

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И. А. Великанова, А. К. Болвако, Е. О. Богдан

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО РАЗДЕЛУ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию в качестве
учебно-методического пособия для студентов
учреждений высшего образования по специальностям
1-36 07 01 «Машины и аппараты химических производств
и предприятий строительных материалов»,
1-53 01 01 «Автоматизация технологических процессов
и производств»*

Минск 2018

УДК 544(076.5)
ББК 24.1я73
В27

Рецензенты:
кафедра химии Белорусского государственного
аграрного технического университета
(кандидат химических наук, доцент *С. В. Слонская*);
кандидат технических наук, доцент кафедры химии Белорусского
национального технического университета *А. А. Меженцев*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

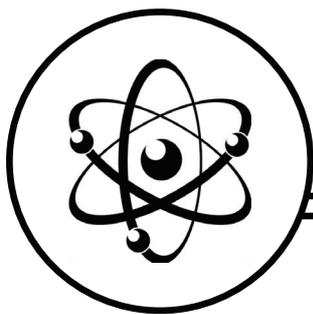
Великанова, И. А.

В27 Общая, неорганическая и физическая химия. Лабораторный практикум по разделу «Физическая химия»: учеб.-метод. пособие для студентов специальностей 1-36 07 01 «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов», 1-53 01 01 «Автоматизация технологических процессов и производств» / И. А. Великанова, А. К. Болвако, Е. О. Богдан. – Минск : БГТУ, 2018. – 83 с.
ISBN 978-985-530-674-1.

Учебно-методическое пособие содержит описание лабораторных работ по основным темам учебной дисциплины «Общая, неорганическая и физическая химия» (раздел «Физическая химия»). В практикуме приведены краткие теоретические сведения и методики выполнения лабораторных работ, а также контрольные вопросы и многовариантные расчетные задачи различного уровня сложности для организации контролируемой самостоятельной работы студентов.

УДК 544(076.5)
ББК 24.1я73

ISBN 978-985-530-674-1 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2018
© Великанова И. А., Болвако А. К.,
Богдан Е. О., 2018



ПРЕДИСЛОВИЕ

Общая, неорганическая и физическая химия занимает особое место при подготовке инженеров по инженерно-техническим (нехимическим) специальностям. В связи с интенсивным развитием химической науки и техники постоянно возрастают требования к уровню подготовки инженеров высокой квалификации. Знания в области химии будущих инженеров-механиков и инженеров по автоматизации производственных процессов приобретают большое значение при использовании новых материалов, повышении надежности современной техники, уменьшении энергозатрат, обеспечении экологической безопасности технологических процессов.

Практикум содержит описание лабораторных работ из раздела «Физическая химия» курса «Общая, неорганическая и физическая химия» по темам «Термохимия», «Химическое равновесие», «Фазовое равновесие», «Поверхностные явления» и «Химическая кинетика».

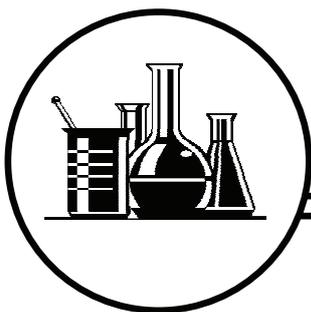
В практикум вошли лабораторные работы, описанные в федеральных изданиях, а также новые работы, адаптированные для выполнения студентами инженерно-технических специальностей.

Основная цель данного учебно-методического пособия – способствовать приобретению студентами навыков практического использования основных понятий, законов и методов физической химии. С учетом того, что для студентов нехимических специальностей, для которых химическая подготовка носит общеобразовательный характер и часто не требует приобретения навыков экспериментальных химических исследований, в пособие включено описание лабораторных работ, не требующих длительных и сложных экспериментальных операций, однако позволяющих уяснить

сущность важнейших понятий и явлений курса физической химии. Такая форма организации лабораторных работ может оказаться наиболее целесообразной и эффективной.

Большинство лабораторных работ содержит краткие теоретические сведения, позволяющие уяснить основные закономерности, лежащие в основе исследуемого явления. Для проверки усвоения теоретического материала в издание включены вопросы и многовариантные задачи для самоподготовки.

Лабораторный практикум предназначен для студентов специальностей 1-36 07 01 «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов» и 1-53 01 01 «Автоматизация технологических процессов и производств» и соответствует образовательным стандартам и учебным программам учреждений высшего образования по учебной дисциплине «Общая, неорганическая и физическая химия».



ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

Перед началом работы студенты должны пройти инструктаж по технике безопасности и расписаться в специальном журнале. В лаборатории следует находиться в халате, не пользоваться мобильными телефонами, соблюдать тишину, поддерживать чистоту и порядок на рабочем месте. Категорически запрещено принимать пищу в лаборатории. Не следует оставлять без присмотра включенные в сеть электроприборы.

К лабораторным работам допускаются только те студенты, которые оформили и защитили отчет по предыдущей работе и сдали допуск.

При оформлении лабораторных работ следует руководствоваться следующими правилами.

1. Написать название и цель работы, перечень используемых реактивов и оборудования.

2. Привести ход работы, условия проведения эксперимента (температура, концентрация растворов и их расчет и т. д.).

3. Представить результаты измерений и расчетов в виде таблиц и графиков. Все графики необходимо вклеить в протокол.

4. По результатам работы сформулировать вывод.

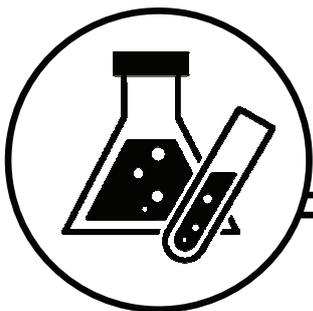
При выполнении лабораторных работ практикума для математической и графической обработки данных можно использовать программное обеспечение на основе электронных таблиц «Практикум по физической химии», которое предназначено:

– для построения линейных графических зависимостей с использованием метода наименьших квадратов;

– расчета статистических параметров для набора экспериментальных данных (среднее, среднее и стандартное отклонение, дисперсия, доверительный интервал для разного уровня доверительной вероятности и др.);

- проведения Q -теста для исключения грубых промахов;
- построения графических зависимостей.

При подготовке к допуску и защите лабораторных работ студентам рекомендуется использовать электронный учебный курс «Общая, неорганическая и физическая химия (раздел 2 «Физическая химия»)» в системе дистанционного обучения (СДО) БГТУ. В курсе размещены примеры решения типовых задач, необходимые справочные материалы и контрольные задания, включающие многовариантные теоретические вопросы и задачи различного уровня сложности. Работа с электронным курсом в СДО позволит студентам самостоятельно проработать основные разделы программы учебной дисциплины.



1. ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций. Тепловым эффектом процесса называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате его протекания.

Эндотермическими называются процессы, идущие с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), а **экзотермическими** – протекающие с выделением теплоты ($\Delta H < 0$).

В качестве примера процесса, сопровождающегося тепловым эффектом, рассмотрим процесс растворения соли в воде. При растворении соли в воде происходит разрушение кристаллической решетки вещества (этот процесс требует затрат энергии и является эндотермическим) и гидратация образующихся ионов (экзотермический процесс). В зависимости от соотношения между величинами тепловых эффектов процесса разрушения кристаллической решетки и гидратации, тепловой эффект процесса растворения вещества может быть как эндотермическим, так и экзотермическим.

Количественно процесс растворения вещества характеризуется величиной интегральной теплоты растворения и интегральной молярной теплоты растворения.

Интегральная молярная теплота растворения ΔH_m (кДж/моль) – количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении 1 моль вещества в чистом растворителе с образованием раствора определенной молярной концентрации.

Теплота растворения зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, концентрации образующегося раствора и температуры. В справочниках приводятся значения интегральных молярных теплот растворения веществ в зависимости от

моляльной концентрации раствора, полученного при растворении вещества.

Для определения тепловых эффектов процессов используются специальные приборы – калориметры различных типов. Калориметрия является одним из самых точных методов физической химии. Современная техника эксперимента позволяет фиксировать изменение температуры до 10^{-5} К, поэтому экспериментально могут быть измерены тепловые эффекты, составляющие доли джоуля. Первый калориметр был построен А. Л. Лавуазье и П. С. Лапласом в 1780 г.

Схема простейшего калориметра с изотермической оболочкой, применяемого для проведения лабораторных работ, представлена на рис. 1. Внутренний калориметрический стеклянный сосуд (стакан), в который помещается определенное количество калориметрической жидкости, вставляется во внешний сосуд калориметра.

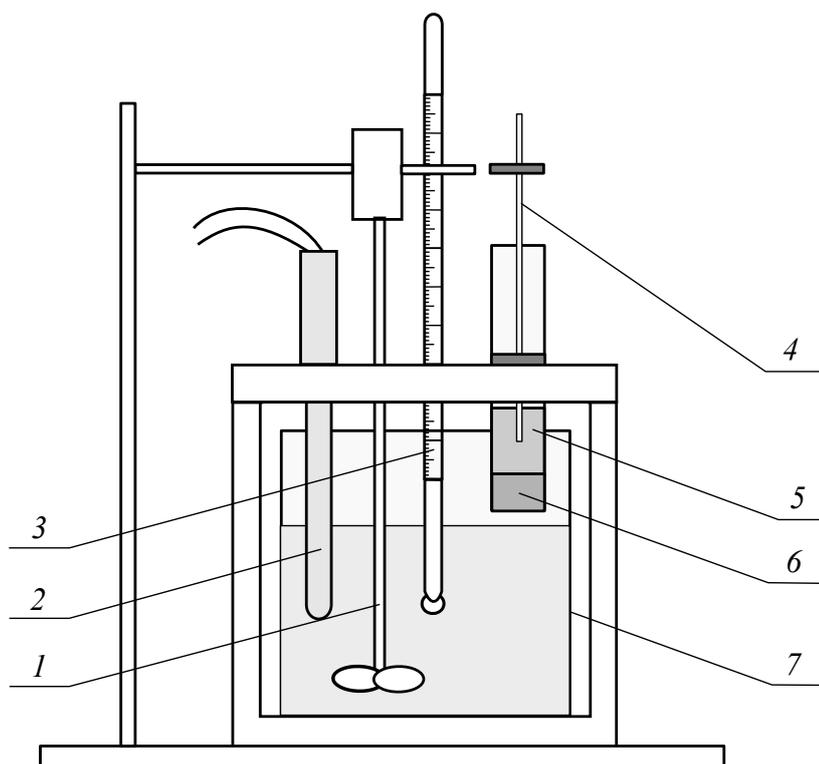


Рис. 1. Схема калориметра:
1 – мешалка; 2 – нагреватель; 3 – термометр;
4 – стеклянная палочка; 5 – исследуемое вещество;
6 – пробирка с пробкой; 7 – стакан

Калориметр закрывается крышкой, в отверстие которой вставлены термометр, мешалка, пробирка с исследуемым веществом и нагреватель.

Вследствие теплообмена калориметра с окружающей средой трудно добиться постоянства температуры в калориметре. Некоторое изменение температуры калориметрической жидкости происходит все время в процессе проведения опыта, поэтому при точных измерениях величину ΔT нельзя определить непосредственно по наблюдаемой разности температур в начале и конце процесса.

В этом случае пользуются следующим приемом: добившись равномерного изменения температуры калориметрической жидкости, делают отсчет температуры через каждые 30 с в течение 3–5 мин (начальный период опыта). Затем, не прекращая запись температуры, включают нагреватель или вводят в калориметр исследуемое вещество. При протекании процесса растворения температура в калориметре заметно изменяется. Длительность этого процесса, который носит название «главный период», зависит от характера опыта. После окончания главного периода измерение температуры проводят каждые 30 с еще 3–5 мин (конечный период).

На основании экспериментальных данных строят график зависимости температуры от времени в ходе калориметрического опыта. Примерный вид такой кривой показан на рис. 2.

