есть очень быстрые процессы. Например, время взрыва нитроглицерина или тротила составляет порядка  $10^{-3}$  сек. Очень быстро происходят реакции между ионами в растворе:



Законы химической термодинамики не позволяют получить каких-либо данных о скоростях процессов. В термодинамике нет переменной «время». С точки зрения классической термодинамики всякая изолированная система с течением времени приходит к состоянию равновесия. Термодинамика позволяет предсказать состав и свойства системы в этом конечном равновесном состоянии, но ничего не говорит о том, как скоро оно наступит.

Наука о закономерностях протекания химических реакций во времени называется **химической кинетикой** (от греч. *kinesis* — движение). Кинетика изучает скорости реакций, анализирует механизм реакций и выявляет его зависимость от различных факторов.

Может сложиться ошибочное впечатление, что между кинетикой и термодинамикой нет ничего общего. Но это не так. Термодинамические параметры участников реакции и кинетические характеристики этой реакции взаимосвязаны; очевидным примером такой связи является **константа химического равновесия**, которая, с точки зрения термодинамики, может быть рассчитана по справочным данным:

$$K_p^0 = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

а с точки зрения химической кинетики представляет собой отношение констант скоростей прямого и обратного процессов:

$$K_p^0 = k_+ / k_-$$

**Знание законов химической кинетики** необходимо при проектировании и расчете реакторов и другой аппаратуры

химического синтеза и позволяет оптимальным образом организовать химическое производство. **Знание кинетики** позволяет направленно и осознанно изменять условия протекания реакций, добиваясь необходимой скорости. Например, сгорание автомобильного топлива должно происходить достаточно быстро, однако не со скоростью взрыва. Кинетические исследования необходимы и при изучении механизма химических реакций.

В. Оствальд писал в своей книге «**Основы физической химии**»: «*Кинетику можно рассматривать как основу науки, потому что, прежде чем установится равновесие, должен протечь процесс. Однако она развилась гораздо менее, чем статика... можно предвидеть возрастание значения кинетики, так как она дает гораздо больше объяснений относительно свойств химической системы, чем статика*».

В российской научной литературе термин «химическая кинетика» впервые появился в 1888 г. в книге петербургского профессора-химика **Н.А. Меншуткина** «Очерк развития химических воззрений».

Основным направлением исследований Меншуткина было **исследование скоростей химических реакции с участием органических соединений**. Меншуткин установил ряд важных кинетических закономерностей; его работы легли в основу классической химической кинетики.

Вклад российских ученых в развитие химической кинетики, безусловно, не ограничивается работами Меншуткина. Следует упомянуть Д.П. Коновалова (*кинетический анализ разложения третичного уксусоамилового эфира, 1886 г.*), В.А. Кистяковский (работа «Химическое превращение в однородной среде при постоянной температуре», 1894 г.), А.Н. Баха и Н.А. Шилова (*теория механизма сопряженных реакций окисления, 1897 г.*) и других.

К выдающимся достижениям кинетики можно отнести созданную академиком Н.Н. Семеновым общую теорию цепных реакций. Большой вклад в разработку теории этих процессов внесли ученики П.Н. Семенова — В.Н. Кондратьев, Н.М. Эмануэль, В.В. Воеводский, Н.С. Енихолопов, А.Б. Налбандян и др.



В 1939–1940 гг. Ю.Б. Харитон и Я.Б. Зельдович разработали теорию цепной реакции деления урана. В.А. Каргин, П.А. Бад, С.С. Медведев, В.В. Восволский начали в нашей стране исследования в области радиационной химии.

Раздел химической кинетики, в котором выводятся и анализируются уравнения зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ при постоянной температуре (без рассмотрения механизма реакции) называют **формальной (или феноменологической) кинетикой**. Одной из главных задач формальной кинетики является установление вида кинетического уравнения по экспериментальным данным.

Раздел химической кинетики, изучающий механизмы химического взаимодействия, называют **теорией химической кинетики** или **молекулярной кинетикой**.

### КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В ходе реакции исходные вещества (называемые также **реагентами**) превращаются в конечные (**продукты реакции**). Реагенты и продукты называются также участниками реакции, компонентами или реагентами.

Различают **простые** (их называют также **нормальными, одностадийными или элементарными**) реакции, которые протекают в одну стадию, и сложные. Термин «нормальная» или «простая» был предложен Я. Вант-Гоффом. Термин «элементарная» вошел в литературу в основном благодаря работам Н.Н. Семенова.

В случае простой реакции стехиометрическое уравнение реакции описывает реальный механизм процесса. Сложные реакции включают несколько элементарных стадий, в результате которых могут образовываться промежуточные продукты. Число стадий может исчисляться десятками и сотнями. Поэтому в сложных реакциях стехиометрические уравнения выражают только конечный (**суммарный**) результат процесса и не отражают истинного механизма химической реакции.

Химические реакции, протекающие в однофазных системах (в газовой фазе, в растворе, в твердой фазе) называют

гомогенными. Реакции, протекающие в гетерогенных системах (на границе раздела фаз) называют **гетерогенными**. Существуют также гомогенно-гетерогенные реакции – сложные процессы, в которых некоторые стадии являются гомогенными, а другие – гетерогенными.

Реакции могут протекать в закрытых и в открытых системах. В открытой системе помимо энергообмена происходит массообмен, то есть реакции идут в непрерывном потоке. Реакции, протекающие в закрытых системах называют **статическими**, в открытых – **динамическими**.

По виду энергии, необходимой для инициирования реакции, различают термические, фотохимические и радиационно-химические реакции. Кроме того, реакции делят на каталитические и некаталитические, на цепные и не цепные.

### СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Важнейшей характеристикой химического взаимодействия служит **скорость химической реакции**. (Если не оговорено обратное, будем предполагать, что рассматриваемая реакция идет при постоянной температуре и что в системе все вещества распределены равномерно, то есть, нет градиентов концентраций). В общем случае скорость определяется числом элементарных актов реакции, которые совершаются за единицу времени в единице объема. Скорость реакции обычно характеризуют изменением концентрации одного из участников реакции (исходных веществ или продуктов) в единицу времени. Размерность скорости – **моль·м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>; моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>**.

Скорость процесса зависит от условий, в которых протекает реакция. Для гетерогенных процессов, происходящих на поверхности раздела фаз, число актов реакции относят к единице площади поверхности. В таком случае размерность скорости – **моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>**.

Различают **среднюю скорость реакции**  $\bar{v}$  в течение некоторого времени  $\Delta t$ :

$$\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$



и истинную скорость  $w$  в данный момент  $w = \frac{dc}{dt}$

Для анализа кинетики химических процессов строят **кинетические кривые** – графики изменения концентрации участников реакции во времени. Тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой характеризует истинную скорость реакции в данной точке. Типичные кинетические кривые для односторонней реакции  $A \rightarrow B$  приведены на рис. 8.1, а.

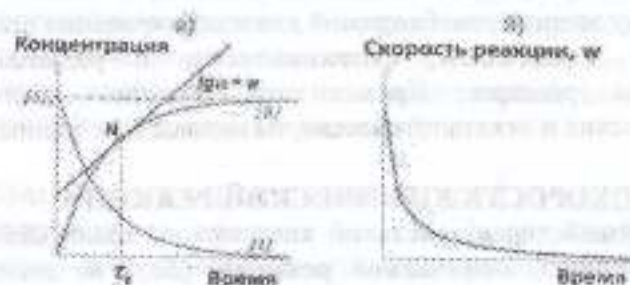


Рисунок 8.1. – Необратимая мономолекулярная реакция  $A \rightarrow B$ :

а) кинетические кривые; б) изменение скорости реакции с течением времени

Концентрация исходного вещества  $A$  в начальный момент времени обозначена  $[A]_0$ . С течением времени концентрация вещества  $A$  уменьшается, концентрация продукта реакции  $B$  – напротив, возрастает.

Тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой в точке  $N$  характеризует истинную скорость реакции в момент времени  $t_N$  (рис. 8.1, а и 8.2, а). Очевидно, что скорость реакции меняется с ходом времени (рис. 8.1, б).

Средняя скорость  $w$  характеризуется тангенсом угла наклона хорды, соединяющей две точки кинетической кривой (рис. 8.2, б).



Рисунок 8.2. – Истинная (а) и средняя (б) скорости реакции

В общем случае для реакции



скорости, выраженные через концентрации различных веществ, будут иметь различные значения и различаться по знаку. Изменение концентрации продуктов реакции положительно (их концентрации возрастают); изменение концентрации исходных веществ – отрицательно (их концентрации уменьшаются).

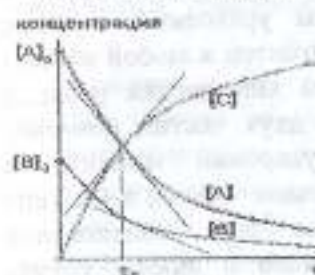


Рисунок 8.3. – Кинетические кривые необратимой реакции  $2A + B \rightarrow 2C$

Рассмотрим, к примеру, реакцию



За единичный акт этой реакции возникает две молекулы вещества  $C$ , на что расходуется молекула  $B$  и две молекулы  $A$ . Таким образом, вещество  $A$  убывает в два раза быстрее, чем вещество  $B$ . Соответственно, тангенс угла наклона касательных к кинетическим кривым в некоторой точке  $t_k$  различен (рис. 8.3).

Обычно конкретизируют, по какому веществу определяют скорость, либо используют приведенной скоростью:

$$w = -\frac{w_A}{a} = -\frac{w_B}{b} = \frac{w_C}{c} = \frac{w_D}{d}$$

где  $w_A, w_B, w_C, w_D$  – скорости процесса по веществам  $A, B, C$  и  $D$ ;

$a, b, c, d$  – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции.



**Скорость** – положительная величина, а поскольку концентрации исходных веществ с течением времени уменьшаются, то их изменение берется с минусом. В общем виде

$$w = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (8.1)$$

где  $c_i$  – концентрация  $i$ -го участника реакции,  $\nu_i$  – соответствующий стехиометрический коэффициент.

#### Принципы формальной кинетики. Константа скорости

Формальная кинетика рассматривает, прежде всего, зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. **Основная цель** – получение уравнений, которые позволяют определить концентрации реагентов в любой момент времени. Для протекания большинства химических реакций необходимо соударение как минимум двух частиц (*атомов, молекул, ионов и др.*). Частота соударений зависит от *температуры и концентрации реагирующих частиц* в единице объема. Следует допускать, что не все столкновения обязательно приводят к реакции. Однако в любом случае очевидно, что при постоянной температуре скорость реакции должна возрастать с увеличением концентрации реагентов.

**Основным постулатом химической кинетики** является утверждение о том, что скорость элементарной реакции



прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях стехиометрических коэффициентов:

$$w = k [A]^a [B]^b \quad (8.2)$$

**Важно**, основной постулат химической кинетики можно применять к реакции, только если соблюдаются следующие условия:

1. **Реакция – элементарная**, она не может быть представлена совокупностью более простых химических превращений.