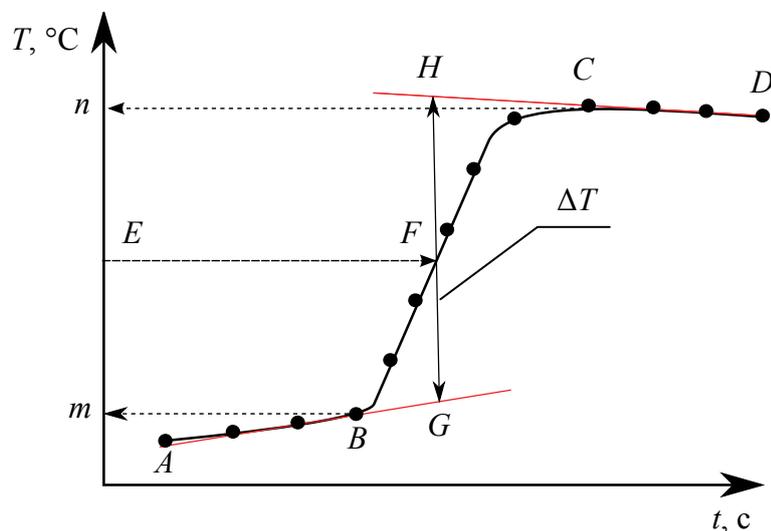


Рис. 2. Графическое изображение изменения температуры в ходе калориметрического опыта

Участок AB называется начальным периодом, BC – главным, CD – конечным. Чтобы определить изменение температуры ΔT , не искаженное тепловым обменом между калориметром и окружающей средой, происходящим в течение главного периода, продолжают линии AB и CD . Из точек B и C опускают перпендикуляры на ось температуры (m и n). Через середину отрезка mn проводят линию EF до пересечения с кривой BC и находят точку F . Через точку F проводят вертикальную линию GH , длина которой соответствует ΔT .

Характер линии BC зависит от природы и условий протекания процесса (например, от интенсивности перемешивания), наклон линий AB и CD зависит от теплообмена между калориметром и окружающей средой.

Если линии AB и CD практически параллельны оси абсцисс (оси времени), то изменение температуры в результате прошедшего в калориметре процесса ΔT находят, используя значения температуры в начальном ($T_{\text{нач}}$) и конечном ($T_{\text{кон}}$) периодах: $\Delta T = T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}$.

Изменение температуры ΔT , вызванное процессом, происходящим в калориметре при $p = \text{const}$, связано с тепловым эффектом процесса ΔH (Дж) соотношением

$$\Delta H = -\left(\sum m_i \cdot c_i\right) \cdot \Delta T, \quad (1)$$

где m_i и c_i – соответственно массы (кг) и удельные теплоемкости (Дж \cdot кг $^{-1}$ \cdot К $^{-1}$) исследуемого вещества, калориметрической жидкости и вспомогательных устройств (мешалки, пробирки, термометра, нагревателя), участвующих в теплообмене.

Обозначим

$$K = \sum m_i \cdot c_i. \quad (2)$$

Константа калориметра K (Дж/К) – это количество теплоты, которое необходимо для повышения температуры всех частей калориметра, участвующих в теплообмене, на 1 К.

С учетом (1) выражение (2) можно записать в виде

$$\Delta H = -K \cdot \Delta T. \quad (3)$$

Определив предварительно величину константы калориметра K , а также изменение температуры ΔT , можно найти тепловой эффект процесса, протекающего в калориметре, по формуле (3).

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ

Цель работы: определение интегральной молярной теплоты растворения соли калориметрическим методом.

Оборудование и реактивы: калориметр; технические весы; мерный цилиндр; стеклянный стакан; пробирка с пробкой; стеклянная палочка; исследуемая соль (KCl, KBr, NaCl, KNO₃, NH₄NO₃ и др.).

Сущность работы. Растворение соли в воде сопровождается тепловым эффектом, что приводит к изменению температуры системы – при растворении температура будет повышаться (в случае экзотермического процесса) или понижаться (при эндотермическом процессе). Проводя процесс растворения в калориметре, когда теплообмен с окружающей средой сведен к минимуму, можно определить интегральную молярную теплоту растворения соли по величине изменения температуры ΔT калориметрической жидкости.

Выполнение работы. В специальную пробирку с пробкой помещают навеску исследуемой соли массой 3–5 г. В пробирку с солью опускают стеклянную палочку с кольцом-ограничителем. В стеклянный стакан наливают 300 мл дистиллированной воды, помещают стакан и пробирку с солью в калориметр. Собирают калориметр (см. рис. 1 на с. 8) и включают механическую мешалку.

1. Определение константы калориметра электрическим методом

Добившись плавного изменения температуры калориметрической жидкости, записывают через каждые 30 с показания термометра (5–6 показаний, начальный период опыта). Затем при помощи переключателя подают ток в электрический нагреватель, находящийся в калориметрической жидкости, и продолжают производить запись температуры через каждые 30 с. Записывают силу тока и напряжение в цепи нагревателя.

Через 3 мин ток выключают, а запись температуры продолжают до тех пор, пока температура практически не будет изменяться (конечный период калориметрического опыта, приблизи-

тельно 3 мин). В конечном периоде необходимо сделать не менее 5–6 измерений. Результаты сводят в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные данные

Начальный период		Главный период		Конечный период	
$t, \text{с}$	$T, \text{°C}$	$t, \text{с}$	$T, \text{°C}$	$t, \text{с}$	$T, \text{°C}$

По полученным данным зависимости температуры от времени графически определяют ΔT_1 – изменение температуры калориметрической жидкости за счет электрического нагрева (см. рис. 2 на с. 9).

По закону Джоуля – Ленца рассчитывают количество сообщенного системе тепла (Дж):

$$Q = I \cdot U \cdot t, \quad (4)$$

где I – сила тока, проходящего через нагреватель, А; U – падение напряжения на нагревателе, В; t – продолжительность подачи тока в нагреватель, с (180 с).

На основании полученных величин вычисляют константу калориметра (Дж/К):

$$K = \frac{Q}{\Delta T_1}. \quad (5)$$

Зная константу калориметра, можно определить тепловой эффект процесса растворения исследуемой соли.

2. Определение теплового эффекта процесса растворения соли

Определение теплоты растворения исследуемой соли можно начинать непосредственно после нахождения константы калориметра.

Добившись плавного изменения температуры калориметрической жидкости, записывают показания термометра на протяжении 3 мин через каждые 30 с (начальный период опыта). Затем выталкивают палочкой пробку, закрывающую пробирку с солью. Происходит растворение соли (главный период), при этом температуру следует записывать каждые 15 с (6–8 измерений). Затем

продолжают измерение температуры через каждые 30 с в течение 3 мин (конечный период).

Результаты сводят в таблицу, аналогичную табл. 1. По полученным данным графически определяют величину ΔT_2 – изменение температуры за счет растворения навески исследуемой соли.

Рассчитывают величину теплового эффекта процесса растворения соли ΔH (Дж) по формуле (3) и интегральную молярную теплоту растворения соли:

$$\Delta H_m^{\text{эксп}} = \frac{\Delta H}{n}, \quad (6)$$

где n – химическое количество соли, моль.

Используя справочные данные (табл. 2), находят $\Delta H_m^{\text{теор}}$ исследуемой соли. Вычисляют абсолютную (Δ) и относительную (ε) погрешности экспериментального определения интегральной молярной теплоты растворения соли:

$$\Delta = \left| \Delta H_m^{\text{теор}} - \Delta H_m^{\text{эксп}} \right|, \quad (7)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{\Delta H_m^{\text{теор}}} \cdot 100\%. \quad (8)$$

Таблица 2

Интегральные молярные теплоты растворения солей в воде ΔH_m в зависимости от молярной концентрации раствора m

m , моль/кг H ₂ O	ΔH_m , кДж/моль					
	KBr	NaCl	KCl	NH ₄ NO ₃	KNO ₃	NH ₄ Cl
0,05	20,29	4,18	17,51	25,82	34,94	15,02
0,1	20,33	4,25	17,55	25,75	34,77	15,10
0,2	20,29	4,27	17,57	25,56	–	15,19
0,3	20,25	4,25	17,55	25,38	–	15,23

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

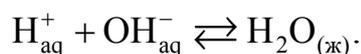
Цель работы: определение теплового эффекта процесса взаимодействия сильной кислоты со щелочью.

Оборудование и реактивы: калориметр; мерный цилиндр; стеклянный стакан; стеклянная пробирка; стеклянная палочка с резиновым наконечником; раствор сильной кислоты (H_2SO_4 , HCl) с концентрацией 1–4 М; 0,1 М раствор щелочи (NaOH , KOH).

Сущность работы. При сливании растворов кислоты и щелочи наблюдается тепловой эффект ΔH , включающий в себя тепловой эффект реакции нейтрализации ($\Delta H_{\text{нейтр}}$) и тепловые эффекты разбавления кислоты ($\Delta H_{\text{р.к}}$) и щелочи ($\Delta H_{\text{р.щ}}$):

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{р.к}} + \Delta H_{\text{р.щ}}. \quad (9)$$

Тепловой эффект реакции нейтрализации – это количество теплоты, выделяющееся при взаимодействии 1 моль экв сильной кислоты с 1 моль экв сильного основания с образованием 1 моль жидкой воды. Реакцию нейтрализации в разбавленном водном растворе можно записать в виде



Индекс аq указывает, что ионы гидратированы.

Количественно процесс разбавления раствора характеризуется с помощью интегральной молярной теплоты разбавления.

Интегральная молярная теплота разбавления раствора $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при разбавлении раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества в чистом растворителе, от большей концентрации m_1 до меньшей концентрации m_2 .

Если производится полная нейтрализация, например, небольшого объема раствора кислоты большим объемом раствора щелочи, то в этом случае тепловым эффектом разбавления щелочи можно пренебречь. Тогда тепловой эффект рассматриваемого процесса будет равен

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{р.к}}. \quad (10)$$

Выполнение работы. Используя мерный цилиндр, отмеряют 300 мл раствора щелочи и помещают в стеклянный стакан. С помощью пипетки отмеряют 4–8 мл раствора исследуемой кислоты (точный объем указывает преподаватель) в стеклянную пробирку. Пробирку с раствором кислоты и стакан с раствором щелочи помещают в калориметр. Собирают калориметр и включают механическую мешалку.

По методике, описанной в лабораторной работе № 1, определяют константу калориметра электрическим методом.

После этого приступают к определению теплового эффекта, наблюдающегося в калориметре при сливании растворов сильной кислоты и щелочи. Добившись плавного изменения температуры калориметрической жидкости, записывают показания термометра на протяжении 3 мин через каждые 30 с (начальный период опыта). Затем вливают раствор кислоты в раствор щелочи, подняв стеклянную палочку с резиновым наконечником. Происходит процесс нейтрализации (главный период), при этом температуру следует записывать каждые 15 с (6–8 измерений). Затем продолжают измерение температуры через каждые 30 с в течение 3 мин (конечный период). Результаты сводят в табл. 3.

Таблица 3

Экспериментальные данные

Начальный период		Главный период		Конечный период	
$t, \text{с}$	$T, \text{°C}$	$t, \text{с}$	$T, \text{°C}$	$t, \text{с}$	$T, \text{°C}$

По полученным данным графически находят величину ΔT – изменение температуры в результате процесса, протекающего в калориметре, и, используя значение константы калориметра, рассчитывают величину ΔH этого процесса по формуле

$$\Delta H = -K \cdot \Delta T. \quad (11)$$

Определив количество молей щелочи $n_{\text{щ}}$ и сильной кислоты $n_{\text{к}}$ по формулам

$$n_{\text{щ}} = C_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}}, \quad (12)$$

$$n_{\text{к}} = C_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}}, \quad (13)$$

где $C_{\text{щ}}$ и $V_{\text{щ}}$, $C_{\text{к}}$ и $V_{\text{к}}$ – соответственно концентрация (моль/л) и объем (л) растворов щелочи и кислоты, убеждаются, что кислота взята в недостатке.

Рассчитав концентрацию кислоты после разбавления ее щелочью

$$C'_{\text{к}} = \frac{n_{\text{к}}}{V_{\text{к}} + V_{\text{щ}}}, \quad (14)$$

находят молярную концентрацию раствора кислоты до (m_1) и после ее разбавления (m_2):

$$m_1 = \frac{1000 \cdot C_{\text{к}}}{1000 \cdot \rho_{\text{к}} - C_{\text{к}} \cdot M_{\text{к}}}, \quad (15)$$

$$m_2 = \frac{1000 \cdot C'_{\text{к}}}{1000 \cdot \rho'_{\text{к}} - C'_{\text{к}} \cdot M_{\text{к}}}, \quad (16)$$

где $\rho_{\text{к}}$ и $\rho'_{\text{к}}$ – соответственно плотности раствора кислоты до и после ее разбавления, г/см³; $M_{\text{к}}$ – молярная масса кислоты, г/моль.