<sup>1</sup> Напомним, что постулатом кинетики также являются допущения, которые принимаются без доказательства (то, как правило, с тем же обоснованием).

2. **Процесс необратим**. Обратимая реакция в любом случае является сложным процессом, поскольку состоит из, как минимум, двух элементарных стадий – прямой и обратной.

3. **Исходные концентрации реагентов близки**.

4. **Реакция является гомогенной**. Для реакций, протекающих в газовой фазе, уравнение (8.2) строго выполняется в том случае, если газ близок по свойствам к идеальному. Уравнение может использоваться и для процессов в растворах, при достаточно низкой концентрации реагентов (строго говоря – в *бесконечно разбавленных растворах*).

В общем случае, когда одно из перечисленных условий не выполняется, уравнение (8.2) записывают в виде

$$w = k [A]^n [B]^m \quad (8.3)$$

подчеркивая тем самым, что и в этом случае скорость реакции зависит от концентрации реагентов, но степени, в которые возведены концентрации, могут не совпадать со стехиометрическими коэффициентами.

Уравнения (8.2) и (8.3) называют **кинетическими уравнениями**. Кинетическое уравнение тесно связано с законом действия масс.

Впервые основной постулат кинетики был высказан, хоть и в несколько иной форме, норвежскими физико-химиками К. Гульдбергом и П. Вагге.

Величина  $k$  в уравнениях (8.2) и (8.3) по предложению Вант-Гоффа называется **константой скорости** химической реакции (*Аррениус предлагал для  $k$  иное название: «удельная скорость реакции»*). Численно константа скорости равна скорости реакции при единичных концентрациях реагентов. Константа скорости зависит от тех же факторов, что и сама скорость за исключением концентраций реагирующих веществ и времени.

Поскольку константа скорости не изменяется с течением времени, она является **фундаментальной кинетической характеристикой** реакции.

Другими важными положениями формальной кинетики



являются принцип независимости химических реакций, принцип макроскопической обратимости и принцип лимитирующей стадии. Даже самая простая с виду реакция может оказаться сложной. Невозможно сделать вывод о том, является ли реакция элементарной или нет, только по форме уравнения реакции. Так, долгое время считали простой реакцию



Но, как выяснилось, этот процесс идет по достаточно сложному механизму.

Согласно сформулированному В.Оствальдом **принципу независимости химических реакций** все простые химические реакции протекают независимо.

Любую сложную реакцию можно разбить на составляющие ее простые стадии (*элементарные акты*). Для каждой стадии выполняется основной постулат кинетики и для каждой можно записать свое кинетическое уравнение. При этом скорости и константы скоростей отдельных стадий реакции не зависят от скоростей и констант скоростей других стадий. Это не значит, что нет никакой связи между различными стадиями; такая связь прослеживается на уровне материальных балансов, за счет изменения концентраций реагентов.

Сложная реакция может включать десятки элементарных стадий. Если какая-либо из этих стадий протекает намного медленнее остальных, ее называют *лимитирующей*. Такая стадия будет определять общую скорость всего сложного процесса.

**Бытовая аналогия:** если команда бегунов участвует в эстафете, то общий результат команды будет зависеть от скорости самого слабого (*захрамывшего*) участника (рис. 8.4).



Рисунок 8.4. – К понятию «лимитирующая стадия» химической реакции

Лимитирующая стадия протекает медленно; а поскольку скорость всех остальных стадий значительно выше, считается, что на них успевают установиться равновесие. Можно сказать, что общая скорость сложной реакции равна скорости лимитирующей стадии при практической равновесности всех других стадий.

### ПОРЯДОК И МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ РЕАКЦИИ

Химические реакции классифицируют по разным признакам, в том числе *по молекулярности* и *по порядку реакции* (понятия «*порядок*» и «*молекулярность*» были введены Я. Вант-Гоффом).

**Молекулярность** определяется числом частиц (*молекул, атомов, радикалов, ионов*), одновременно участвующих в элементарном акте реакции. Различают

- мономолекулярные,
- бимолекулярные (наиболее часто встречаются) и
- тримолекулярные реакции.

Реакций большей молекулярности практически не встречается, поскольку вероятность одновременного столкновения четырех частиц пренебрежимо мала.

Сумма показателей степеней при концентрациях в кинетических уравнениях (8.2) или (8.3) называется **порядком реакции** и обозначается *n*. Для элементарной реакции

$$n = a + b$$

В общем случае

$$n = n_1 + n_2$$

Существуют реакции

- первого,
- второго и
- третьего порядков.

Порядок может быть равным нулю, может быть больше трех, или выражаться дробным числом.

Различают порядок по отдельному веществу и общий для реакции. Частный порядок  $n_i$  – показатель степени при концентрации *i*-го исходного вещества в кинетическом



уравнении.

Понятие «молекулярность» применимо только к элементарному акту реакции, понятие «порядок» — к любой сложной реакции.

Сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции и порядок могут совпадать, а могут и различаться. *Не совпадают они в трех основных случаях:*

- для сложных реакций,
- для гетерогенных реакций и
- при избытке одного из реагирующих веществ.

#### Дифференциальная и интегральные формы кинетического уравнения. Время полупревращения

Рассмотрим некую необратимую газофазную реакцию, протекающую при постоянной температуре, в закрытом сосуде неизменного объема. Пусть в этой реакции исходным веществом является идеальный газ А.

В самом общем случае зависимость скорости реакции от концентрации исходного вещества выразится дифференциальным кинетическим уравнением

$$-w = \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (8.4)$$

Знак «минус» объясняется тем, что А — это исходное вещество, концентрация которого в ходе реакции уменьшается.

Формальная кинетика зачастую ничего не говорит о реальном механизме процесса. *В рассматриваемом случае наши рассуждения никак не связаны с механизмом реакции:*

- если реакция — простая и идет в одну элементарную стадию, то  $k$  в уравнении (8.4) — истинная константа скорости, а  $n$  соответствует молекулярности реакции;

- если реакция — сложная и протекает через несколько стадий (или есть другие осложняющие ее факторы), то  $k$  в уравнении (8.4) — эффективная константа, а значение  $n$  может отличаться от стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Таким образом, уравнение (8.4) справедливо для любого (в том числе дробного или равняющегося нулю) порядка  $n$ .

Время полупревращения  $\tau_{1/2}$  — время, за которое концентрация исходного вещества уменьшится вдвое. Это время иногда называют **периодом полураспада** или **полупериодом реакции**.

В момент времени  $\tau_{1/2}$  текущая концентрация исходного вещества А составляет половину начальной:

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

<p>для <math>n \neq 1</math></p> $\tau_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \left( \frac{1}{[A]_0^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}/2} \right)$ $\tau_{1/2} = \frac{2^{1/n} - 1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}} \quad (8.5)$	<p>для <math>n = 1</math></p> $\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{1/2[A]_0}$ $\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 \quad (8.6)$
--	--

В соответствии с уравнениями (8.5) и (8.6) для любой реакции время полупревращения ( $\tau_{1/2}$ ) — обратно пропорционально исходной концентрации  $[A]_0$ , взятой в степени, на единицу меньшей, чем порядок реакции. Можно предложить для времени полупревращения обобщенную формулу вида

$$\tau_{1/2} = \frac{const}{[A]_0^{n-1}} \quad (8.7)$$

где в числителе — некоторая константа (значение этой константы может быть различным в зависимости от порядка реакции).

Если в реакции участвует несколько исходных веществ (например, два А и В), то и в дифференциальную форму кинетического уравнения могут входить концентрации нескольких реагентов:

$$-w = \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n[B]^m$$

В этом уравнении три переменных величины — две концентрации  $[A]$  и  $[B]$ , и время  $t$ . Проинтегрировать уравнение в таком виде невозможно; необходимо преобразовать его.

Поскольку вещества А и В — участники одной реакции, то



изменения их концентраций взаимосвязаны, и эту взаимосвязь можно выявить и использовать. Например, можно выразить концентрацию вещества В через концентрацию вещества А. После такого преобразования в кинетическом уравнении останется две переменных — концентрация [А] и время t.

Полученные интегральные формы кинетических уравнений позволяют сделать ряд выводов для односторонних реакций, порядок которых равен целому числу (0, 1, 2, 3...).

Рассмотрим эти выводы.

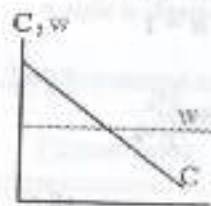


Рисунок 8.5. Кинетическая кривая и зависимость скорости от времени для реакции нулевого порядка.

### Реакции нулевого порядка

Существуют реакции, скорость которых постоянна во времени (не зависит от концентрации реагирующих веществ). Это реакции нулевого порядка.

Кинетическая кривая такой реакции приведена на рис. 8.5.

Нулевой порядок характерен для ряда гетерогенных процессов. По нулевому порядку идут, в частности, некоторые каталитические реакции на поверхности твердых катализаторов, например, дегидрирование паровой муравьиной кислоты на поверхности металла:



Скорость этой реакции зависит от поверхности катализатора и не зависит от концентрации (давления) исходного вещества:

$$w = k_{\text{эф}} [\text{HCOOH}]^0 = k_{\text{эф}} \quad (8.8)$$

Нулевой порядок реакции однозначно указывают на то, что процесс идет по сложному механизму, поэтому константа скорости в уравнении (8.8) является эффективной константой.

При подстановке  $n = 0$  в уравнение (8.0) получим:

$$\frac{1}{-1} \left( \frac{1}{[A]^0} - \frac{1}{[A]_0^0} \right) = -kt$$

или

$$[A]_0 - [A] = kt$$

Таким образом, зависимость концентрации от времени на рис. 8.5 описывается уравнением прямой линии

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (8.9)$$

Из (8.9) следует, что тангенс угла наклона кинетической прямой (рис. 8.5) численно равен константе скорости.

Несложно получить выражения для константы скорости нулевого порядка и для времени полупревращения:

$$k = \frac{1}{t} ([A]_0 - [A]) \quad (8.10)$$

Размерность константы нулевого порядка [моль/л·мин].

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (8.11)$$

Для реакции нулевого порядка время полупревращения прямо пропорционально начальной концентрации.

### Реакции первого порядка

Скорость реакции первого порядка прямо пропорциональна концентрации исходного вещества в первой степени:

$$w = k[A]$$

Можно выделить ряд случаев, когда химическая реакция протекает по первому порядку.

#### Простые (элементарные) мономолекулярные реакции первого порядка $A \rightarrow B$

Такой элементарный процесс чаще всего является одним из этапов сложной химической реакции.

Дело в том, что, в принципе, все химические реакции обратимы, то есть могут идти как в прямом, так и в обратном направлении. Другими словами, любая химическая реакция — это сложный процесс, включающий, как минимум, две стадии: прямую элементарную реакцию и обратную элементарную реакцию. Когда система доходит до состояния равновесия, в состав реакционной смеси входят как продукты реакции, так и исходные вещества. (Напомним, что равновесный состав газовой реакции в идеальной системе определяется, в соответствии с законом действия масс, константой равновесия  $K_p$ ).



Интенсивность протекания прямой и обратной стадий процесса может быть различной.

В тех случаях, когда концентрации исходных веществ в равновесном состоянии настолько малы, что ими можно пренебречь (обычно это бывает в тех случаях, когда один из продуктов выводится из зоны реакции, например, выпадает в осадок), можно считать, что протекает только прямой процесс. Такую реакцию можно считать необратимой (односторонней).

К односторонним мономолекулярным процессам можно отнести реакции разложения паров простых эфиров



и некоторые другие.

Необходимо отметить, что мономолекулярные процессы возможны лишь в том случае, когда исходная частица  $A$  обладает достаточной внутренней энергией. В других случаях для протекания мономолекулярного процесса необходима предварительная активация исходного вещества. Активные частицы могут образовываться под действием света, электрического разряда, поглощения рентгеновского излучения. Известны мономолекулярные реакции, протекающие при высоких температурах (при термической активации), например, диссоциация газообразного йода при температурах выше  $700^\circ\text{C}$ :



При термической активации активные частицы появляются в результате перераспределения энергии при столкновении двух молекул. Такие столкновения по своей сути бимолекулярны, и поэтому реакции термического разложения часто называют *псевдомономолекулярными*.

#### *Бимолекулярные реакции при большом избытке одного из реагирующих веществ*

В этом случае реакцию иногда называют **реакцией псевдопервого порядка**. Так, бимолекулярная реакция гидролиза этилового эфира муравьиной кислоты



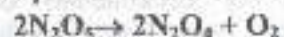
при большом избытке воды протекает как реакция первого

порядка; ее скорость зависит только от концентрации эфира:

$$w = k_{\text{app}} [\text{HCOOC}_2\text{H}_5]$$

*Сложные реакции, протекающие по законам первого порядка.*

Например, реакция разложения пентаоксида азота



для которой кинетическое уравнение

$$w = k_{\text{app}} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Скорость сложной реакции, протекающей по первому порядку, может зависеть от концентрации нескольких реагентов, например, в таком гипотетическом случае:

$$w = k_{\text{app}} [A]^{1/2} [B]^{1/2}$$

суммарный порядок  $n = 1/2 + 1/2 = 1$ .

Получим из зависимости концентрации от времени для реакции первого порядка:

$$[A]_t / [A]_0 = e^{-kt}$$

откуда

$$[A] = \frac{[A]_0}{e^{kt}} = [A]_0 e^{-kt} \quad (8.12)$$

Проанализируем уравнение (4.19). В начальный момент времени (при  $t = 0$ )

$$e^{-kt} = 1 \quad \text{и} \quad [A] = [A]_0$$

По мере увеличения  $t$  знаменатель дроби  $[A]_0 / e^{kt}$  будет расти, следовательно, значение  $[A]$  будет уменьшаться. При стремлении времени  $t$  к бесконечно большому значению знаменатель дроби  $[A]_0 / e^{kt}$  станет бесконечно большим; следовательно, при  $t \rightarrow \infty$   $[A] \rightarrow 0$ .

Таким образом, для реакции первого порядка характерна экспоненциальная зависимость концентрации от времени (рис. 8.6).

В случае простой реакции  $A \rightarrow B$  приращение концентрации продукта реакции  $B$  равно убыли концентрации исходного вещества  $A$ . То есть, с учетом (8.12),

$$[B] = [A]_0 (1 - e^{-kt}) = [A]_0 - [A]_0 e^{-kt} \quad (8.13)$$



Проанализируем уравнение (8.13): в начальный момент времени

$$\text{при } t=0 \quad e^{kt} = 1; \quad [B] = 0$$

По мере увеличения  $t$  знаменатель дроби  $1/e^{kt}$  будет расти, следовательно, значение  $(1 - 1/e^{kt})$  будет увеличиваться. При стремлении времени к бесконечно большому значению знаменатель дроби  $1/e^{kt}$  станет бесконечно большим, а сама дробь станет пренебрежимо малой; следовательно,

$$\text{при } t \rightarrow \infty \quad [B] \rightarrow [A]_0$$

Кинетическая кривая для вещества  $B$  является зеркальным отражением кинетической кривой вещества  $A$  (рис. 8.7).

Прологарифмируем уравнение (8.11):

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (8.14)$$

Выражение (8.14) — это уравнение прямой линии в координатах

$\ln[A] = f(t)$ , причем угловой коэффициент численно равен константе скорости, взятой с обратным знаком (рис. 8.7).

Размерность константы первого порядка — размерность времени в минус первой степени (например,  $[c^{-1}]$ ,  $[\text{мин}^{-1}]$ ,  $[ч^{-1}]$ ).

Время полупревращения реакции первого порядка постоянно (8.6). Оно не зависит от начальной концентрации (рис. 8.8) и обратно пропорционально константе скорости процесса.

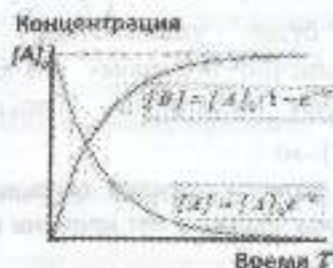


Рисунок 8.6. — Кинетические кривые реакции первого порядка  $A \rightarrow B$

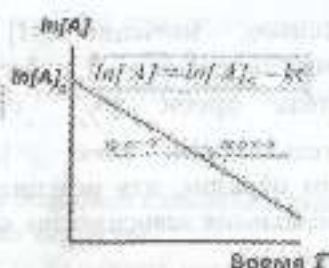


Рисунок 8.7. — Линеаризация кинетической кривой реакции первого порядка

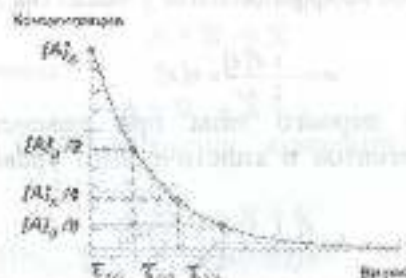


Рис. 8.8. — Время полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации

### Второй порядок

Скорость реакции второго порядка пропорциональна концентрации во второй степени. По второму порядку протекают простые (элементарные) бимолекулярные реакции.

Элементарные бимолекулярные реакции можно разделить на два типа по исходным веществам:

1) Реагировать друг с другом могут две молекулы разных веществ:



Кинетическое уравнение для такой реакции:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (8.15)$$

Если исходные концентрации реагентов  $A$  и  $B$  одинаковы

$$[A]_0 = [B]_0$$

то и текущие концентрации будут равными

$$[A] = [B]$$

в этом случае уравнение (8.15) сведется к

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (8.16)$$

Случай, когда концентрации  $[A]_0$  и  $[B]_0$  различны, будет рассмотрен отдельно.

2) Реагировать друг с другом могут две молекулы одного и того же вещества:



в этом случае дифференциальная форма кинетического уравнения будет содержать множитель  $1/2$ , связанный со



стехиометрическим коэффициентом у вещества А в уравнении реакции:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (8.17)$$

Для реакции первого типа при равенстве начальных концентраций реагентов и кинетического уравнения (8.16) из (8.17)

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) \quad (8.18)$$

или

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

Решение для реакции второго типа и кинетического уравнения (8.18) будет отличаться множителем 1/2:

$$k = \frac{1}{2\tau} \left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

Из уравнения (8.18) следует, что размерность константы второго порядка — размерность времени в минус первой степени, умноженная на размерность концентрации в минус первой степени, например,  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Выведем из (8.18) зависимость концентрации от времени для реакции второго порядка:

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k\tau[A]_0} \quad (8.19)$$

В начальный момент времени (при  $\tau = 0$ )

$$[A] = [A]_0$$

По мере увеличения  $\tau$  знаменатель дроби  $\frac{[A]_0}{1 + k\tau[A]_0}$  будет расти, следовательно, значение  $[A]$  будет уменьшаться. При стремлении времени  $\tau$  к бесконечно большому значению знаменатель дроби  $\frac{[A]_0}{1 + k\tau[A]_0}$  станет бесконечно большим; следовательно,

$$\text{при } \tau \rightarrow \infty [A] \rightarrow 0$$

Бимолекулярные процессы можно разбить на две группы по продуктам реакции:

1) реакции присоединения



2) реакции обмена



Рассмотрим, как изменяется концентрация продуктов реакции



Будем считать, что в начальный момент времени реакционная смесь не содержала продуктов реакции X и Y, а только исходные вещества A и B.

Приращение концентрации продукта реакции [X] равно убыли концентрации исходного вещества

$$[X] = [A]_0 - [A]$$

Текущие концентрации продуктов реакции одинаковы  $[X] = [Y]$ . Таким образом, кинетическая кривая для продуктов реакции описывается уравнением

$$[X] = [Y] = [A]_0 \left( 1 - \frac{1}{1 + k\tau[A]_0} \right) = \frac{k\tau[A]_0^2}{1 + k\tau[A]_0} \quad (8.20)$$

Проанализируем уравнение (8.20): в начальный момент времени (при  $\tau = 0$ )  $[X]_0 = 0$

По мере увеличения  $\tau$  и числитель, и знаменатель дроби  $\frac{k\tau[A]_0^2}{1 + k\tau[A]_0}$  будут расти. При стремлении времени  $\tau$  к бесконечно большому значению единицей в знаменателе можно будет пренебречь:

$$1 + k\tau[A]_0 \approx k\tau[A]_0$$

и тогда 
$$\frac{k\tau[A]_0^2}{1 + k\tau[A]_0} \approx [A]_0$$

следовательно, при  $\tau \rightarrow \infty [B] \rightarrow [A]_0$

Кинетическая кривая для продукта реакции X является зеркальным отражением кривой исходного вещества A и в пределе стремится к уровню  $[A]_0$  (рис. 8.9).





Рисунок 8.9. – Кинетические кривые реакции второго порядка



В случае реакции присоединения



приращение концентрации продукта реакции  $[X]$  вдвое меньше равно убыли концентрации исходного вещества:

$$[x] = \frac{[A]_0 - [A]}{2}$$

Кинетическая кривая для вещества  $X$  в пределе стремится к уровню  $1/2[A]_0$  (рис. 8.10).

Мы показали, что кинетические кривые реакций разных порядков описываются различными уравнениями; константы скоростей реакций разных порядков имеют разную размерность.

На рис. 8.11 приведены кинетические кривые для двух реакций – первого и второго порядков – при одинаковых начальных концентрациях и одинаковых константах.

Из рис. 8.11 можно видеть, что на начальном этапе изменение концентрации исходного вещества в реакции второго порядка протекает быстрее, чем в реакции первого порядка. Однако, когда время от начала реакции относительно велико, соотношение скоростей изменяется. Отсюда важный вывод: нельзя сравнивать друг с другом реакции разных порядков.