Определив справочные значения ΔH_{m_1} и ΔH_{m_2} , вычисляют значение $\Delta H_{m_1}^{m_2}$:

$$\Delta H_{m_1}^{m_2} = \Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1}. \quad (17)$$

Затем рассчитывают тепловой эффект реакции нейтрализации:

$$\Delta H_{\text{нейтр}}^{\text{эксп}} = \frac{\Delta H}{n_{\text{к}}} - \Delta H_{m_1}^{m_2}. \quad (18)$$

Определив при помощи первого следствия из закона Гесса значение $\Delta H_{\text{нейтр}}^{\text{теор}}$:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{нейтр}}^{\text{теор}} &= \Delta H_{298}^{\circ} = \\ &= 1 \cdot \Delta H_{f, 298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^{\circ} - 1 \cdot \Delta H_{f, 298, \text{OH}^-}^{\circ} - 1 \cdot \Delta H_{f, 298, \text{H}^+}^{\circ}, \end{aligned} \quad (19)$$

вычисляют абсолютную и относительную погрешность определения теплового эффекта реакции нейтрализации.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте принцип калориметрического определения тепловых эффектов процессов, протекающих при растворении веществ.

2. Что такое константа калориметра? Как экспериментально определяется константа калориметра?

3. Что называется интегральной молярной теплотой растворения вещества? От чего она зависит?

4. Рассчитайте интегральную молярную теплоту растворения вещества А, если при растворении навески m этого вещества в воде массой $m_{\text{H}_2\text{O}}$ изменение температуры в калориметре составило ΔT . Константа калориметра равна K (табл. 4).

Таблица 4

Исходные данные для задачи

Вариант	Вещество А	m , г	$m_{\text{H}_2\text{O}}$, г	ΔT , К	K , Дж/К
1	LiCl	5,0	300	3,22	1350
2	NaCl	6,5	320	-0,33	1450
3	KCl	4,0	350	-0,55	1700
4	KBr	8,0	400	-0,78	1750
5	KI	7,0	300	-0,59	1480
6	KNO ₃	5,1	500	-0,80	2200
7	NH ₄ Cl	6,4	410	-0,95	1900
8	NH ₄ NO ₃	6,0	320	-1,23	1570
9	CaCl ₂	4,5	360	2,05	1600
10	K ₂ SO ₄	5,5	400	-0,43	1800
11	CuSO ₄	4,8	420	1,08	1900
12	MgSO ₄	3,0	320	1,57	1400
13	ZnSO ₄	3,5	350	1,09	1580
14	KNO ₃	4,0	380	-0,88	1570
15	NH ₄ Cl	4,5	320	-0,86	1480
16	NH ₄ NO ₃	5,0	360	-0,96	1670
17	CaCl ₂	5,5	400	2,21	1820
18	K ₂ SO ₄	6,0	320	-0,54	1550
19	CuSO ₄	6,5	360	1,88	1490
20	MgSO ₄	4,0	350	1,83	1620

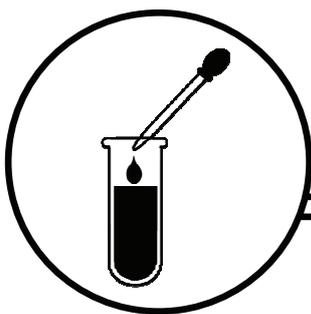
5. Приведите формулировку первого закона термодинамики и его математическую запись.

6. Дайте определения теплоты, работы, внутренней энергии, энтальпии, стандартного теплового эффекта реакции.

7. Сформулируйте закон Гесса и его следствия. Что называется стандартной теплотой образования соединения из простых веществ и стандартной теплотой сгорания соединения?

8. Какая существует зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры? Приведите уравнение Кирхгоффа.

9. Что такое теплоемкость? Перечислите виды теплоемкости.

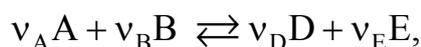


2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Все химические реакции в той или иной мере обратимы, т. е. не идут до конца, до полного превращения исходных веществ в продукты. В реакционной смеси всегда протекает как прямая, так и обратная реакции. По мере расходования исходных веществ скорость прямой реакции уменьшается; по мере накопления продуктов возрастает скорость обратной реакции. Когда скорость прямой реакции станет равной скорости обратной реакции, установится динамическое равновесие. В состоянии динамического равновесия постоянно происходит образование продуктов и исходных веществ, при этом концентрации и исходных веществ, и продуктов при данных условиях не меняются со временем. Подобное равновесие называется *химическим равновесием*.

Концентрационной константой химического равновесия называется отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Для реакции, протекающей в растворе



концентрационную константу равновесия можно записать следующим образом:

$$K_C = \frac{C_D^{\nu_D} \cdot C_E^{\nu_E}}{C_A^{\nu_A} \cdot C_B^{\nu_B}}. \quad (20)$$

Константа равновесия связывает концентрации всех веществ, участвующих в реакции, и нельзя изменить концентрацию ни одного из них, чтобы это не повлекло за собой соответствующего изменения концентрации других участников реакции, что приве-

дет к прежнему численному значению константы равновесия. Константа равновесия K_C зависит от природы реакции и температуры, но *не зависит от концентрации*.

Направление смещения равновесия при изменении условий протекания реакции может быть описано с помощью **принципа Ле Шателье – Брауна**: если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия, оказать какое-либо воздействие извне, то равновесие в системе сместится в направлении процесса, протекание которого уменьшает эффект от произведенного воздействия.

Для определения равновесной концентрации веществ можно применять как химические, так и физические методы.

Химические методы используются для анализа равновесной смеси, если равновесие может быть «заморожено» путем резкого понижения температуры или разрушения катализатора. В противном случае во время химического анализа равновесие будет смещаться.

Для определения равновесных концентраций особенно удобны физические методы (измерение поглощения света, давления, показателя преломления и др.). Эти измерения могут проводиться непосредственно в системе, находящейся в состоянии равновесия. Например, если в результате протекания обратимой реакции образуется окрашенное соединение, при помощи фотометра можно определить его равновесную концентрацию. Рассмотрим подробнее метод колориметрии.

Пусть в растворе протекает обратимая химическая реакция, при этом одно из веществ, например, E является окрашенным соединением, поглощающим свет в видимой области спектра:



Окрашенный раствор характеризуется оптической плотностью D , которая представляет собой логарифм отношения интенсивности падающего света I_0 к интенсивности прошедшего через раствор света I (рис. 3):

$$D = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (21)$$

Измерение оптической плотности осуществляют с использованием излучения с определенной длиной волны, которое получают, пропуская свет через монохроматор. В качестве монохроматора могут применяться светофильтры или дифракционные решетки.

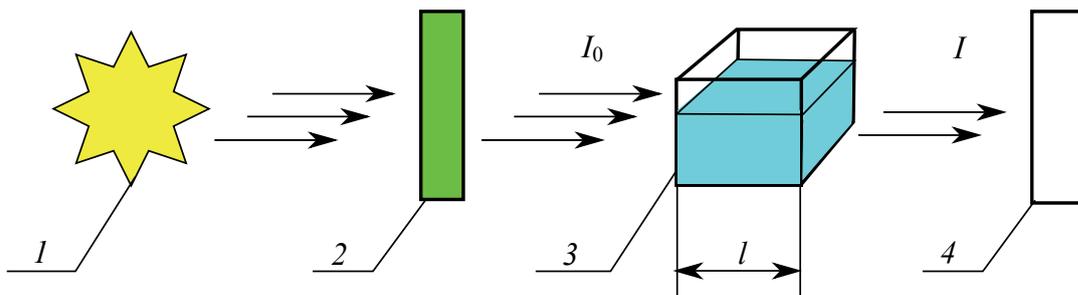


Рис. 3. Схема измерения оптической плотности раствора:
 1 – источник излучения; 2 – монохроматор;
 3 – кювета с раствором; 4 – детектор

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (22)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения вещества, зависящий от природы вещества, температуры и длины волны; l – толщина поглощающего слоя; C – концентрация окрашенного соединения.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХЦВЕТНОГО ИНДИКАТОРА МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Цель работы: определение константы равновесия K_C и теплового эффекта ΔH_T исследуемой реакции.

Оборудование и реактивы: фотометр; кюветы; стаканчики (50 мл); пипетки; 10^{-4} М раствор метилового оранжевого; буферный раствор* с рН 3,2–3,8; 0,1 М раствор HCl; 0,1 М раствор NaOH.

Сущность работы. В сильноокислом растворе (рН < 3) индикатор метиловый оранжевый имеет ярко-красную окраску, обусловленную наличием хиноидной группировки C=C1C=CC(=O)C=C1. При

* Буферным называется раствор, обладающий способностью сохранять постоянное значение рН при разбавлении и при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований.

более высоких значениях pH окраска индикатора меняется за счет протекания реакции



В растворах с pH 3–4 одновременно существуют две окрашенные формы индикатора, что приводит к появлению промежуточной оранжево-красной окраски.

Если равновесную концентрацию желтой формы индикатора обозначить через x , а красной – соответственно через $(C-x)$, то оптическую плотность D таких растворов можно рассчитать по уравнению

$$D = \varepsilon_1 \cdot (C-x) \cdot l + \varepsilon_2 \cdot x \cdot l, \quad (23)$$

где ε_1 – молярный коэффициент поглощения красной формы, л/(моль · см); C – исходная концентрация метилового оранжевого, моль/л; l – толщина поглощающего слоя, см; ε_2 – молярный коэффициент поглощения желтой формы, л/(моль · см).

В растворе, pH которого меньше 3, равновесие реакции диссоциации метилового оранжевого смещено в сторону исходных веществ. Раствор при этом имеет красную окраску, и его оптическая плотность равна

$$D_1 = \varepsilon_1 \cdot C \cdot l. \quad (24)$$

Если $\text{pH} > 4$, равновесие исследуемой реакции смещено в сторону продуктов и раствор приобретает желтую окраску. В этом случае оптическая плотность раствора равна

$$D_2 = \varepsilon_2 \cdot C \cdot l. \quad (25)$$

Выразив ε_1 и ε_2 из (24) и (25) и подставив их в (23), можно получить уравнение, позволяющее по измеренным значениям оптических плотностей D , D_1 и D_2 смесей рассчитать равновесные концентрации красной и желтой формы индикатора.

Выполнение работы. Для приготовления равновесной смеси в стаканчик наливают 5 мл 10^{-4} М раствора метилового оранжевого и 5 мл буферного раствора, имеющего рН 3,2–3,8 (точное значение рН указывает преподаватель). После приготовления смеси (к этому времени в смеси успевает установиться химическое равновесие) измеряют ее оптическую плотность D . Для этого одну из кювет заполняют приготовленной смесью, предварительно ополоснув ее этим раствором, а другую кювету – дистиллированной водой.

При необходимости внешние стенки кювет осушают фильтровальной бумагой. Измерения проводят при длине волны $\lambda = 540$ нм.

Для определения D_1 и D_2 готовят вспомогательные растворы, сливая в одном случае 5 мл 10^{-4} М раствора метилового оранжевого и 5 мл 0,1 М раствора HCl, а в другом – 5 мл 10^{-4} М раствора индикатора и 5 мл 0,1 М раствора NaOH. Измеряют оптическую плотность полученных растворов D_1 (красная форма) и D_2 (желтая форма).

По указанию преподавателя проводят 2–3 параллельных опыта и находят средние значения D , D_1 и D_2 .

Используя соотношения (24) и (25), рассчитывают ε_1 и ε_2 , после чего по формуле (23) находят равновесные концентрации желтой формы (x) и красной формы ($C - x$). В формулы (23)–(25) концентрация метилового оранжевого C подставляется не исходная, а его концентрация в реакционной смеси, т. е. с учетом разбавления.

Равновесную концентрацию ионов водорода C_{H^+} рассчитывают, исходя из величины рН буферного раствора. Так как $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$,

$$C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}. \quad (26)$$

Затем определяют величину концентрационной константы равновесия:

$$K_C = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{желт. ф.}}}{C_{\text{красн. ф.}}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot x}{C - x}. \quad (27)$$

По указанию преподавателя полученное значение константы равновесия сравнивают со справочными данными.

Используя полученное значение константы равновесия при температуре опыта и справочные данные ($K_C = 9,55 \cdot 10^{-4}$ (моль/л) при $T = 323$ К), по уравнению*

$$\ln \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (28)$$

рассчитывают тепловой эффект реакции диссоциации метилового оранжевого.

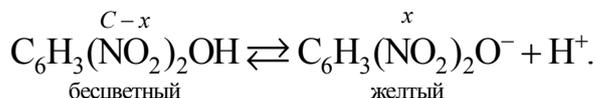
Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ 2,4-ДИНИТРОФЕНОЛА

Цель работы: определение константы равновесия K_C исследуемой реакции колориметрическим методом.

Приборы и реактивы: фотометр; кюветы; стаканчики (50 мл); пипетки; $2,5 \cdot 10^{-4}$ М раствор 2,4-динитрофенола; буферный раствор с рН 3,0–4,5; 0,1 М раствор NaOH.

Сущность работы. 2,4-Динитрофенол $C_6H_3(NO_2)_2OH$ является слабой органической кислотой, равновесие диссоциации которой описывается уравнением реакции



Выражение для концентрационной константы равновесия этой реакции имеет вид

$$K_C = \frac{C_{C_6H_3(NO_2)_2O^-} \cdot C_{H^+}}{C_{C_6H_3(NO_2)_2OH}} = \frac{x \cdot C_{H^+}}{C - x}, \quad (29)$$

где C – начальная концентрация 2,4-динитрофенола в реакционной смеси после разбавления, моль/л; x – равновесная концентрация $C_6H_3(NO_2)_2O^-$, моль/л.

* Поскольку исследуемая реакция протекает в растворе и изменение объема приблизительно равно нулю, можно принять, что ее тепловой эффект равен изменению энтальпии.

Молекулярная форма 2,4-динитрофенола бесцветна, а ионная форма имеет желтую окраску, что позволяет определять ее концентрацию в растворах колориметрически. В кислой среде при $\text{pH} < 2,8$ равновесие реакции диссоциации смещено в сторону исходных реагентов, раствор бесцветный. При $\text{pH} > 4,5$ равновесие реакции смещено в сторону продуктов реакции, раствор приобретает желтую окраску.

Для определения равновесной концентрации иона $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{O}^-$ к раствору 2,4-динитрофенола прибавляют буферный раствор с определенным значением pH и измеряют оптическую плотность полученной равновесной смеси. Если обозначить равновесную концентрацию $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{O}^-$ в этом растворе через x , то оптическая плотность такого раствора составит

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot x, \quad (30)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения желтой формы, л/(моль · см); l – толщина поглощающего слоя, см.

Затем к раствору 2,4-динитрофенола приливают раствор щелочи, концентрация которого существенно превышает концентрацию раствора 2,4-динитрофенола. Растворы сливают в таком же соотношении, как и в предыдущем опыте. При этом химическое равновесие сместится в сторону продуктов реакции и 2,4-динитрофенол практически полностью прореагирует. С учетом стехиометрии реакции концентрация окрашенного иона $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{O}^-$ в растворе станет практически равной концентрации $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ до начала реакции. Оптическая плотность такой смеси равна

$$D_{\max} = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (31)$$

где C – начальная концентрация 2,4-динитрофенола в реакционной смеси *после разбавления*.

Разделим (30) на (31). Если для измерений используется одна и та же кювета, то $l = \text{const}$, и

$$\frac{D}{D_{\max}} = \frac{x}{C}. \quad (32)$$

Выполнение работы. Для приготовления равновесной смеси в стаканчик наливают 5 мл $2,5 \cdot 10^{-4}$ М раствора 2,4-динитрофенола и 5 мл буферного раствора (точное значение pH указывает преподаватель).

После приготовления смеси (к этому времени в системе успевает установиться химическое равновесие) измеряют ее оптическую плотность D . Измерения проводят при длине волны $\lambda = 350$ нм, в качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Для определения D_{\max} готовят вспомогательную смесь, сливая 5 мл раствора 2,4-динитрофенола и 5 мл 0,1 М раствора NaOH. Избыток щелочи в этом случае практически полностью смещает равновесие реакции в сторону образования окрашенного иона.

Используя значения D и D_{\max} , вычисляют равновесную концентрацию иона $C_6H_3(NO_2)_2O^-$ в смеси (x) по формуле (32). Равновесную концентрацию ионов водорода рассчитывают исходя из величины pH буферного раствора. Так как $pH = -\lg C_{H^+}$,

$$C_{H^+} = 10^{-pH}. \quad (33)$$

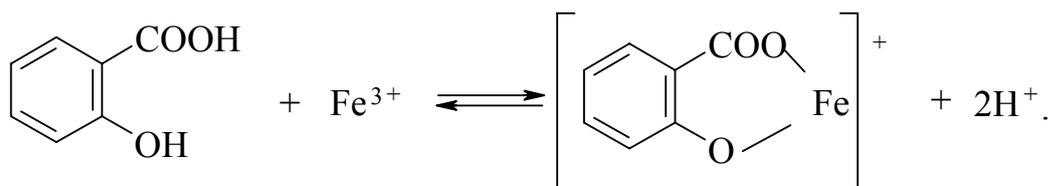
Определив равновесные концентрации участников реакции, находят значение концентрационной константы равновесия по формуле (29).

Лабораторная работа № 5 **ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ** **РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ** **ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III)** **И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Цель работы: определение концентрационной константы равновесия K_C реакции взаимодействия хлорида железа (III) и салициловой кислоты.

Оборудование и реактивы: фотометр; кюветы; стаканчики (50 мл); пипетки; растворы $FeCl_3$ и салициловой кислоты $C_6H_4(OH)(COOH)$.

Сущность работы. В кислых растворах при pH 2,0–2,5 протекает реакция между салициловой кислотой и хлоридом железа (III) с образованием комплексного соединения $[C_6H_4COOFe]Cl$. В ионно-молекулярном виде эту реакцию можно записать следующим образом:



Чтобы в результате реакции образовался только один тип комплексного иона, приготовление растворов исходных веществ осуществляют с использованием 0,005 М раствора HCl. Количество ионов водорода, образующихся в результате реакции, очень мало, а салициловая кислота в присутствии избытка HCl находится в недиссоциированном состоянии, поэтому можно считать, что равновесная концентрация H^+ будет равна 0,005 моль/л.

Константа равновесия исследуемой реакции выражается уравнением

$$K_C = \frac{C_{\text{компл}} \cdot C_{H^+}^2}{C_{\text{к-ты}} \cdot C_{FeCl_3}}, \quad (34)$$

где $C_{\text{компл}}$, C_{H^+} , $C_{\text{к-ты}}$, C_{FeCl_3} – равновесные концентрации комплексного иона, ионов водорода, салициловой кислоты и хлорида железа (III) соответственно, моль/л.

Образующийся в результате реакции комплексный ион имеет интенсивную фиолетовую окраску, поэтому для определения его равновесной концентрации можно использовать колориметрический метод.

Для определения равновесной концентрации комплексного иона поступают следующим образом. Сначала готовят растворы исходных веществ $FeCl_3$ и $C_6H_4(OH)(COOH)$, концентрации которых невелики и соизмеримы по величине. Затем растворы сливают и измеряют оптическую плотность полученной равновесной смеси. Если обозначить концентрацию окрашенного соединения в равновесной смеси через x , то оптическая плотность такого раствора будет равна

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot x, \quad (35)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения, л/(моль · см); l – толщина поглощающего слоя, см.

Затем готовят вспомогательную реакционную смесь. Для этого используют раствор салициловой кислоты, концентрация которого

приблизительно в 10 раз выше концентрации раствора FeCl_3 . Растворы сливают в таком же соотношении, как и в предыдущем опыте. При этом химическое равновесие практически полностью сместится в сторону образования продуктов, и весь FeCl_3 , взятый в недостатке, практически полностью перейдет в комплексное окрашенное соединение. Обозначим концентрацию FeCl_3 в смеси до начала реакции, т. е. сразу же после сливания растворов (с учетом разбавления), через $C_{0 \text{ FeCl}_3}$. Тогда, учитывая стехиометрию реакции, концентрацию окрашенного соединения можно принять равной $C_{0 \text{ FeCl}_3}$. Оптическая плотность такой смеси равна

$$D_{\max} = \varepsilon \cdot l \cdot C_{0 \text{ FeCl}_3} \quad (36)$$

Если для измерений используется одна и та же кювета, то $l = \text{const}$, и разделив (35) на (36), получим

$$\frac{D}{D_{\max}} = \frac{x}{C_{0 \text{ FeCl}_3}} \quad (37)$$

Выполнение работы. Для получения исследуемой равновесной смеси в стаканчик наливают 5 мл раствора FeCl_3 и 5 мл салициловой кислоты с концентрациями, приведенными в табл. 5. При этом исходные концентрации указанных веществ уменьшаются в 2 раза за счет разбавления.

Таблица 5

Концентрации растворов для приготовления равновесных смесей

Вариант	Концентрация, моль/л	
	FeCl_3	салициловой кислоты
1	$0,20 \cdot 10^{-3}$	$0,80 \cdot 10^{-3}$
2	$0,25 \cdot 10^{-3}$	$0,75 \cdot 10^{-3}$
3	$0,30 \cdot 10^{-3}$	$0,70 \cdot 10^{-3}$
4	$0,35 \cdot 10^{-3}$	$0,65 \cdot 10^{-3}$
5	$0,40 \cdot 10^{-3}$	$0,60 \cdot 10^{-3}$

Для определения D_{\max} готовят вспомогательную смесь, сливая 5 мл раствора FeCl_3 (табл. 5) и 5 мл раствора салициловой кислоты с концентрацией 0,01 М. Избыток салициловой кислоты в этом

случае практически полностью смещает равновесие в сторону образования комплексного иона.

Готовят не менее трех растворов равновесной и вспомогательной смеси и измеряют их оптическую плотность D и D_{\max} соответственно.

Измерения проводят при длине волны $\lambda = 540$ нм, раствор сравнения – дистиллированная вода. Результаты измерений заносят в табл. 6.

Таблица 6

Экспериментальные данные

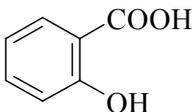
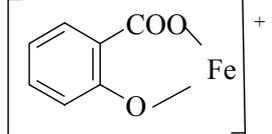
Оптическая плотность	Результаты измерений			Среднее значение
	1	2	3	
D				
D_{\max}				

Используя среднеарифметические значения D и D_{\max} , вычисляют концентрацию комплексного иона x в равновесной смеси по формуле (37). Так как в системе комплексного иона до начала реакции не было ($C_{0 \text{ компл}} = 0$), то $\Delta C = x$, и равновесные концентрации веществ можно найти по уравнению реакции, исходя из их начальных концентраций (с учетом разбавления).

Результаты расчетов сводят в табл. 7.

Таблица 7

Результаты расчетов

Концентрация, моль/л	Участники реакции			
	Fe^{3+}			H^+
C_0			0	0,005
ΔC				
$C_{\text{равн}}$				

Используя найденные значения равновесных концентраций, рассчитывают концентрационную константу равновесия исследуемой реакции по формуле (34).

Контрольные вопросы

1. Что такое константа химического равновесия? От чего она зависит?

2. В чем сущность фотометрического метода определения константы равновесия химической реакции?

3. Для реакции, приведенной в табл. 8, запишите в общем виде выражение для константы равновесия K_p . Реакция является гомогенной или гетерогенной? Укажите, как будет влиять на равновесный выход продукта:

а) увеличение общего давления в системе;

б) повышение температуры (знак стандартного теплового эффекта реакции ΔH° указан в табл. 8);

в) увеличение парциального давления участника реакции А при $V = \text{const}$;

г) введение в систему газообразных инертных примесей при постоянном общем давлении.