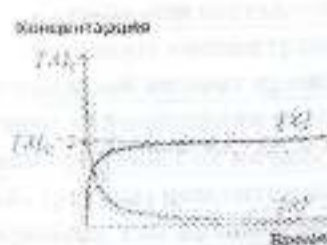


Рисунок 8.10. – Кинетические кривые реакции второго порядка  $2A \rightarrow X$

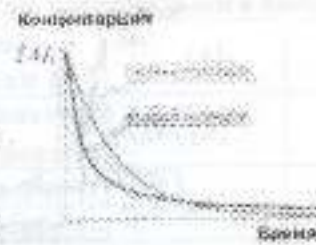


Рисунок 8.11 – Кинетические кривые реакций 1 и 2 порядка при равных  $[A]_0$  и  $k$

Преобразуем уравнение (8.19), выразив из него  $1/[A]$ :

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (8.21)$$

Выражение (8.21) – это уравнение прямой линии в координатах  $1/[A] = f(t)$ , причем угловой коэффициент численно равен константе скорости (рис. 8.12). Определим из время полупревращения для реакции второго порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (8.22)$$

Следовательно, для реакции второго порядка время полупревращения обратно пропорционально начальной концентрации (рис. 8.13).

К необратимым бимолекулярным процессам можно отнести, например, реакцию между ионами, приводящую к образованию малорастворимой соли:

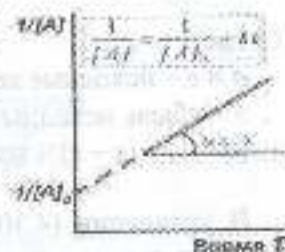


Рисунок 8.12. – Демонстрация линейности кривой реакции второго порядка



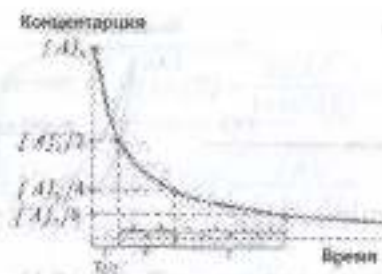


Рисунок 8.13. — Время полупревращения реакции второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации

Рассмотрим случай бимолекулярной реакции



если концентрации исходных веществ различны:  $[A]_0 \neq [B]_0$ . В этом случае дифференциальная форма кинетического уравнения будет выглядеть как

$$w = -\frac{d[A]}{d\tau} = k[A][B] \quad (8.23)$$

Если используются иные способы обозначения концентраций, то уравнение (8.23) может быть записано в следующих формах:

$$w = -\frac{dc}{d\tau} = kc_1c_2$$

или

$$w = \frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x)$$

где

$a$  и  $b$  — исходные концентрации реагентов  $A$  и  $B$ ;

$x$  — убыль исходных веществ к моменту времени  $\tau$ ;

$(a-x)$  и  $(b-x)$  — текущие концентрации реагентов  $A$  и  $B$ .

В уравнении (4.30) три переменных:  $\tau$ ,  $[A]$  и  $[B]$ . Чтобы разделить переменные и проинтегрировать уравнение, выразим  $[B]$  через  $[A]$ . Для этого воспользуемся уравнением материального баланса, данные для составления которого приведены в табл. 8.2.

Таблица - 8.2

Данные для составления материального баланса		
Исходные концентрации в начальный момент времени $\tau = 0$	$[A]_0$	$[B]_0$
Текущие концентрации в некоторый момент времени $\tau$ от начала реакции	$[A]$	$[B]$
Убыль (расход) реагентов к моменту времени $\tau$ от начала реакции	$[A]_0 - [A]$	$[B]_0 - [B]$

Поскольку в каждом акте реакции одна молекула  $A$  реагирует с одной молекулой  $B$ , то расход реагентов в ходе процесса одинаков:

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$$

откуда

$$[B] = [B]_0 - [A]_0 + [A] \quad (8.24)$$

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k[A][B] = k[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])$$

Обозначим  $[B]_0 - [A]_0 = M$ :

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k[A](M + [A])$$

Разделим переменные в кинетическом уравнении

$$\frac{d[A]}{[A](M + [A])} = -k d\tau$$

и проинтегрируем, выбрав в качестве пределов интегрирования начальный момент времени ( $\tau = 0$ ,  $[A] = [A]_0$ ) и некоторый момент времени  $\tau$  после начала реакции, которому соответствует концентрация  $[A]$ :

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A](M + [A])} = \int_0^{\tau} k d\tau \quad (8.25)$$

Используем математическое преобразование:

$$\frac{1}{[A](M + [A])} = \frac{1}{M} \left[ \frac{1}{[A]} - \frac{1}{M + [A]} \right]$$

из которого следует, что

$$\frac{1}{[A](M + [A])} = \frac{1}{M} \left[ \frac{1}{[A]} - \frac{1}{M + [A]} \right]$$

С учетом этого перепишем (8.) как

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{M[A]} + \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{M(M + [A])} = \int_0^{\tau} k d\tau$$



$$-\frac{1}{M} \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} + \frac{1}{M} \ln (M - [A]_t) = -kt$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} + \ln \frac{M + [A]}{M + [A]_0} = Mkt$$

$$\ln \frac{[A]_0 (M + [A])}{[A] (M + [A]_0)} = Mkt$$

или, учитывая, что  $M = [B]_0 - [A]_0$ ,

$$\ln \frac{[A]_0 ([B]_0 - [A]_0 + [A])}{[A] ([B]_0 - [A]_0 + [A]_0)} = ([B]_0 - [A]_0)kt$$

Используем (8.21) и получим окончательное выражение:

$$\ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = ([B]_0 - [A]_0)kt$$

Таким образом, константа скорости реакции второго порядка при неравенстве начальных концентраций реагентов выражается уравнением

$$k = \frac{1}{t([B]_0 - [A]_0)} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} \quad (8.25)$$

Это уравнение при другом способе обозначения концентраций будет выглядеть следующим образом:

$$k = \frac{1}{t(a-x)} \ln \frac{a(a-x)}{a(a-x)}$$

### Третий порядок

Скорость реакции третьего порядка пропорциональна концентрации в третьей степени.

По третьему порядку протекают простые (элементарные) тримолекулярные реакции, например

1.  $A + B + C \rightarrow \text{продукты}$   $\frac{d[A]}{dt} = k[A][B][C]$
2.  $2A + B \rightarrow \text{продукты}$   $-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]$
3.  $3A \rightarrow \text{продукты}$   $-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$

Решение кинетических уравнений оказывается достаточно сложным и приводиться не будет; будут приведены без вывода некоторые итоговые уравнения.

Для первой реакции ( $A + B + C \rightarrow \text{продукты}$ ) при неравенстве начальных концентраций получим следующее выражение для константы:

$$k = \frac{1}{t([A]_0 - [B]_0)([B]_0 - [C]_0)([C]_0 - [A]_0)} \times$$

$$\times \ln \left\{ \frac{([A]_0)^{[A]_0 - [C]_0}}{[A]} + \frac{([B]_0)^{[B]_0 - [C]_0}}{[B]} + \frac{([C]_0)^{[C]_0 - [A]_0}}{[C]} \right\}$$

Для второй реакции ( $2A + B \rightarrow \text{продукты}$ ) при неравенстве начальных концентраций получим:

$$k = \frac{2}{at} \left[ M \left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) + \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \right]$$

где  $M = \frac{[B]_0 - [A]}{2}$

Рассмотрим подробнее лишь самый простой вариант: решение кинетического уравнения для первого случая ( $A + B + C \rightarrow \text{продукты}$ ), при условии, что все компоненты  $A, B$  и  $C$  — были взяты в равных количествах. Если  $[A] = [B] = [C]$ , то скорость реакции равна

$$v = \frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$$

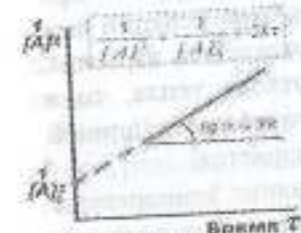


Рисунок 8.14 — Линеаризация кинетической кривой реакции третьего порядка

Из общей формулы получим выражение для константы скорости при  $n = 3$ :

$$k = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) \quad (8.26)$$

или

$$k = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$$

Размерность константы третьего порядка  $l^3 \text{ моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$ . Для реакции третьего порядка время полупревращения обратно пропорционально квадрату начальной концентрации:



$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k[A]_0^2} \quad (8.27)$$

Выразим из равенства (8.27) значение  $\frac{1}{[A]}$ :

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt$$

Это — уравнение прямой (рис. 8.14) в координатах  $\frac{1}{[A]} = f(t)$ ,

причем угловой коэффициент прямой равен  $2k$ .

Следовательно, для реакции третьего порядка линейной будет зависимость величины, обратной квадрату концентрации исходного вещества от времени.

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Влияние температуры на скорость протекания реакций очень велико. С повышением температуры скорость химических реакций, как правило, резко возрастает. Например, водород с кислородом практически не реагируют при комнатной температуре, при  $300^\circ\text{C}$  скорость этой реакции еще незначительна, а уже при  $700^\circ\text{C}$  она протекает со взрывом. Если экзотермическая реакция идет без отвода тепла, то в результате протекания самой реакции температура реакционной смеси растет, и процесс самопроизвольно ускоряется.

Лишь для небольшого числа реакций влияние температуры на скорость незначительно и еще меньше число тех реакций, которые при повышении температуры замедляются.

Степень влияния температуры на скорость и константу скорости позволяет оценить приближенное **правило Вант-Гоффа**<sup>2</sup>: при повышении температуры на десять градусов скорость реакции увеличивается примерно в 2–4 раза. Для характеристики этой зависимости был введен **температурный коэффициент скорости реакции**  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \approx 2-4 \quad (8.28)$$

где  $k_T$  — константа скорости реакции при некоторой температуре  $T$ ,  $k_{T+10}$  — константа скорости этой же реакции при

<sup>2</sup>Правило Вант-Гоффа является эмпирическим и применимо только в очень ограниченном интервале температур.

температуре, на 10 градусов большей, чем  $T$ . Или, для любого интервала температур,

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (8.29)$$

Таким образом, повышение температуры на сто градусов вызовет ускорение реакции примерно в  $3^{10} \approx 60$  тысяч раз.

Термодинамическое обоснование зависимости  $k = f(T)$  было дано Вант-Гоффом: он показал, что она может быть выведена из уравнения изобары (изохоры) химической реакции. Эти уравнения в общем виде (без указания условий протекания процесса) записываются как

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

или

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_{-1}}}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

где  $K$  — константа равновесия,  $Q$  — тепловой эффект реакции,  $k_1$  и  $k_{-1}$  — константы скорости прямой и обратной реакции.

Вант-Гофф высказал предположение о том, что тепловой эффект реакции можно «разделить» на две энергетические составляющие  $E_1$  и  $E_{-1}$ , относящиеся соответственно к прямой и обратной реакциям:

$$Q = E_1 - E_{-1}$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_{-1}}{RT^2}$$

следовательно,

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{E_1}{RT^2} = \frac{d \ln k_{-1}}{dT} - \frac{E_{-1}}{RT^2} = \text{const} \quad (8.30)$$

Опыты показали, что константа в уравнении (8.30) равна нулю, то есть

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (8.31)$$

Это — дифференциальная форма уравнения Аррениуса. Аррениус смог рассчитать константы скорости точнее, чем это сделали авторы проанализированных работ. Вместо



эмпирической константы  $B$  Аррениус ввел в уравнение новую величину, которую назвал энергией активации  $E_A$ :

$$k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (8.32)$$

Так было получено уравнение Аррениуса (экспоненциальная форма), которое вскоре стало общепризнанным, поскольку оказалось достаточно точным для многих реакций.