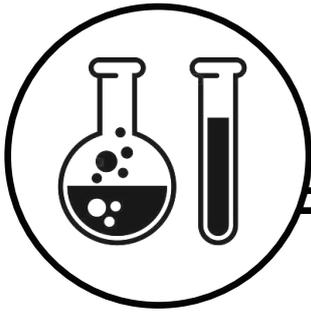
Таблица 8

Исходные данные

Вариант	Реакция	ΔH°	Вещество А
1	$C_{(тв)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)}$	$\Delta H^\circ < 0$	CO ₂
2	$2Fe_{(тв)} + \frac{3}{2}O_{2(г)} \rightleftharpoons Fe_2O_{3(тв)}$	$\Delta H^\circ < 0$	O ₂
3	$H_{2(г)} + F_{2(г)} \rightleftharpoons 2HF_{(г)}$	$\Delta H^\circ < 0$	HF
4	$CH_{4(г)} + 4F_{2(г)} \rightleftharpoons CF_{4(г)} + 4HF_{(г)}$	$\Delta H^\circ < 0$	F ₂
5	$As_2O_{3(тв)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons As_2O_{5(тв)}$	$\Delta H^\circ < 0$	O ₂
6	$3O_{2(г)} \rightleftharpoons 2O_{3(г)}$	$\Delta H^\circ > 0$	O ₃
7	$H_{2(г)} + Cl_{2(г)} \rightleftharpoons 2HCl_{(г)}$	$\Delta H^\circ < 0$	Cl ₂
8	$CH_{4(г)} + 2O_{2(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$	$\Delta H^\circ < 0$	CH ₄
9	$C_2H_5OH_{(г)} \rightleftharpoons C_2H_4_{(г)} + H_2O_{(г)}$	$\Delta H^\circ > 0$	H ₂ O
10	$2Al_{(тв)} + \frac{3}{2}O_{2(г)} \rightleftharpoons Al_2O_{3(тв)}$	$\Delta H^\circ < 0$	O ₂
11	$2Cl_{2(г)} + 2H_2O_{(г)} \rightleftharpoons 4HCl_{(г)} + O_{2(г)}$	$\Delta H^\circ > 0$	HCl
12	$2CO_{(г)} + 2H_{2(г)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(г)}$	$\Delta H^\circ < 0$	H ₂
13	$C_{(графит)} + 2H_{2(г)} \rightleftharpoons CH_{4(г)}$	$\Delta H^\circ < 0$	CH ₄
14	$2Fe_{(тв)} + 3CO_{2(г)} \rightleftharpoons 3CO_{(г)} + Fe_2O_{3(тв)}$	$\Delta H^\circ > 0$	CO

Вариант	Реакция	ΔH°	Вещество А
15	$4\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})} \rightleftharpoons 3\text{Fe}_{(\text{тв})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\Delta H^\circ < 0$	H_2
16	$2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$	$\Delta H^\circ > 0$	NO
17	$\text{MgCl}_{2(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{MgO}_{(\text{тв})} + 2\text{HCl}_{(\text{г})}$	$\Delta H^\circ > 0$	H_2O
18	$\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$	$\Delta H^\circ < 0$	NH_3
19	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$	$\Delta H^\circ > 0$	HCl
20	$2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\Delta H^\circ < 0$	O_2

4. Назовите признаки химического равновесия.
5. Как связаны константы равновесия K_p и K_c ?
6. Приведите зависимость константы равновесия от температуры. Запишите уравнение изобары Вант-Гоффа.
7. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Поясните, как влияют различные факторы на положение химического равновесия.



3. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Гомогенными называют системы, состоящие из одной фазы, а *гетерогенными* – из двух и более фаз. Под *фазой* понимают совокупность гомогенных (однородных) частей системы, имеющих одинаковый состав, химические и физические свойства и отделенных от других частей системы поверхностью раздела. Равновесие в гетерогенной системе, состоящей из нескольких фаз, называют гетерогенным, или фазовым.

Составляющие систему вещества (компоненты) – это все те химические вещества, которые входят в состав системы, могут быть выделены из нее и существовать вне системы длительное время. В зависимости от числа составляющих систему веществ различают одно-, двух-, трех- и многокомпонентные системы. Под *независимыми компонентами* понимают вещества, число которых необходимо и достаточно для образования всех фаз системы, находящейся в равновесии.

Число независимых компонентов – это наименьшее количество составляющих систему веществ, с помощью которых можно выразить состав каждой фазы системы. Состав системы чаще всего выражают в массовых или молярных долях либо в соответствующих процентах. Число независимых компонентов равно

$$k = s - r, \quad (38)$$

где s – число составляющих систему веществ; r – число уравнений связи, т. е. уравнений, связывающих между собой концентрации каких-либо веществ в равновесной системе.

В общем случае состояние каждой фазы определяется давлением, температурой и ее составом (например, молярной долей каждого компонента x_i), при этом давление и температура являются *внешними параметрами*.

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) гетерогенной системы – это графическое выражение взаимосвязи между p , T и составами отдельных фаз равновесной системы. На диаграммах состояния различают фигуративные и фазовые точки. **Фазовая точка** на диаграмме состояния характеризует давление, температуру и состав отдельной фазы. **Фигуративная точка** системы – это точка на диаграмме состояния, которая выражает давление, температуру и состав всей системы в целом. Любая фигуративная точка на диаграмме состояния дает полное представление о фазовом состоянии системы определенного состава при определенных p и T .

Для равновесной системы справедливо **правило фаз Гиббса**, которое можно сформулировать следующим образом: число степеней свободы f равновесной гетерогенной системы, на которую влияют только температура T и давление p , равно числу независимых компонентов системы k минус число фаз Φ плюс два:

$$f = k - \Phi + 2. \quad (39)$$

Число степеней свободы системы – это минимальное число независимых переменных (p , T , концентрации компонентов), которые необходимо указать для полного и однозначного описания данной термодинамической системы.

С другой стороны, **число степеней свободы** – это число независимых переменных, которые можно изменять произвольно независимо друг от друга в некоторых пределах без изменения числа и природы образующих систему фаз. В зависимости от величины f система может быть: невариантной (безвариантной), если $f = 0$; моновариантной (одновариантной), если $f = 1$; бивариантной (двухвариантной), если $f = 2$ и т. д.

На практике часто исследуют влияние на систему только одного внешнего параметра (т. е. рассматривают систему при $p = \text{const}$ или $T = \text{const}$). При этом правило фаз Гиббса имеет следующий вид:

$$f = k - \Phi + 1. \quad (40)$$

Состав жидкой и паровой фаз удобно выражать через молярные доли компонентов, причем обычно используют следующие обозначения: x_i – молярный состав раствора, y_i – молярный состав пара по i -му компоненту.

Для двухкомпонентной системы, состоящей из компонентов А и В, их молярные доли x_A и x_B рассчитываются по следующим формулам:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad (41)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad (42)$$

где n_A и n_B – число молей компонентов А и В соответственно.

Из соотношения

$$x_A + x_B = 1 \quad (43)$$

следует, что с целью однозначного определения состава фазы достаточно знать величину молярной доли только одного компонента.

При изучении летучих жидкостей параметрами состояния являются температура кипения растворов T , состав раствора x_i и состав пара y_i (при $p = \text{const}$) или давление насыщенного пара над раствором p , состав раствора x_i и состав пара y_i (при $T = \text{const}$). В первом случае взаимная зависимость параметров состояния выражается изобарической диаграммой (температура – состав), а во втором случае – изотермической диаграммой (давление – состав).

Типичные изобарические диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар» представлены на рис. 4. Нижняя линия на диаграмме состояния выражает зависимость температуры кипения раствора от состава раствора при постоянном давлении $T = f(x_B)$ и называется *линией жидкости*. Верхняя линия выражает зависимость температуры кипения раствора от состава пара при постоянном давлении $T = f(y_B)$ и называется *линией пара*.

Точка экстремума на зависимости $T = f(x_B)$ называется *азеотропной точкой (точкой азеотропа)*, а отвечающие ей температура и состав (при $p = \text{const}$) – температурой и составом азеотропа соответственно. Примерами систем, в которых присутствует азеотроп, являются этанол – вода, пропанол – вода, трихлорметан – метанол, тетрахлорид углерода – этилацетат, метанол – ацетон.

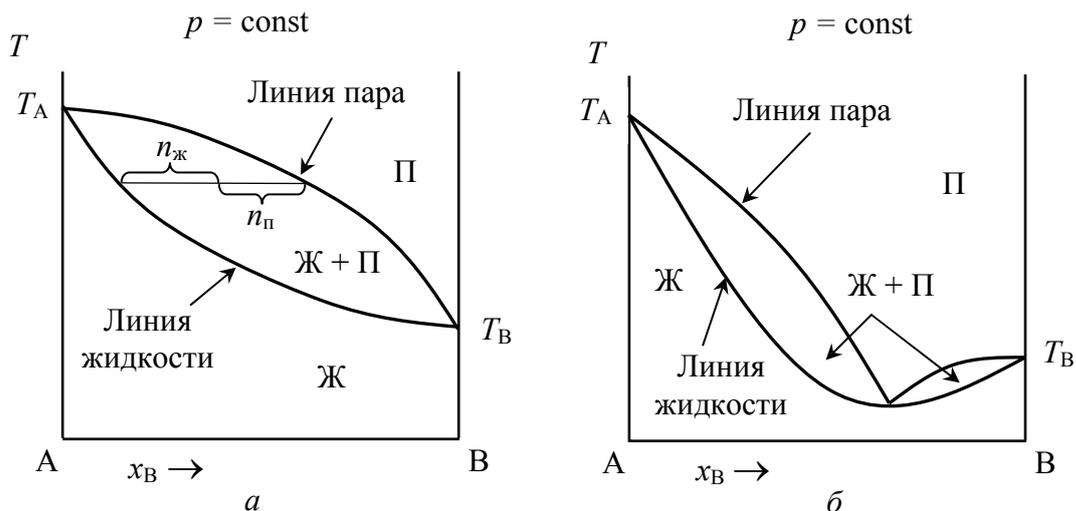


Рис. 4. Изобарические диаграммы состояния типа «жидкость – пар» двухкомпонентных систем с незначительными (а) и значительными положительными (б) отклонениями от идеальности

Область (Ж), лежащая ниже линии жидкости ($T = f(x_B)$), соответствует случаю, когда устойчивой фазой является жидкость, т. е. это область существования *жидкой гомогенной системы* (Ж).

В случае повышенной температуры устойчивой фазой является пар, поэтому область (П), лежащая выше линии пара ($T = f(y_B)$), – это область существования *парообразной гомогенной системы* (П).

Область на диаграмме, лежащая между линиями жидкости и пара, является областью существования *гетерогенных систем*, состоящих из двух сосуществующих фаз – жидкого раствора и насыщенного пара (Ж + П).

Для определения состава равновесных фаз через фигуративную точку необходимо провести отрезок, параллельный оси составов, до пересечения его с граничными фазовыми линиями (линией жидкости и линией пара). Этот отрезок называется *нодой*. Точки пересечения ноды с линией пара и линией жидкости выражают состав пара и состав жидкости, находящихся в равновесии, соответственно.

Для определения количеств (масс) фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной системе, применяют **правило рычага**: отношение количеств (масс) двух фаз, находящихся в равновесии, обратно пропорционально отношению расстояний от соответствующих фазовых точек до фигуративной точки системы:

$$\frac{n_{\text{ж}}}{n_{\text{п}}} = \frac{l_{\text{п}}}{l_{\text{ж}}}, \quad (44)$$

или

$$n_{\text{ж}} \cdot l_{\text{ж}} = n_{\text{п}} \cdot l_{\text{п}}. \quad (45)$$

Взаимосвязь между составами находящихся в равновесии в гетерогенной системе насыщенного пара и жидкости выражается при помощи законов Коновалова.

Согласно **первому закону Коновалова**, насыщенный пар над жидким раствором обогащен по сравнению с этим раствором тем компонентом, добавление которого к раствору приводит к уменьшению температуры кипения раствора (при $p = \text{const}$) или повышению общего давления насыщенного пара над раствором (при $T = \text{const}$).

Второй закон Коновалова формулируется следующим образом: экстремумы на зависимостях температур кипения (при $p = \text{const}$) или общего давления насыщенного пара (при $T = \text{const}$) от состава фаз отвечают такому равновесию раствора и насыщенного пара над ним, при котором составы обеих фаз одинаковы. Математическое выражение второго закона Коновалова имеет вид

$$x_i = y_i. \quad (46)$$

Поскольку второй закон Коновалова является уравнением связи, наложенным на систему в азеотропной точке, число независимых компонентов в этом случае отличается от числа составляющих систему веществ (компонентов). В данном случае число компонентов равно двум ($s = 2$, вещества А и В), число уравнений связи равно единице ($r = 1$), откуда $k = s - r = 2 - 1 = 1$, т. е. система ведет себя как однокомпонентная.

Кроме двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии, описанных выше, существуют также системы с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии. Такие системы образуются, если после длительного перемешивания смесь жидкостей А и В распадается на два слоя: насыщенный раствор компонента А в В и насыщенный раствор компонента В в А. Взаимная растворимость компонентов друг в друге зависит от температуры, при этом существуют области температур и составов, когда эти компоненты образуют однородную смесь.

Пример диаграммы состояния типа «жидкость – жидкость» с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге в жидкой фазе приведен на рис. 5.

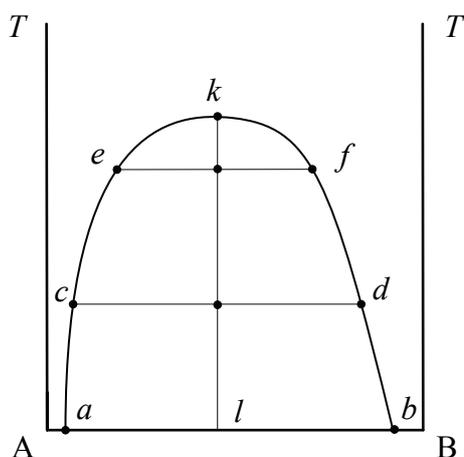


Рис. 5. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии

Когда два насыщенных раствора находятся в равновесии, взаимная растворимость компонентов в растворах выражается *кривой расслоения akb*. Область под кривой расслоения соответствует гетерогенной системе, а область над кривой – гомогенной.