Если проинтегрировать уравнение (8.31) (считая  $E_A$  не зависящей от температуры) в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ , и от  $k_1$  (константа скорости реакции при температуре  $T_1$ ) до  $k_2$  (константа скорости реакции при температуре  $T_2$ ), то получим

$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E_A}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8.33)$$

Это еще одна, часто используемая, интегральная форма уравнения Аррениуса.

### ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Величина  $E_A$  в уравнении Аррениуса (8.31) имеет размерность энергии и носит название энергии активации. Энергия активации – это не какая-то особая форма энергии. Вводя понятие об энергии активации, Аррениус исходил из предположения, что вступить в реакцию могут не все молекулы, а лишь те, которые обладают достаточным запасом энергии, равным  $E_A$ . Доля таких молекул невелика.

Энергию активации можно определить как минимальный избыток энергии (по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре), которой должны обладать молекулы, чтобы вступить в химическую реакцию. Значения энергии активации элементарных реакций обычно находятся в интервале от 80 до 200 кДж/моль. Реакции с  $E_A < 20$  кДж/моль протекают практически мгновенно. Для реакций с участием радикалов величина  $E_A$  составляет от 1 до 60 кДж/моль.

В современной справочной литературе принято приводить

не величину самой энергии активации (кДж/моль), а значение отношения  $E_A/R$ , которое обозначают  $K$ .

Молекулы газа, находящегося при постоянной температуре, имеют различные скорости движения. При каждом столкновении двух молекул кинетическая энергия перераспределяется между ними, однако общая сумма всех энергий остается постоянной. Если рассматривать не только кинетическую, но и другие формы энергии, которыми обладают молекулы, то следует воспользоваться распределением Больцмана, согласно которому среднее число молекул  $N_0$  обладающих энергией  $E_A$  равно

$$N_0 = N e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

где  $N$  – общее число молекул. Обозначим  $N^*$  число частиц, обладающих энергией, равной  $E_A$ . Доля таких частиц в системе определится формулой

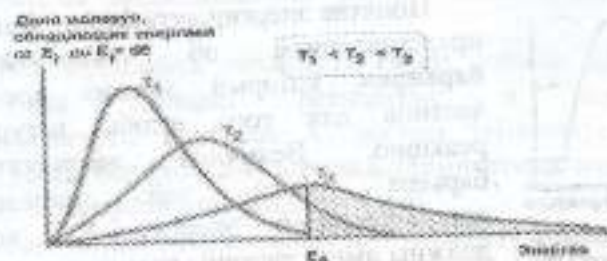


Рисунок 8.15 – Распределение молекул по энергии при различных температурах. Площадь под кривой – величина постоянная, равная единице. Заштрихованная область характеризует долю активных молекул

$$\frac{N^*}{N} = e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

В реакции, протекающей со средней скоростью, доля активных молекул находится в пределах от  $10^{-20}$  до  $10^{-12}$ . Если доля активных молекул меньше  $10^{-20}$ , то реакция практически не идет. С повышением температуры доля активных молекул повышается (рис. 8.15).



### Пример

Рассмотрим реакцию, протекающую при температуре 300 К, энергия активации которой 100 кДж/моль. Доля активных молекул в такой реакции составит

$$\frac{N_{\text{акт}}}{N} = e^{\frac{-100000}{8,314 \cdot 300}} = 3,8 \cdot 10^{-19}$$

При повышении температуры до 400 градусов доля активных молекул составит

$$\frac{N_{\text{акт}}}{N} = e^{\frac{-100000}{8,314 \cdot 400}} = 8,7 \cdot 10^{-14}$$

$$\frac{8,7 \cdot 10^{-14}}{3,8 \cdot 10^{-19}} = 22894,74$$

То есть при повышении температуры на 100 градусов доля активных молекул возрастет почти в 23 тысячи раз.

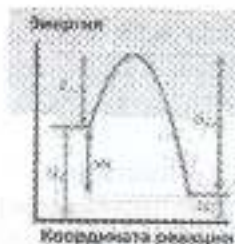


Рисунок 8.16. Энергетические уровни в ходе экзотермической реакции

Понятие энергии активации смыкается с представлением об «энергетическом барьере», который должна преодолеть частица для того, чтобы вступить в реакцию. Величина энергетического барьера равна той минимальной дополнительной энергии  $E_A$ , которую должны иметь частицы исходного вещества, вступающие в реакцию (рис. 8.16). В ходе

химической реакции (на рисунке представлен график экзотермического процесса, протекающего в изобарных условиях) происходит переход из состояния 1 (средняя энергия  $U_1$  молекул исходного вещества) в состояние 2 (средняя энергия  $U_2$  продуктов реакции). В ходе реакции молекула исходного вещества должна каким-то образом получить дополнительную (по сравнению со средним уровнем) энергию  $E_{A1}$  и, как принято говорить, преодолеть «энергетический барьер». При протекании реакции в обратном направлении энергия активации равна  $E_{A2}$ . Разность энергий активации прямого и обратного процессов равна тепловому эффекту реакции:

$$U_1 - U_2 = E_{A1} - E_{A2} = \Delta H \quad (8.34)$$

Теория «энергетического барьера» и предположение о существовании активных молекул хорошо объясняют ряд экспериментальных фактов:

– число столкновений молекул, происходящих за единицу времени (которое можно рассчитать, зная температуру и давление газа) обычно значительно больше, чем число актов химической реакции;

– скорость реакции при повышении температуры возрастает значительно быстрее, чем число столкновений молекул газа (которое пропорционально корню из температуры);

– для ряда процессов, имеющих отрицательное значение функции Гиббса (то есть термодинамически возможных) показано, что молекулы реагентов могут находиться в соприкосновении и не вступать в реакцию длительное время.

С учетом сказанного можно уточнить понятие элементарной реакции: *элементарной* называется реакция, в ходе которой преодолевается только один энергетический барьер.

Теория Аррениуса объясняет также, почему повышение температуры смещает равновесие в направлении эндотермического процесса. С ростом температуры всегда сильнее увеличивается скорость эндотермического направления реакции: его энергия активации больше.

Сказанное выше справедливо для элементарных реакций.

В случае, если реакция сложная и состоит из достаточно большого числа элементарных стадий, то она характеризуется эффективной константой скорости  $k_{\text{эф}}$  и эффективной (эмпирической) энергией активации  $E_{A,\text{эф}}$ . Напомним, что эффективная константа скорости – это наблюдаемая величина, значение которой определяют из экспериментальных кинетических данных.

Константа  $k_{\text{эф}}$  может быть связана с константами скоростей отдельных стадий реакции математическими выражениями различной сложности.

Эффективная энергия активации также будет некоторой функцией энергий активации различных стадий.



### Экспериментальное определение энергии активации

Для определения энергии активации необходимо провести реакцию при нескольких температурах и вычислить соответствующие константы скорости.

Если известны константы  $k_1$  и  $k_2$ , определенные при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ , то пользуются уравнением (8.35), полученным из (8.30):

$$E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (8.35)$$

Для более точного определения  $E_A$  необходимо больше экспериментальных данных. Если они имеются, то можно использовать графический метод.

Энергию активации можно вычислить и непосредственно из скоростей реакции при разных температурах.

Для этого необходимо получить кинетические кривые реакции как минимум при двух температурах. Поскольку скорость зависит от концентрации, эти опыты следует проводить при одинаковых исходных составах реакционной смеси. Для расчета  $E_A$  используют скорости реакции при одной и той же глубине превращения (начальные скорости, или в момент 50% превращения, и т.п.).

$$\ln \frac{w_2}{w_1} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{w_2}{w_1}$$

Если воспользоваться начальным участком кинетической кривой и определить изменение концентрации исходного вещества при двух температурах за одинаковое небольшое время  $\Delta t$  (рис. 8.17), то

$$w_1 = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}, \quad w_2 = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{и} \quad E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\Delta[A]}{\Delta[A]} \quad (8.36)$$

Расчет  $E_A$  по уравнению (8.36) может использоваться, в том числе, и для проверки правильности выбора кинетического уравнения. Если значения энергии активации, рассчитанные по формуле (8.35) совпадают с рассчитанными по уравнению (8.36), то это свидетельствует о верном выборе кинетического уравнения реакции.

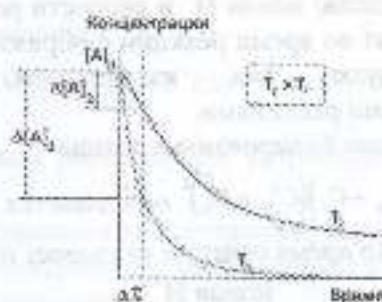


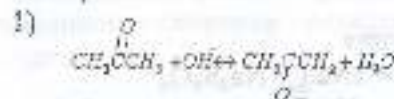
Рисунок 8.17. – Кинетические данные для определения энергии активации по начальным скоростям реакции

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

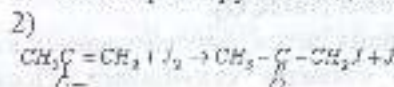
**Цель работы:** Определение константы скорости реакции йодирования ацетона. В кислых средах определяются константы скорости реакции йодирования ацетона.

**Приборы и реактивы для выполнения лабораторной работы:** раствор  $KJ$  0,1n, 1n  $HCl$ , колба, секундомер,  $Na_2S_2O_3$ , ацетон, раствор крахмала, бюретка, штатив, дистиллированная вода.



1. Реакция йодирования ацетона

2. Ацетон реагирует с йодом:



Первый реакция протекает медленно, вторая – быстро и практически до конца. Следовательно, скорость реакции зависит от концентрации ацетона и иона водорода (катализатора). Образование кислоты (HI) во время реакции



приводит к увеличению ионов  $H^+$  и скорости реакции. Реакции, которые происходят во время реакции с образованием веществ, которые действуют как катализаторы, называются автокаталитическими реакциями.

Скорость реакции йодирования ацетона

$$-\frac{dc}{dt} = k(C_{ac}^0 - C_x)(C_{H^+}^0 + C_x)$$

$(C_{H^+}^0 + C_x) +$  - во время реакции указывает на увеличение ионов  $H^+$ .