На диаграмме, представленной на рис. 5, ветвь *ak* выражает температурную зависимость концентрации компонента В в насыщенном растворе на основе компонента А. Ветвь *bk* характеризует температурную зависимость концентрации компонента А в насыщенном растворе на основе компонента В. Как видно из рис. 5, при повышении температуры взаимная растворимость компонентов увеличивается.

Температура, при которой наблюдается полная взаимная растворимость компонентов друг в друге, называется *верхней критической температурой растворения* (ВКТР), которая на диаграмме соответствует точке *k*.

Положение критической точки *k* на диаграмме (рис. 5) можно найти с помощью **правила Алексева**: середины нод *cd* и *ef*, соединяющих фазовые точки равновесных жидких фаз при различных температурах, лежат на прямой линии *kl*, заканчивающейся в критической точке.

Если в систему, состоящую из двух нерастворимых или ограниченно растворимых друг в друге жидкостей, добавить третье вещество, растворимое в обеих жидкостях, то после достижения равновесия это вещество распределится между двумя жидкостями, образуя растворы различной концентрации. Перераспределение вещества между различными фазами лежит в основе широко используемого на практике процесса *экстракции*, или извлечения растворенного вещества из раствора при помощи второго растворителя (*экстрагента*), практически не смешивающегося с первым. Экстрагент вместе с извлеченным им веществом называют *экстрактом*, а очищенный от растворенного в нем вещества исходный раствор – *рафинатом*.

Лабораторная работа № 6 **ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ** **СИСТЕМ ТИПА «ЖИДКОСТЬ – ПАР»**

Цель работы: определение содержания этилового спирта в водно-спиртовой настойке с помощью диаграммы состояния этиловый спирт – вода.

Приборы и реактивы: установка для определения температуры кипения (колбонагреватель, круглодонная колба, обратный холодильник, термометр, центры кипения); исследуемые спиртовые настойки (валерианы, пустырника, боярышника и др.).

Сущность работы. Настойки – прозрачные жидкие извлечения из лекарственного растительного сырья, получаемые без нагревания и удаления экстрагента. В качестве экстрагента применяются водно-спиртовые растворы с содержанием спирта от 40 до 95 об. %. Настойки являются близкими по составу к двухкомпонентной системе этиловый спирт – вода, поэтому для описания процессов, протекающих при их нагревании, могут использоваться соответствующие фазовые диаграммы.

Как известно, если две жидкости (А и В) неограниченно растворимы друг в друге, то при любых соотношениях они образуют двухкомпонентные растворы, примером которых может служить система этиловый спирт – вода. Такие смеси в зависимости от условий могут быть двухфазными (раствор в равновесии

со своим насыщенным паром) или однофазными (раствор или ненасыщенный пар).

На практике двухкомпонентные летучие смеси изучают, как правило, при $p = \text{const}$, изображая результаты в виде изобарических (температура – состав) диаграмм состояния.

На рис. 6 приведена изобарическая диаграмма состояния системы этиловый спирт – вода. Координаты азеотропной точки на данной диаграмме – 95,57 мол. % спирта и $T = 78,15^\circ\text{C}$. Область сосуществования растворов и насыщенного пара с содержанием спирта более 95,57 мол. % (правее азеотропной точки) очень мала и поэтому в масштабе, в котором представлена диаграмма, она не просматривается.

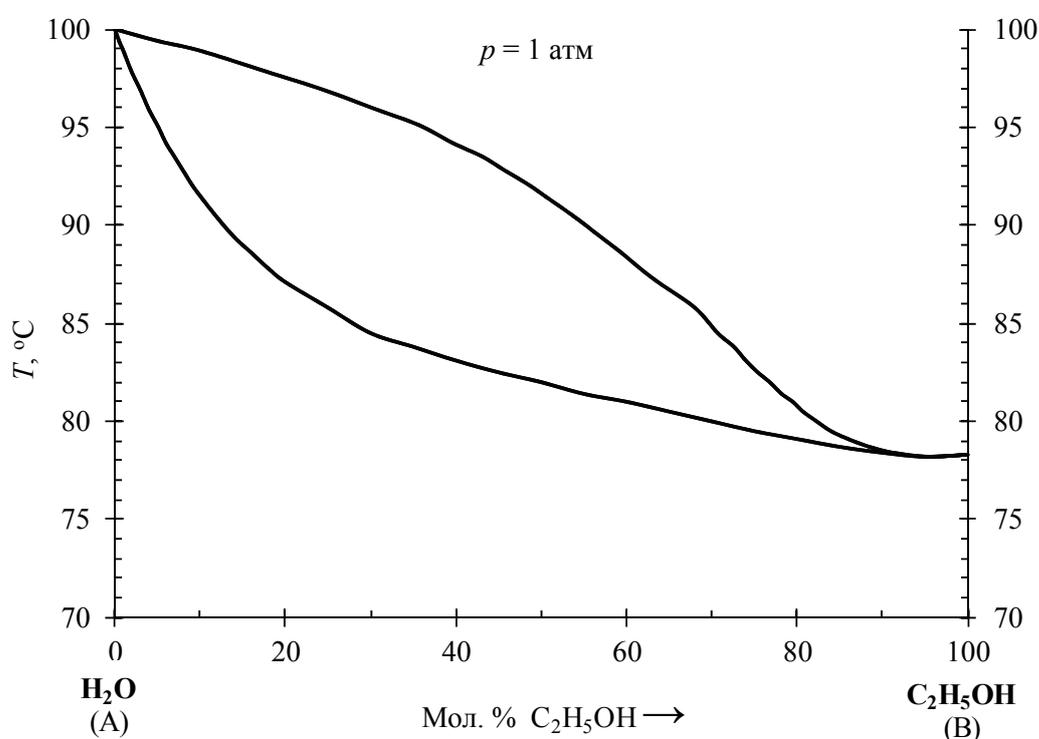


Рис. 6. Изобарическая диаграмма состояния системы этиловый спирт – вода

С использованием фазовой диаграммы системы этиловый спирт – вода можно определить содержание спирта в исследуемом растворе и состав насыщенного пара на основании полученной экспериментально температуры кипения раствора.

Выполнение работы. В круглодонную колбу наливают исследуемый раствор так, чтобы ртутный шарик термометра, поме-

щенного в сосуд, располагался над уровнем жидкости на высоте 2–3 мм. Для равномерного кипения в колбу помещают центры кипения (кусочки пемзы или фарфора).

Собирают установку и производят нагрев колбы с использованием колбонагревателя. При первых признаках закипания жидкости интенсивность нагрева уменьшают и внимательно следят за показаниями термометра. Через 5 мин после начала кипения, когда температура становится постоянной или ее отклонение не превышает $\pm 0,1^\circ\text{C}$, записывают показания термометра.

По данным табл. 9 строят диаграмму состояния этиловый спирт – вода и определяют содержание спирта в растворе (мол. %).

Используя построенную диаграмму состояния и данные табл. 10, выполняют следующие задания.

1. При помощи диаграммы состояния проследите фазовые превращения, имеющие место при изобарическом нагревании водного раствора, содержащего a мол. % этилового спирта при температуре T_a , до температуры, при которой раствор полностью перейдет в пар. Укажите температуру начала кипения раствора a и состав первого пузырька пара, температуру исчезновения последней капли раствора и ее состав.

2. Пар, содержащий b мол. % воды, изобарически охлаждают от температуры T_b . Определите температуру начала конденсации пара и состав первой капли жидкости, температуру окончания конденсации и состав последнего пузырька пара.

3. Смесь из c моль воды и d моль этилового спирта нагрета при постоянном давлении ($p = 101\,325$ Па) до температуры T_e . Определите, сколько молей этилового спирта будет находиться при этой температуре в растворе, а сколько – в паре.

4. Рассчитайте вариантность (число степеней свободы) следующих систем:

а) пар, содержащий b мол. % воды, находящийся при температуре T_b ;

б) смесь из c моль воды и d моль этилового спирта при температуре T_e ;

в) азеотропная смесь компонентов при температуре азеотропа (95,57 мол. % спирта, $78,15^\circ\text{C}$);

г) этиловый спирт в точке его кипения при $p = 101\,325$ Па.

Таблица 9

**Зависимость состава раствора и состава насыщенного пара
от температуры для системы этиловый спирт – вода при $p = 1$ атм**

$T, ^\circ\text{C}$	Состав раствора, мол. % спирта	Состав пара, мол. % спирта	$T, ^\circ\text{C}$	Состав раствора, мол. % спирта	Состав пара, мол. % спирта
100,0	0	0	81,4	55	78,2
95,1	5	35,7	81,0	60	79,5
91,5	10	50,4	80,5	65	80,7
89,0	15	58,2	80,0	70	82,3
87,1	20	63,7	79,5	75	84,0
85,8	25	68,0	79,1	80	86,0
84,5	30	70,7	78,7	85	88,5
83,8	35	72,6	78,4	90	91,3
83,1	40	74,0	78,2	95	95,4
82,5	45	75,4	78,15	95,6	95,6
82,0	50	76,8	78,3	100	100,0

Таблица 10

Исходные данные

Вариант	a , мол. % спирта	$T_a, ^\circ\text{C}$	b , мол. % воды	$T_b, ^\circ\text{C}$	c , моль воды	d , моль спирта	$T_e, ^\circ\text{C}$
1	10	71	40	90	9	1	95
2	20	72	50	95	8	2	90
3	70	77	35	92	18	2	98
4	30	73	60	98	7	3	88
5	40	74	70	100	6	4	87
6	15	78	45	95	16	4	91
7	40	75	80	102	5	5	90
8	60	76	90	103	4	6	86
9	25	77	55	98	14	6	89
10	70	76	50	97	14	6	94
11	60	75	90	104	7,5	7,5	90
12	30	76	50	99	12	8	93
13	45	75	75	100	10	10	88
14	65	73	30	88	90	10	94
15	55	74	85	102	8	12	84
16	10	72	40	90	80	20	94
17	20	71	50	100	70	30	95
18	30	72	60	99	60	40	93
19	40	73	70	101	50	50	89

Вариант	a , мол. % спирта	T_a , °С	b , мол. % воды	T_b , °С	c , моль воды	d , моль спирта	T_e , °С
20	50	74	80	103	40	60	84
21	70	77	35	90	18	2	98
22	20	73	60	98	7	3	88
23	45	74	70	100	6	4	87
24	15	78	45	95	16	4	91
25	40	75	80	102	5	5	90
26	55	76	90	103	4	6	86
27	25	77	55	98	14	6	89
28	70	76	60	97	14	6	94
29	60	75	90	104	7,5	7,5	89
30	30	76	45	99	12	8	92

Лабораторная работа № 7

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ФЕНОЛА И ВОДЫ

Цель работы: построение диаграммы взаимной растворимости компонентов друг в друге и определение верхней критической температуры растворения системы фенол – вода.

Приборы и реактивы: термостат жидкостный или водяная баня; термометр; пробирки с исследуемыми смесями фенола и воды.

Сущность работы. Фенол представляет собой бесцветные кристаллы, розовеющие на воздухе из-за окисления, приводящего к образованию окрашенных веществ (хинонов и др.). Фенол умеренно растворим в воде, его растворимость составляет 6,5 г/100 г воды при температуре 25°С, а температура плавления равна 40,9°С.

Фенол и вода образуют систему с ограниченной взаимной растворимостью, в которой образуются два жидких слоя. Верхний слой состоит в основном из воды и небольшого количества фенола. Нижний слой, наоборот, состоит преимущественно из фенола и незначительного количества воды. При повышении температуры гетерогенная система превращается в гомогенную.

Диаграмма растворимости системы фенол – вода имеет верхнюю критическую температуру растворимости (ВКТР). Схематический вид диаграммы растворимости системы фенол – вода приведен на рис. 5 (см. на с. 36). Определив температуру, при которой в системе исчезает расслоение и она становится гомогенной (температура гомогенизации) для различных составов исходных смесей фенола и воды, можно экспериментально получить диаграмму состояния данной системы.

Выполнение работы. По указанию преподавателя берут пробирки, содержащие 4 г смеси фенола и воды с различным соотношением компонентов (табл. 11).

Таблица 11

Состав смесей

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Фенол, мас. %	10	15	20	30	35	45	55	65	70	100
Вода, мас. %	90	85	80	70	65	55	45	35	30	0

Пробирки со смесями помещают в термостат или водяную баню и медленно нагревают. Пробирки постоянно легко встряхивают, не извлекая их из термостата. После встряхивания система становится мутной. В табл. 12 записывают температуру, при которой в системе исчезает расслоение и она становится гомогенной (из мутной превращается в прозрачную).