$C_{ac}^0$  - начальная нормальная концентрация ацетона, моль/л

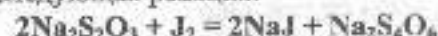
$C_{H^+}^0$  - начальная концентрация ионов водорода, моль/л

$C_x$  - концентрация ацетона в течение времени  $t$ .

$$\text{Тогда: } k = \frac{2,303}{t(C_{ac}^0 - C_x)} \lg \frac{C_{ac}^0(C_{H^+}^0 + C_x)}{C_x(C_{H^+}^0 + C_{ac}^0)} \quad (8.1)$$

**Порядок выполнения лабораторной работы:** В мерную колбу на 250 мл наливают 25 мл 0,1н раствора  $I_2$  в 4 % растворе KI, прибавляют в нее 25 мл 1н раствора HCl, 190 мл дистиллированной воды и ставят в термостат на 10-20 минут, затем в раствор добавляем 2 мл ацетона и доливает дистиллированной водой до метки быстро встряхиваем. Определяем начальную концентрацию йода. Для этого с помощью шпательки берем 25 мл смеси и переливаем в титровальную колбу с (15 мл) раствором 0,1н  $NaHCO_3$ , добавляем 2-3 капли крахмала и титруем 0,01н раствором  $Na_2S_2O_3$ .

Происходит следующая реакция:



Эта реакция возникает, когда pH составляет около 7-6. Если значение pH изменится, реакция будет другой. Поэтому для обеспечения этой среды добавляется  $NaHCO_3$ .

Время, затрачиваемое на анализ смеси, рассчитывается как время начала эксперимента и ставится секундомер. После некоторого времени реакции, её контролируют путем определения концентрации йода в смеси вышеуказанным способом, т.е. титруют  $Na_2S_2O_3$ .

Концентрация ацетона в реакции определяется по

следующему уравнению:

$$C_x = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot (V_0 - V_t)}{2 \cdot 25}$$

$V_0 - Na_2S_2O_3$ , объем раствора для первого титрования (в  $t=0$ ), мл.

$V_t - Na_2S_2O_3$ , объем раствора для титрования через некоторое время, мл.

$C - Na_2S_2O_3$ , нормальная концентрация раствора, моль/л

Результаты эксперимента записываются в таблицу. «К» вычисляется по уравнению:

$$k = \frac{2,303}{t(C_{ac}^0 - C_x)} \lg \frac{C_{ac}^0(C_{H^+}^0 + C_x)}{C_x(C_{H^+}^0 + C_{ac}^0)}$$

Результаты полученные в экспериментальным путем.

Время, в минутах	Объем расходуемого раствора $Na_2S_2O_3$ на титрование, мл	$C_x$ г-экв/л	$C_{H^+}^0$ г-экв/л	$C_{ac}^0$ г-экв/л	Константа скорости, К
0				0,1	
15				0,1	
30				0,1	
45				0,1	

Если эксперимент проводится при различных температурах, то константа скорости определяется для всех температур, и коэффициент скорости реакции температуры ( $\gamma$ ) можно рассчитать:

$$\gamma = \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \quad (8.2)$$

Индекс  $t$  указывает температуру, соответствующую этой константе. Для любой данной реакции определяют константы скорости при двух разных температурах (например: 25 - 35°C), Энергию активации может быть рассчитана с помощью уравнения:

$$E = \frac{2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} \cdot RT_1 T_2}{T_2 - T_1}$$



## ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

### РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

**1-задача.** Константа скорости реакции первого порядка составляет  $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ . Какой процент исходного вещества разлагается через 30 минут и сколько времени требуется для разложения 50% вещества?

**Решение:** кинетическое уравнение реакции первого порядка

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad \text{от} \quad \frac{k \cdot t}{2,303} = \lg \frac{a}{a-x}$$

$$\frac{3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 30}{2,303} = \lg \frac{a}{a-x}$$

$$0,0417 = \lg \frac{a}{a-x}$$

$$\frac{a}{a-x} = \text{antlg } 0,0417 = 1,101$$

$$1,101a - a = 1,101x$$

$$0,101a = 1,101x$$

$$\frac{x}{a} = \frac{0,101}{1,101} = 0,0917 \quad \text{или} \quad 9,17 \%$$

$$t_{0,5} = \frac{0,693}{3,2 \cdot 10^{-3}} = 2,166 \cdot 10^2 \text{ мин.}$$

**2-задача.** Константы скорости реакции дегидратации  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$ , при метиламинах при 913 К составляют  $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . За какое время концентрация метиламина уменьшается в 2 раза?

**Решение:** используем формулу, чтобы рассчитать реакцию первого порядка

$$t_{0,5} = \frac{0,693}{k} \quad t_{0,2} = \frac{0,693}{5 \cdot 10^{-3}} = 136 \text{ с}$$

**3-задача.** Константа скорости реакции щелочного омыления этилацетата  $5,4 \text{ кмоль}^{-1} \text{ мин}^{-1} \text{ м}^3$ . Если начальные концентрации эфира и щелочи составляют  $0,02 \text{ кмоль} / \text{м}^3$ , определите количество эфира, прореагировавшего в течение 10 минут.

**Решение:** Из единицы измерения константы скорости видно, что эта реакция является реакцией второго порядка. Считая, что начальные концентрации веществ, полученных для реакции, равны.

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

$$5,4 = \frac{1}{10} \frac{x}{0,02(0,02-x)}$$

$$x = 0,0103 \quad \text{или} \quad 51,9 \%$$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Дана реакция  $2A + B \leftrightarrow 2D$ . Начальная концентрация А составляла 1,5 моль / л, В составляла 3 моль/л. Скорость реакции составляет  $0,4 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$ . Рассчитайте скорость, с которой происходит реакция, и примерно 75% времени реакции А.

2. Высокотемпературный распад азота (I) основан на уравнении

$2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ . Константы скорости реакции при  $900^\circ\text{C}$   $5 \cdot 10^{-4} \text{ л моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ . Начальная концентрация оксида азота (I) составляет 3,2 моль/л. Рассчитайте начальные скорости реакции и время разложения 0,8 моль оксида азота (I).

3. В реакции первого порядка прореагировала половина вещества, полученного для реакции за 3 часа. Сколько времени требуется, чтобы 75% вещества вступили в реакцию в одинаковых условиях?

4. При данной температуре 30% вещества растворяли 10 часов. За какое время разлагается 99%?

5. Разложение перекиси водорода подчиняется закону реакции первого порядка. Скорость реакции составляет  $0,05081 \text{ мин}^{-1}$ . Рассчитайте период полураспада реакции и время, необходимое для разложения 99,9% вещества.

6. В реакции первого порядка 25% веществ реагировали в течение 25 минут. Вычислите константу скорости реакции.

7. Чтобы увеличить скорость реакции в 90 раз, на сколько градусов нужно увеличить температуру? Температурный коэффициент реакции 2,7.

8. Константа скорости реакции разложения йодистого водорода при  $356^\circ\text{C}$  составляет  $8,09 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Рассчитайте константу скорости реакции при  $374^\circ\text{C}$ . Температурный коэффициент 2.



### МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

По значениям констант скоростей реакций при двух температурах определите энергию активации, константу скорости при температуре  $T_3$ , температурный коэффициент скорости и количество вещества израсходованное за время  $t$ , если начальные концентрации равны  $C_0$ . Молекулярность и порядок реакции совпадает.

№	реакция	$T_1$	$k_1$	$T_2$	$k_2$	$T_3$	$t, \text{min}$	$C_0, \text{mol/l}$
1	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	574,5	0,0856	497,2	0,00036	483,2	60	0,09
2	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	550,7	0,0159	524,6	0,0026	568,2	10	0,1
3	$\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$	599,0	0,00146	672,0	0,0568	648,2	28	2,83
4	$\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$	683,0	0,0659	716,0	0,375	693,2	27	1,83
5	$2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	456,9	$0,0942 \cdot 10^{-6}$	700,0	0,00310	923,2	17	2,38
6	$2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	628,4	0,0000809	780,4	0,1059	976,2	18	1,87
7	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	525,2	47059	1251,4	1073	1423,2	45	2,83
8	$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}_2$	986,0	6,72	1165,0	977,0	1053,2	65	1,75
9	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$	298,2	0,00203	288,2	0,000475	338,2	32	0,93
10	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_{10} + 3/2\text{H}_2$	953,2	0,0183	918,2	0,0038	988,2	80	0,87
11	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	552,2	0,0000609	593,2	0,00132	688,2	35	2,5
12	$\text{KClO}_2 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	283,2	1,00	305,2	7,15	383,2	35	1,67
13	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	288,2	0,00031	313,2	0,00815	303,2	89	3,85
14	$\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$	655,0	0,0053	745,0	0,676	698,2	104,5	0,8
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{J} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaJ}$	273,3	0,0336	303,2	2,125	288,2	10	0,87

16	$\text{CH}_3\text{OHCH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OICH}_2\text{OH} + \text{KCl}$	297,7	0,68	316,8	5,23	303,2	18	0,96
17	$\text{CH}_3\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OHCOOH} + \text{HCl}$	353,2	0,0000222	403,2	0,00237	423,2	26	0,50
18	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	282,6	2,307	318,1	21,65	343,2	15	0,95
19	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$	298,2	0,000653	308,2	0,01663	313,2	25	1,60
20	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$	298,2	0,01609	308,2	0,3784	323,2	80	2,96
21	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	273,2	0,0002056	313,2	0,01094	298,2	67	3,55
22	$2\text{CH}_3\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$	323,2	0,0055	358,2	0,2940	338,2	5	0,5
23	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaJ} \rightarrow \text{CH}_3\text{J} + \text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$	273,2	0,029	298,2	1,04	285,8	100	3,89
24	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$	298,2	1,44	338,2	2,01	318,2	90	2,67
25	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	298,2	0,765	328,2	35,5	313,2	15	1,85
26	$2\text{CH}_3\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$	298,2	0,756	328,2	35,5	318,2	90	1,85



### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что называется химической кинетикой?
2. Назовите особенности протекания химических реакций в растворах?
3. Какие существуют методы определения скорости реакции? Какие методы являются более точными?
4. Какие факторы влияют на скорость химической реакции?
5. Что такое скорость реакции?
6. Сформулируйте основной закон химической кинетики.
7. Дайте определение понятий: порядок химической реакции и молекулярность. Какие значения они могут принимать?
8. В каких реакциях порядок реакции и молекулярность равны?

### НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

А, а alpha	Б, б beta	Г, г gamma	Д, д delta	Е, е epsilon	Ж, ж zeta	З, з eta	И, и theta	Й, й iota	К, к kappa	Л, л lambda	М, м mu	Н, н nu	О, о omicron	П, п pi	Р, р rho	С, с sigma	Т, т tau	У, у upsilon	Ф, ф phi	Х, х chi	Ц, ц psi	Ч, ч psi	Ш, ш omega	Щ, щ omega
------------	-----------	------------	------------	--------------	-----------	----------	------------	-----------	------------	-------------	---------	---------	--------------	---------	----------	------------	----------	--------------	----------	----------	----------	----------	------------	------------

298,15 К	
RT	2,4790 кДж·моль <sup>-1</sup>
T/F	25,693 мВ
RT ln 10/F	59,160 мВ
kT/hc	207,23 см <sup>-1</sup>
kT/e	25,693 мВ

Энергия	1 Дж = 1 кг·м <sup>2</sup> ·с <sup>-2</sup> = 1 А·В·с
Сила	1 Н = 1 кг·м·с <sup>-2</sup>
Давление	1 Па = 1 Н·м <sup>-2</sup> = 1 кг·м <sup>-1</sup> ·с <sup>-2</sup> = 1 Дж·м <sup>-3</sup>

Заряд	1 Кл = 1 А·с
Потенциальная разность	1 В = 1 Дж·Кл <sup>-1</sup> = 1 кг·м <sup>2</sup> ·с <sup>-2</sup> ·А <sup>-1</sup>

Коэффициенты перевода	
1 эВ	1,602 18 · 10 <sup>-19</sup> Дж 96,485 кДж·моль <sup>-1</sup> ; 8065,5 см <sup>-1</sup>
1 ккал	4,184 Дж
1 атм	101,325 кПа; 760 Торг
1 см <sup>3</sup>	1,9864 · 10 <sup>-23</sup> Дж
1 D	3,335 64 · 10 <sup>-30</sup> Кл·м
1 Å	10 <sup>-10</sup> м
1 l · атм	101,325 Дж; <sup>3</sup> /°C = T/K - 273,15



## ГЛОССАРИЙ

№	English	Рус	Смысл слов
1	Absolute temperature	Абсолютная температура	Абсолютная температура, это, температура которая исчисляет от нуля градуса по Кельвину и исчисляющая от $-273,16^{\circ}\text{C}$ по Цельсию.
2	Dispersity	Дисперсность	Степень измельчения
3	Electrolyte	Электролит	Раствор проводящий электрический ток.
4	Electrophoresis	Электрофорез	Движение в электрическом поле частиц дисперсной фазы
5	Electroosmosis	Электроосмос	Движение в электрическом поле жидкости дисперсионной среды.
6	Surface	Поверхность	Поверхность раздела.
7	Stabilizer	Стабилизатор	Вещество придающее веществу стабильность.
8	Agregate state	Агрегатное состояние	Это определенное физическое состояние веществ находящихся в твердом, жидком и газообразном состоянии.
9	Agregation	Агрегация	Образование более крупных частиц в результате слияния мелких частиц.
10	Additive properties	Аддитивные свойства	Это сумма различных свойств веществ определяющих их общую свойству.
11	Activation	Активация	Переход в активное состояние молекул или атомов при передаче энергии.
12	Allotropy	Аллотропия	Образование различных простых веществ из атомов одинаковых элементов. Например, графит, алмаз, карбин.
13	Angstrom	Ангстрем	Величина, используемая для измерения размера атомов.

			$1\text{A} = 10^{-8}\text{cm}$ .
14	Katod	Катод	Отрицательный заряд гальванического элемента.
15	Anod	Анод	Положительный заряд гальванического элемента.
16	Homogeneous systems	Гомогенная система	Система состоящая из одной фазы.
17	Heterogeneous system	Гетерогенная система	Система состоящая из двух или более фаз
18	Daniel element	Элемент Даниэля	Гальванический элемент, состоящий из медного и цинкового электрода
19	Dipole	Диполь	Полярные молекулы
20	Dipole moment	Дипольный момент	Степень поляризации молекул
21	Dispersion system	Дисперсность	Степень измельченности дисперсной фазы
22	Degree of dissociation	Степень диссоциации	Относительное число диссоциированных молекул на общее число растворенных молекул
23	Diffusion potencial	Диффузионный потенциал	Потенциал образующийся в растворе электролита в результате разности концентрации
24	Dielectric	Диэлектрик	Тело не проводящий электрический ток
25	Heat of combustion	Теплота горения	Теплота выделяемая при полном сгорании 1 моль вещества
26	Isomorphism	Изоморфизм	Близкие по кристаллической структуре вещества
27	Isotherma	Изотерма	Протекание процесса при постоянной температуре
28	Isotonical coefficient	Изотоник коэффициент	Коэффициент поправки для растворов электролитов
29	Inner energy	Внутренняя энергия	Сумма кинетических и потенциальных энергий всех частиц вещества
30	Mobility of ions	Подвижность ионов	Способность движение ионов в растворе
31	Thermal	Теплоемкость	Способность вещества поглощать.



	heat capacity		теплоты
32	Catalyst	Катализ	Катализ-изучения влияния катализатора на скорость химической реакции
33	Constant of cryoscopy	Постоянная криоскопии	Постоянное величина, зависящая от природы растворителя
34	Chemical equilibrium	Химическая равновесия	Состояние при выравнивание прямой и обратной реакции
35	Crystal substances	Кристаллические вещества	Твердые вещества в которых молекулы или ионы упорядоченно расположены
36	Normal solutions	Нормальные растворы	Грамм эквивалент вещества в 1 л растворе
37	Standart hydrogen electrode	Стандартный водородный электрод	Стандартный водородный электрод потенциал которого условно принят на нуль.
38	Heat of transition	Теплота перехода	Теплота перехода вещества из одной фазы в другую.
39	Methastable state	Метаустойчивое состояние	Неустойчивое состояние фазы
40	Micron	Микрон	Единицы измерения частиц.
41	Corrosion of metals	Коррозия металлов	Разрушение металлов под внешних действий
42	Osmotical pressure	Осмотическое давление	Самонравное переход растворителя в раствор через полупроницаемой мембраны
43	Parcial pressure	Парциальное давление	Давление индивидуальных газов в смеси газов
44	Refractometry	Рефрактометрия	Определение преломления света веществом
45	Rate of reaction	Скорость реакции	Изменение концентрации реагирующих веществ за единицу времени
46	Critical temperature	Критическая температура	Температура фазового превращения вещества
47	Thermal effect of	Тепловой эффект	теплота выделяемая или поглощаемая при химических

	reaction	реакции	реакций
48	Specific weight	Удельный вес	Отношение массы к объему.
49	Specific volume	Удельный объем	Объем занимаемый 1г жидкого вещества.
50	Number of transfer	Число переноса	Число зарядов перенесенных ионами под действием электрической поля за единицу времени
51	Thermal analysis	Термический анализ	Метод определяющий зависимости температуры плавления или кипения от состава
52	Thermodynamics	Термодинамика	Изучает превращения тепловые энергии в другие виды энергии
53	Thermodynamical properties	Термодинамические свойства	Свойства системы, зависящие от температуры, давления, объема и состава.
54	Thermostat	Термостат	Прибор поддерживающий постоянной температуры системы.
55	Thermochemistry	Термохимия	Термохимия - раздел изучающий тепловые эффекты химических и физических процессов.
56	Heat of formation	Теплота образования	Тепловой эффект - выделяемая или поглощаемая теплота при образовании из простых веществ одного моля сложного вещества.
57	Triple point	Тройная точка	Точка равновесия между тремя фазами в диаграмме состояния
58	Phase	Фаза	Гомогенная часть гетерогенной системы отделенная от других частей поверхностью раздела, имеющая одинаковый состав и одинаковые термодинамические свойства
59	Photochemical reactions	Фотохимические реакции	Химические реакции протекающие под действием света.
60	Ebullioskopical constant	Эбуллиоскопическая постоянная	Равна повышению температуры кипения растворителя при растворении 1 моль вещества



61	Point of obtectics	точка энтетики	Самая низкая температура отвердения расплава двух твердых веществ
62	Electrocond activity	Электропроводимость	Способность электропроводимости растворов.
63	Product of solubility	Произведения растворимости	Произведения растворимости - произведения концентрации ионов в растворе труднорастворимых электролитов
64	Heat of solubility	Теплота растворения	Теплота поглощения или выделения при растворение одного моля (или одного грамма) вещества.
65	Chemical kinetics and catalyst	Химическая кинетика и катализ -	Раздел предмета
66	Thermodynamical systems	Термодинамическая система -	Вещество или группа веществ отделённые от внешней среды
67	Thermodynamical parameters	Термодинамические параметры -	Температура, давления, объём
68	Thermodynamical postulate	Термодинамические постулаты -	Закон термодинамики
69	Pressure	Давления	Давления поверхностного соотншения
70	Equilibrium Constant	Константа равновесия	Химическая величина
71	Work	Работа	Общая мера передаваемой энергии является работа
72	Adiabatical process	Адиабатические процессы -	Процессы при постоянной теплоте
73	Cyclic process	Циклические процессы	Процесс возвращающая в начальное состояние
74	Izoparametrical process	Изопараметрические процессы -	Изучения процессов при постоянных параметров
75	The best parameters	Основные параметры	Основные системы параметры : давления, температура, молярный

	of system	системы -	объём, концентрация
76	Equation of state	Уравнение состояния -	Уравнение связывающие параметров системы
77	Function of state	Функции состояния -	Параметры зависящие от состояния системы.
78	The base equation of Gibbs	Фундаментальное уравнение Гиббса -	Дифференциальная уравнения связывающие все термодинамические параметры и функции
79	Entalpiya	Энтальпия -	Тепловая энергия превращения системы при постоянном давлении
80	Standart entalpiya of reaction	Стандартное энтальпия реакции -	Энтальпия системы при $T=298$ К и $P=101,32$ кПа
81	Reaction Order	Порядок реакции	Сумма стехиометрических коэффициентов уравнения химической реакции
82	-zero-order reactions	Реакции 0-порядка	Реакции скорости которых независит от концентрации веществ
83	-first order reactions	Реакции 1-порядка	Реакции скорость которых зависит от первой степени концентрации веществ
84	-second order reactions	Реакции 2-порядка	Реакции скорости которых зависят от второй степени концентрации веществ
85	Interpolgasi onal equation	Интерполяционные уравнения -	Ряд степени эмпирических уравнений для теплосмкостей
86	Maximal work	Максимальная полезная работа -	Работа обратимых процессов
87	Thermo dynamical potential	Термодинамический потенциал -	Изохорно- изотермический и изобарно- изотермический потенциалов, значения которых равны максимальной работе
88	Gibbs energy	Энергия Гиббса -	Изобарно- изотермический потенциал



89	Gelmgols energy	Энергия Гельмгольца -	Изохорно-изотермический потенциал
90	Energy of bonding	Связанная энергия -	Часть внутренней энергии или энthalпии не превращающая в работу.
91	Standart thermodynamical functions	Стандартные термодинамические функции -	В стандартных условиях энергия Гиббса, стандартная энthalпия и стандартная энтропия
92	Standart state	Стандартное состояние	Состояние системы при T=298 К и P=101,32кПа
93	Hard solution	Твердые растворы -	Растворы состоящие из твердого растворенного вещества и твердого растворителя.
94	Increasing of boiling temperature	Повышение температуры кипения -	Повышение температуры кипения растворителя при растворения в нем вещества
95	Thermal heatcapacity at constant pressure	Теплоемкость при постоянном давлении -	Теплоемкость полученный в изобарическом условии
96	Electroconductivity	Сопротивление проводника	Сопротивление проводника при прохождении тока.
97	Electrodes of comparison	Сравнительные электроды -	Электрод, значение которых известно, с помощью которых определяют значения потенциала другого электрода
98	Types of electrodes	Виды электродов	Электроды делятся на виды
99	-metal electrodes	Электрод металла	Металл опущенный в раствор
100	-gase electrodes	Газовые электроды	Электроды состоящие из инертного металла, сорбированного газа и раствора электролита
101	-the glass electrode	Стеклоый электрод	Электрод состоящий тонкого стекла заполненного раствором с металлом, опущенного в кислоту.