По указанию преподавателя пробирки медленно охлаждают и отмечают температуру, при которой жидкость в пробирке снова мутнеет в результате появления первых капель новой фазы.

Таблица 12

Результаты измерений

Номер пробирки	Состав смеси, мас. %		Температура гомогенизации, °С
	фенол	вода	

По полученным данным строят диаграмму растворимости и по правилу Алексеева определяют верхнюю критическую температуру растворения и соответствующий ей состав смеси фенол – вода.

Используя построенную диаграмму состояния и данные табл. 13, выполняют следующие задания.

1. При помощи диаграммы состояния проследите фазовые превращения, имеющие место при изобарическом нагревании

смеси фенола и воды, содержащей a мас. % фенола, от 40°C до температуры, при которой система станет гомогенной.

2. Смесь из c граммов фенола и d граммов воды нагрета до температуры T . Определите, сколько граммов фенола будет находиться при этой температуре в каждой фазе.

3. Рассчитайте вариантность (число степеней свободы) систем в точках, указанных преподавателем.

Таблица 13

Исходные данные

Вариант	a , мас. % фенола	c , г фенола	d , г воды	T , $^{\circ}\text{C}$
1	20	1	4	45
2	22	2	3	50
3	25	3	2	40
4	28	4	6	35
5	30	5	15	30
6	32	6	14	35
7	35	7	28	45
8	38	8	12	30
9	40	8	24	45
10	42	9	9	50
11	45	10	15	40
12	48	11	9	50
13	50	12	8	30
14	52	13	7	40
15	55	14	14	60
16	58	15	35	40
17	60	16	24	42
18	62	17	33	40
19	65	18	22	55
20	67	22	28	50

Лабораторная работа № 8
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ МЕЖДУ ДВУМЯ
ЖИДКОСТЯМИ

Цель работы: определение коэффициента распределения уксусной кислоты между водой и органической жидкостью.

Приборы и реактивы: встряхиватель; бюретка; колбы для титрования; пипетки; баночки с крышками; бензол (ксилол, толуол); 2 М раствор уксусной кислоты; 0,1 М раствор NaOH; фенолфталеин.

Сущность работы. Если к системе, состоящей из двух практически несмешивающихся друг с другом жидкостей (например, бензол и вода), добавить третье вещество (например, уксусная кислота), то после установления равновесия оно будет находиться в обоих жидких слоях в строго определенном и постоянном при данной температуре соотношении. Такой процесс называется экстракцией. При экстракции вещества частично или практически полностью переходят из одной фазы в другую. Экстрагироваться могут как молекулы веществ, так и ионы.

Экстракцию часто используют для удаления водорастворимых примесей из растворов органических веществ (промывка), а также для извлечения веществ с помощью растворителей.

Степень распределения вещества между фазами определяется величиной коэффициента распределения. Коэффициент распределения зависит от природы веществ, составляющих систему, температуры и не зависит от равновесных концентраций веществ и объемов фаз. Степень экстракции неэлектролита находится в зависимости от коэффициента распределения и отношения объемов водной и органической фаз. При прочих равных условиях степень экстракции тем выше, чем больше коэффициент распределения.

Коэффициент распределения определяется как отношение концентрации третьего компонента в том растворителе, в котором он более растворим, к его концентрации в растворителе, в котором он растворим менее. Рассчитывают коэффициент распределения по формулам, учитывающим состояние молекул третьего компонента в двух жидких фазах:

– распределяющееся вещество ни в одной из фаз не диссоциирует и не ассоциирует:

$$K = \frac{C_1}{C_2}; \quad (47)$$

– распределяющееся вещество в первой фазе не ассоциирует, во второй фазе ассоциирует, образуя двойные молекулы:

$$K = \frac{C_1}{\sqrt{C_2}}; \quad (48)$$

– распределяющееся вещество диссоциирует в первой фазе на два иона, во второй фазе отсутствуют явления диссоциации и ассоциации:

$$K = \frac{C_1^2}{C_2}, \quad (49)$$

где K – коэффициент распределения; C_1 и C_2 – равновесные концентрации растворенного вещества в жидкостях 1 и 2 соответственно.

Выполнение работы. По указанию преподавателя готовят три раствора уксусной кислоты объемом по 25 мл с концентрациями 0,5–2,0 моль/л. В три баночки с крышками наливают по 20 мл приготовленных растворов кислоты (по 5 мл оставляют для определения исходной концентрации приготовленных растворов) и добавляют в каждую по 20 мл органической жидкости (бензол, ксилол или толуол). Баночки со смесями помещают во встряхиватель на 10–15 мин, после чего оставляют отстаиваться в течение 30 мин. Встряхивание необходимо для увеличения поверхности контакта фаз с целью быстрого достижения равновесия.

Точную концентрацию исходных растворов уксусной кислоты определяют титрованием 2–3 параллельных проб. Для титрования в коническую колбу отбирают пипеткой 1 мл раствора кислоты, приливают 10–15 мл дистиллированной воды, добавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 М раствором NaOH до появления розовой окраски. Записывают объемы раствора NaOH, пошедшего на титрование, рассчитывают среднее значение V_0 и концентрацию исходного раствора кислоты:

$$C_0 = \frac{V_0 \cdot C_{\text{NaOH}}}{V}, \quad (50)$$

где V_0 – объем раствора NaOH, израсходованный на титрование исходного раствора, мл; C_{NaOH} – концентрация титранта, моль/л; V – объем раствора кислоты (1 мл).

После экстрагирования определяют концентрацию уксусной кислоты, оставшейся в водном слое для 2–3 проб. Для этого в коническую колбу отбирают пипеткой 1 мл раствора из нижнего водного слоя, добавляют 10–15 мл дистиллированной воды и титруют 0,1 М раствором NaOH с фенолфталеином.

При отборе пробы нужно следить, чтобы в пипетку не попал раствор из верхнего органического слоя, для этого при погружении

в раствор закрывают пальцем верхнее отверстие пипетки. Записывают объем раствора NaOH, пошедшего на титрование, и рассчитывают среднее значение V_1 .

Вычисляют концентрацию раствора уксусной кислоты после экстракции в водном слое:

$$C_1 = \frac{V_1 \cdot C_{\text{NaOH}}}{V}, \quad (51)$$

где V_1 – объем раствора NaOH, израсходованный на титрование раствора, мл; V – объем отобранного раствора (1 мл).

Так как объемы водного и органического слоев одинаковы, то органический раствор будет содержать количество кислоты, эквивалентное $(V_0 - V_1)$ мл щелочи.

Равновесную концентрацию уксусной кислоты в органическом слое находят по формуле

$$C_2 = \frac{(V_0 - V_1) \cdot C_{\text{NaOH}}}{V}, \quad (52)$$

где V – объем отобранного раствора (1 мл).

Рассчитывают коэффициент распределения уксусной кислоты между водным и органическим слоем по формулам (47)–(49) и делают вывод о состоянии молекул третьего вещества в двух несмешивающихся жидкостях.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение следующих понятий: фаза, составляющее вещество системы, число независимых компонентов, вариантность (число степеней свободы). Сформулируйте правило фаз Гиббса.

2. Приведите диаграмму состояния однокомпонентных систем. Каков смысл областей, линий и особых точек на диаграмме?

3. Запишите уравнение Клапейрона – Клаузиуса в дифференциальном и интегральном виде.

4. Приведите диаграммы состояния двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии типа «жидкость – пар».

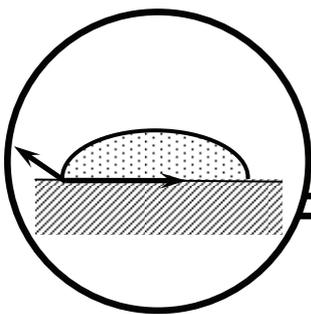
5. Сформулируйте законы Коновалова. Что такое азеотропные смеси?

6. Приведите диаграммы состояния двухкомпонентных систем с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе.

7. Сформулируйте правило рычага. Как его используют для расчета количества фаз, находящихся в равновесии в гетерогенных системах?

8. В чем заключаются физико-химические основы перегонки растворов?

9. Что такое экстракция? Сформулируйте закон Нернста – Шилова.



4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поверхностные явления – это явления, протекающие на границе раздела двух фаз в межфазном поверхностном слое. К поверхностным явлениям относят адсорбцию, смачивание, адгезию, капиллярные явления, которые широко используются в химической технологии, либо сопровождают многие технологические процессы. С такими явлениями сталкиваются при измельчении и обогащении сырья, при производстве строительных материалов, сорбентов, катализаторов, смазочных, лакокрасочных, композиционных и многих других материалов.

Лабораторная работа № 9 **ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА** **«ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ»**

Цель работы: определение предельной адсорбции по Ленгмюру и константы адсорбционного равновесия, а также удельной поверхности твердого адсорбента.

Оборудование и реактивы: фотометр; встряхиватель; 4 стеклянные колбы; 4 пластиковые баночки с крышками; водные растворы красителей: фуксин ($C_0 = 11,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л), конго красный ($C_0 = 14,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л), кристаллический фиолетовый ($C_0 = 5,6 \times 10^{-5}$ моль/л); навески адсорбентов (фильтровальная бумага, активированный уголь).

Сущность работы. *Адсорбция* на границе раздела «твердое тело – раствор» – это процесс самопроизвольного концентрирования растворенного в жидкости вещества на поверхности твердого тела.

Твердое вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*. Вещество, которое концентрируется, или адсорбируется, называется *адсорбатом*.

По виду адсорбата различают *молекулярную* и *ионную адсорбцию*. В первом случае на поверхности раздела фаз вещество концентрируется в виде молекул, во втором – в виде ионов. Обратный адсорбции процесс удаления адсорбата с поверхности адсорбента называется *десорбцией*.

В зависимости от силы взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом выделяют *физическую* и *химическую адсорбцию* (*хемосорбцию*). Физическая адсорбция протекает за счет образования между адсорбатом и адсорбентом слабых связей Ван-дер-Ваальса, она протекает быстро и обратимо, теплота адсорбции невелика (около 20–40 кДж/моль). При хемосорбции между адсорбатом и адсорбентом образуются прочные химические связи, она протекает медленно и необратимо, тепловой эффект процесса, как правило, превышает 40 кДж/моль. Следует отметить, что физическая и химическая адсорбция являются экзотермическими процессами.

Для количественного описания процесса адсорбции применяют адсорбцию по Ленгмюру.

Адсорбция по Ленгмюру (моль/г) – это количество молей растворенного вещества n , приходящееся на единицу массы m адсорбента:

$$a = \frac{n}{m}. \quad (53)$$

Математическая зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата в растворе описывается уравнением Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (54)$$

где a_{∞} – предельная адсорбция по Ленгмюру, моль/г; K – константа адсорбционного равновесия, л/моль; C – равновесная концентрация адсорбата, моль/л.

Предельная адсорбция – это максимальное количество молей растворенного вещества, которое может адсорбироваться на единице массы адсорбента с образованием насыщенного мономолекулярного слоя.

Для определения констант уравнения Ленгмюра (a_{∞} и K) уравнение (54) преобразуют к линейному виду:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C}. \quad (55)$$

Построив график в координатах $1/a = f(1/C)$ (рис. 7), получают $1/a_{\infty}$ – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, $\frac{1}{a_{\infty} \cdot K} = \operatorname{tg} \alpha$ (α – угол наклона прямой к положительному направлению оси абсцисс).

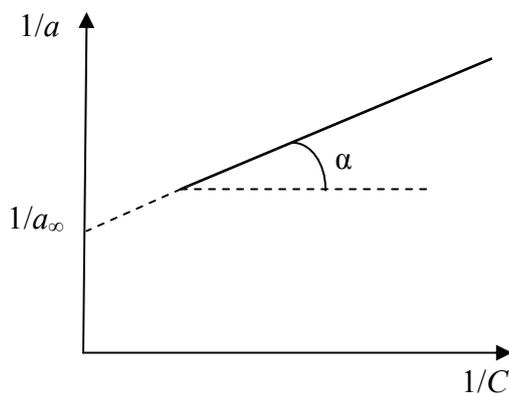


Рис. 7. Зависимость $1/a = f(1/C)$

Для определения концентрации красителя можно использовать колориметрический метод.

Выполнение работы. Согласно варианту (табл. 14), готовят в пластиковых баночках четыре раствора красителя с концентрациями C_1, C_2, C_3, C_4 объемом по 20 мл.