102	Electrolysis	Электролиз -	Разложение электролитом под действием электрического тока
103	Extraction	Окстракция -	Разделение растворов
104	Real solutions	Реальные растворы -	Растворы не подчиняющиеся законам идеальных растворов
105	Glass electrode	Стеклоый электроды -	Стеклоый электрод - ионоселективный электрод
106	Enaless electroconductivity	Бесконечная электропроводимость	Значение электропроводимости при бесконечном разбавлении растворов
107	Pressure of steam	Давление пара -	Ударение молеку пара об стенки посуды.
108	The Nemsta Equation	Уравнение Нернста -	Зависимость значения потенциала электрода от концентрации
109	Inhibitors	Ингибиторы -	Замедляющие реакцию ингибиторы
110	Catalysis	Катализ -	При действии различных веществ ускоряющих скорость реакции
111	Homogeneous catalysis	Гомогенный катализ -	Катализаторы образуют единую фазу с реагирующими веществами
112	Heterogeneous catalysis	Гетерогенный катализ -	При гетерогенном катализе химическая реакция идет на границе раздела фаз.
113	Equation of ideal state of gas	Уравнение состояния идеального газа -	Математические соотношения в разных процессах
114	Isothermical pressing	Изотермическое сжатие -	Увеличение давления при постоянной температуре
115	Thermal expansion	Термическое расширение -	Нулевой закон термодинамики



11 6	Standart pressure	Стандартное давление -	равно 1 атм
11 7	Absolute pouqht	Абсолютная ноль -	температура при 273К
11 8	Molecular - kinetical theory	Молекулярно - кинетическая теория -	теория
11 9	Natural processes	Самостоятель- ные процессы -	Процессы, которые совершаются в системе без вмешательства со стороны окружающей среды
12 0	Inhibitor of corrosion	Ингибиторы коррозии -	Уменьшают скорость процесса коррозии
12 1	Azeotropes	Азеотропиче- ские смеси -	Смеси двух жидкостей состав которой одинаковы в жидкой и паровой фазе.
12 2	Degree of hydrolysis	Степень гидролиза -	Отношение концентрации образовавшегося гидроксида к начальной концентрации соли
12 3	constant of hydrolysis	Константа гидролиза -	Химическая величина
12 4	solidus	солидус	Линия отвечающая температурам конца равновесной кристаллизации раствора различного состава
12 4	energy of activation	энергия активации	Энергия которая расходуется для активации молекул

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРЫ

•Ш.П. Нуруллаев. Физикавий кимё (чет эл ўқув адабиётлари маълумотиари асосида тўлдирилган ва қайта ишланган напри). Дарслик. - Т.: Иқтисод - молча, 2018. - 384 бет.

•Б.И. Сметанина, В.А. Колпаков. Лабораторный практикум по физической химии. Учебное пособия. - Издательство Томского политехнического университета, 2012. С. 271.

•Х.И. Акбаров, Р.С. Тиллаев, Б.У. Сагдуллаев. Физикавий кимё. Дарслик. - Т.: Университет, 2014. - 436 бет.

•Raymond Chang, John W.Thoman, JR, Physical Chemistry for the chemical sciences, 2014, University Science Books.

•Atkins, Peter W.; de Paula, Julio (2011). *Physical Chemistry for the Life Sciences (2nd ed.)*. *W.H. Freeman & Company*. ISBN 978-1-4292-3114-5

•Х.С. Талпова, О.С. Бобокулова, Ж.С. Қайюмов. Физикавий кимёдан лаборатория ва амалий мангулотлар тўплами. Ўқув қўллама. - Т.: Само-стандарт, 2015. - 271 бет.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ</b>	3
<b>ВВЕДЕНИЕ.</b>	7
Рекомендации по проведению лабораторных работ	8
<b>Лабораторная работа №1.</b>	
Термохимия. Измерение интегральной теплоты растворения соли	11
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>	
Основы химической термодинамики. Основные понятия термодинамики	11
Термодинамические процессы	16
Первый закон термодинамики	20
Термохимия. Закон Гесса	24
Применение закона Гесса – методы расчета тепловых эффектов	27
Второй закон термодинамики	33
Тепловые машины. КПД цикла Карно	38
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
Принципы калориметрических измерений	41
Определение теплоемкости калориметрической системы	42
Определение интегральной теплоты растворения соли	43
<b>ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ</b>	
Химическая термодинамика. Решение задач по закону Гесса	44
Решение задач по влиянию температуры на тепловой эффект. Закон Кирхгофа	47
Решение задач по второму закону термодинамики и энтропии	54
<b>ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ</b>	57
<b>Лабораторная работа №2</b>	
Химическое равновесие. Определение константы равновесия гомогенной реакции	58
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>	
Определение химического равновесия в гомогенной системе	58

Методы выражения константы равновесия	63
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	64
Последовательность выполнения работы	
<b>ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ</b>	
Химическое равновесие. Решение задач по определению константы равновесия	66
<b>ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ</b>	70
<b>Лабораторная работа №3</b>	
Определение молярной теплоты испарения индивидуальной жидкости	71
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>	
Второе начало термодинамики для фазовых превращений	72
Фазовые равновесия. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах. Диаграммы состояния однокомпонентных систем	74
Правило фаз Гиббса	75
Фазовое равновесие в однокомпонентных системах	78
Уравнение Клапейрона-Клаузиуса	81
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	86
Расчет молярной теплоты испарения	
<b>3.1 – лабораторная работа</b>	87
Измерение давления пара	
<b>3.2 – лабораторная работа</b>	90
Определение теплоты испарения жидкости	90
Описание лабораторной установки	90
<b>ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ</b>	96
Решение задач по фазовому равновесию и правилу фаз	
<b>ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ</b>	105
<b>Лабораторная работа №4</b>	
Термический анализ. Построение диаграммы плавкости бинарной системы	106
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>	
Физико-химический анализ. Фазовые диаграммы. Некоторые методы фазового анализа	107
<b>Термический анализ</b>	109



Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах	111
Уравнение кривой ликвидуса (уравнение Шредера–Ле Шателье)	116
Химическое соединение плавится без разложения (конгруэнтно)	121
Химическое соединение плавится с разложением (инконгруэнтно)	122
Соединение разлагается в твердом виде	125
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	127
Методика выполнения работы	
<b>ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ</b>	
Решение задач по построению диаграммы плавкости бинарной системы	129
<b>ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ</b>	134
<b>Лабораторная работа №5</b>	
Определения молекулярной массы растворенного вещества методом криоскопии	135
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>	
Равновесия в разбавленных растворах нелетучих веществ. Коллигативные свойства растворов	135
Понижение давления пара растворителя над раствором	137
Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора	138
Осмоз	145
Криоскопия, эбуллиоскопия, осмометрия	148
Коллигативные свойства в растворах электролитов. Изотонический коэффициент	150
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	152
Описание лабораторной установки	
<b>ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ</b>	
Решение задач по коллигативным свойствам растворов	154
Вопросы для самоконтроля	158
<b>Лабораторная работа №6</b>	
Определение константы и степени диссоциации слабого электролита	159

<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>	159
Электрическая проводимость растворов электролитов	
Термодинамическая теория растворов электролитов	160
Электрическая проводимость растворов электролитов и виды электрической проводимости	162
Скорость движения ионов. Подвижность число переноса ионов. Закон Кольрауша	168
Числа переноса ионов	175
Факторы, влияющие на электрическую проводимость растворов электролитов	176
Удельная электрическая проводимость	179
Кондуктометрическое титрование	180
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
Определение константы сосуда и степени диссоциации слабого электролита	184
<b>ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ</b>	
Решение задач по электропроводимости	189
Вопросы для самоконтроля	191
<b>Лабораторная работа №7</b>	
ЭДС и определение электродных потенциалов	192
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>	192
Электродные потенциалы и ЭДС	
Электрод, гальванический элемент и электродвижущая сила	196
Теория возникновения скачка потенциала на границе металл – раствор	203
Типы электродов	205
Стандартный электродный потенциал. Водородный электрод	212
Измерение ЭДС. Элемент Вестона	218
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
Измерение ЭДС гальванического элемента на виртуальном стенде	220
<b>ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ</b>	
Решение задач по ЭДС	224



<b>ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ</b>	227
<b>Лабораторная работа №8</b>	
Химическая кинетика, определения константы скорости химической реакции и влияние температуры на скорость реакции	228
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>	
Кинетика химических реакции, введение и постулаты химической кинетики	230
Классификация химических реакций	232
Скорость химической реакции	233
Порядок и молекулярность реакции	239
Дифференциальная и интегральные формы кинетического уравнения. Время полупревращения	240
Реакции нулевого порядка	242
Реакции первого порядка	243
Второй порядок	247
Третий порядок	254
Влияние температуры на скорости реакции	256
Энергия активации	258
Экспериментальное определение энергии активации	262
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	263
Определение скорости константы химических реакций	
<b>ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ</b>	266
Решение задач по химической кинетике	
<b>ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ</b>	270
Некоторые физические величины	271
Глоссарий	272
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	281
<b>ОГЛАВЛЕНИЕ</b>	282

Талипова Х.С., Алихонова З.С., Исмаилова П.А.

## УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО КУРСУ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**Редактор:**  
А. Абдужалилов

**Техник редактор:**  
Ш. Бекназаров

**Корректор:**  
Д. Бекназарова

**Дизайнер:**  
Ф. Кузиев



**ВОП**  
**Лабор**  
**Химич**  
**химич**  
**скоро**  
**ТЕОР**  
**Книга**  
**химия**  
**Класс**  
**Скоро**  
**Поряд**  
**Дифф**  
**книга**  
**Реакт**  
**Реакт**  
**Второ**  
**Третий**  
**Влиян**  
**Энерг**  
**Экспе**  
**ЭКСП**  
**Опред**  
**ПРАК**  
**Решен**  
**ВОПР**  
**Некои**  
**Глосса**  
**СПИС**  
**ОГЛА**



Лицензия редакции. № 0719, 12.02.2021 г.  
Сдано в печать 22.09.2022 года. Формат: 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Офсетная печать. Гарнитура "Times New Roman".  
Усл. П.л. 18.0. Тираж 100 шт. Заказ № О-8.

Редакция «Yosh avlod matbaa», 100190, город Ташкент,  
Алмазарский район, Бешкурган 2, 9-87.  
E-mail: [yosh.avlod@bk.ru](mailto:yosh.avlod@bk.ru)

Отпечатано в типографии ООО «Yosh avlod matbaa»,  
г.Ташкент, Алмазарский р-н., улица Нодира, 19.  
Телефон: +99890 000-33-93



ISBN 978-9943-8470-8-8



9 789943 847088

«Yosh avlod matbaa»