Таблица 14

Исходные данные

Раствор	Концентрацииготавливаемых растворов, моль/л					
	фуксин		конго красный		кристаллический фиолетовый	
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4	Вариант 5	Вариант 6
1	$5,90 \cdot 10^{-5}$	$5,31 \cdot 10^{-5}$	$7,05 \cdot 10^{-5}$	$8,46 \cdot 10^{-5}$	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$
2	$4,72 \cdot 10^{-5}$	$4,25 \cdot 10^{-5}$	$5,64 \cdot 10^{-5}$	$5,29 \cdot 10^{-5}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
3	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$3,19 \cdot 10^{-5}$	$4,23 \cdot 10^{-5}$	$4,23 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$
4	$2,36 \cdot 10^{-5}$	$2,12 \cdot 10^{-5}$	$2,82 \cdot 10^{-5}$	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$

В каждую баночку помещают по навеске адсорбента одинаковой массы и закрывают ее крышкой. Ставят баночки на 20 мин на встряхиватель.

В стеклянных колбах готовят четыре аналогичных раствора соответствующего красителя и на фотометре определяют оптическую плотность этих растворов D_1, D_2, D_3, D_4 . При измерениях оптической плотности используют кюветы толщиной 0,5 см (раствор сравнения – вода) и длину волны в зависимости от природы красителя: фуксин – 490 нм, конго красный – 540 нм, кристаллический фиолетовый – 590 нм. На основании полученных данных строят графическую зависимость $D = f(C)$.

После окончания встряхивания измеряют оптическую плотность каждого из растворов в пластиковых баночках: $D_{1 \text{ равн}}, D_{2 \text{ равн}}, D_{3 \text{ равн}}, D_{4 \text{ равн}}$. Используя построенную зависимость $D = f(C)$, по полученным значениям $D_{1 \text{ равн}}, D_{2 \text{ равн}}, D_{3 \text{ равн}}, D_{4 \text{ равн}}$ определяют равновесные концентрации красителя в каждом растворе: $C_{1 \text{ равн}}, C_{2 \text{ равн}}, C_{3 \text{ равн}}, C_{4 \text{ равн}}$ (рис. 8).

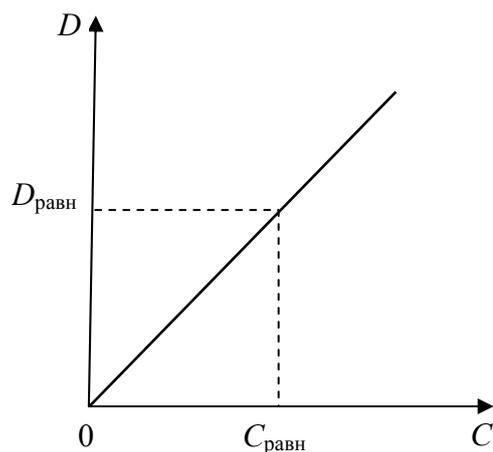


Рис. 8. График зависимости оптической плотности раствора от концентрации красителя

Рассчитывают величину адсорбции красителя в каждом опыте по формуле

$$a_i = \frac{C_i - C_{i \text{ равн}}}{m} \cdot V, \quad (56)$$

где C_i – концентрация исходного раствора адсорбата, моль/л; $C_{i \text{ равн}}$ – равновесная концентрация раствора адсорбата, моль/л; m – масса навески адсорбента, г; V – объем раствора адсорбата, л.

По полученным данным находят значения $1/a_i$ и $1/C_{i \text{ равн}}$ и строят изотерму адсорбции Ленгмюра в координатах $1/a_i = f(1/C_{i \text{ равн}})$. Из построенного графика определяют константы уравнения Ленгмюра K и a_{∞} .

Рассчитывают удельную поверхность твердого адсорбента ($\text{м}^2/\text{г}$) по формуле

$$S_{\text{уд}} = a_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0, \quad (57)$$

где N_A – число Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ молекул/моль; S_0 – площадь, занимаемая молекулой красителя на поверхности адсорбента, $\text{м}^2/\text{молекулу}$ (табл. 15).

Таблица 15

Площадь, занимаемая молекулой красителя, на поверхности адсорбента

Краситель	$S_0, \text{м}^2/\text{молекулу}$
Фуксин	$200 \cdot 10^{-20}$
Конго красный	$210 \cdot 10^{-20}$
Кристаллический фиолетовый	$180 \cdot 10^{-20}$

Лабораторная работа № 10 **ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ** **ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАБОТЫ АДГЕЗИИ**

Цель работы: определение угла смачивания методом «пузырька» и методом «капли», расчет работы адгезии.

Оборудование и реактивы: установка для измерения угла смачивания; кюветы; шприц; стеклянный капилляр; пластины из различных материалов; исследуемые жидкости.

Сущность работы. Смачивание – это поверхностное явление, представляющее собой адгезионное взаимодействие двух конденсированных фаз в присутствии третьей, чаще всего газообразной, фазы.

Основной количественной характеристикой смачивания является **угол смачивания** Θ , который представляет собой угол между касательной, проведенной к поверхности жидкости в точке соприкосновения трех фаз (точка N), и поверхностью твердого тела. Поскольку этому определению удовлетворяют два угла, условились отсчитывать Θ в сторону капли нанесенной жидкости (рис. 9).

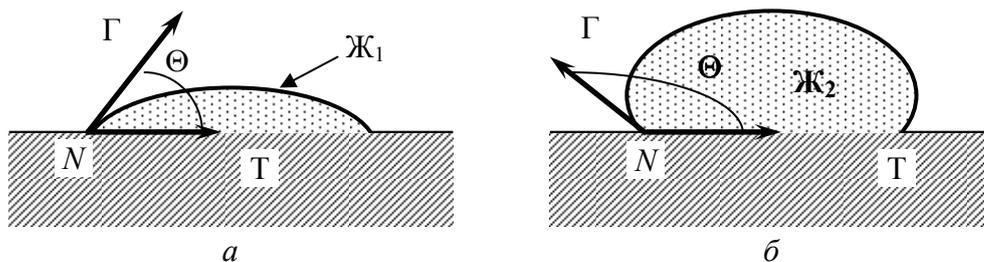


Рис. 9. Определение угла смачивания:
 а – жидкость 1 смачивает твердое тело;
 б – жидкость 2 не смачивает твердое тело

При нанесении капли жидкости на твердую поверхность после установления равновесия можно наблюдать различные варианты смачивания. Если $\Theta < 90^\circ$, имеет место *смачивание*, если $\Theta > 90^\circ$, то наблюдается *ограниченное смачивание* или *несмачивание*. В случае, если $\Theta \approx 0^\circ$, то происходит полное смачивание жидкостью поверхности твердого тела, называемое *растеканием*.

Смачиваемость водой некоторых твердых тел характеризуется следующими краевыми углами: кварц – 0° , графит – 55° , тальк – 69° , фторопласт – 108° .

Твердые поверхности можно условно разделить на следующие две группы:

- *гидрофильные (олеофобные)*, которые хорошо смачиваются полярными жидкостями, например водой, и не смачиваются неполярными;

- *олеофильные (гидрофобные)*, которые хорошо смачиваются неполярными жидкостями, например маслом или бензолом, и не смачиваются полярными.

Адгезия – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии между приведенными в контакт поверхностями конденсированных фаз разной природы (от лат. *adhaesio* – прилипание). К конденсированным фазам относятся твердая (Т) и жидкая (Ж), поэтому адгезия наблюдается на следующих границах раздела фаз: Ж-Т, Т₁-Т₂, Ж₁-Ж₂. Для количественной оценки адгезии жидкости к твердой поверхности используют работу адгезии.

Работа адгезии $A_{\text{адг}}$ – это работа, которую необходимо совершить в изотермическом процессе, чтобы отделить одну конденсированную фазу от другой. Если образуются поверхности с

площадью 1 м^2 каждая и исчезает старая поверхность раздела фаз такой же площади, то работа адгезии является удельной и имеет размерность $\text{Дж}/\text{м}^2$ (рис. 10).

Для того чтобы вычислить $A_{\text{адг}}$, используют уравнение Дюпре – Юнга:

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж-г}} \cdot (1 + \cos \Theta), \quad (58)$$

где $\sigma_{\text{ж-г}}$ – поверхностное натяжение смачивающей жидкости на границе с воздухом, $\text{Дж}/\text{м}^2$.

Из уравнения Дюпре – Юнга следует, что чем меньше угол смачивания Θ , тем больше работа адгезии одной и той же жидкости по отношению к различным твердым телам.

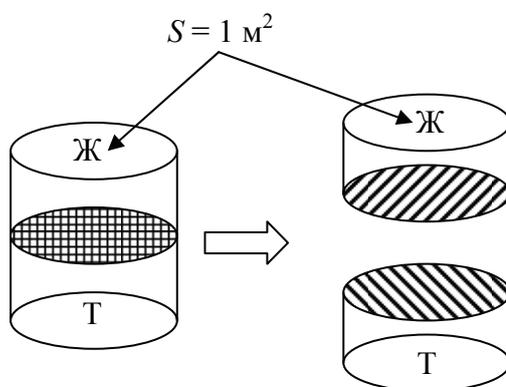


Рис. 10. Интерпретация работы адгезии

Капиллярные явления – это поверхностные явления, происходящие на границе раздела трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. Они наблюдаются в узких сосудах (капиллярах, капиллярно-пористых телах), содержащих жидкость, у которых расстояние между стенками очень мало.

Примерами капиллярных явлений являются пропитка бумаги, тканей; поступление воды и питательных веществ вверх по стеблям растений и стволам деревьев и т. д.

Поведение жидкости в капилляре зависит от природы жидкости и материала капилляра, т. е. от величины угла смачивания. Если $\Theta < 90^\circ$, то жидкость (Ж_1) смачивает стенки капилляра, образуется вогнутая поверхность, т. е. поверхность с отрицательной кривизной. При этом жидкость в капилляре поднимается на высоту h_1 (рис. 11, а).

Если $\Theta > 90^\circ$, то жидкость ($Ж_2$) не смачивает стенки капилляра, образуется выпуклая поверхность, т. е. поверхность с положительной кривизной. Жидкость в капилляре опускается на высоту h_2 (рис. 11, б).

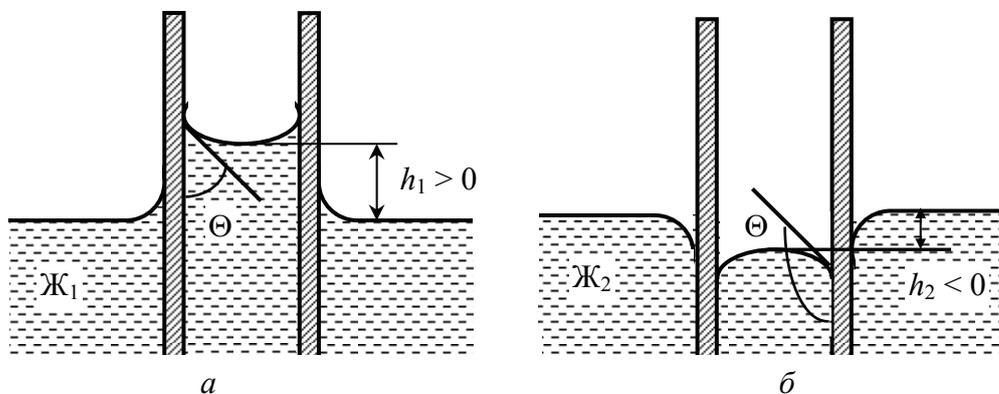


Рис. 11. Капиллярные явления:
а – $\Theta < 90^\circ$; б – $\Theta > 90^\circ$

Взаимосвязь между высотой поднятия жидкости в капилляре, поверхностным натяжением жидкости, углом смачивания и радиусом капилляра описывается уравнением Жюрена:

$$h = \frac{2 \cdot \sigma_{ж-г} \cdot \cos \Theta}{r \cdot \rho \cdot g}, \quad (59)$$

где h – высота поднятия жидкости в капилляре, м; $\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение жидкости, Дж/м²; Θ – угол смачивания, °; r – радиус капилляра, м; ρ – плотность жидкости, кг/м³; g – ускорение свободного падения, $g = 9,8$ м/с².

Из уравнения Жюрена следует, что чем меньше радиус капилляра, тем больше высота поднятия жидкости в нем. Например, в стеклянных капиллярах с $r = 1$ мм вода поднимается на высоту $h = 1,5$ см, если $r = 1$ мкм, то $h = 15$ м, если $r = 1$ нм, то $h = 15$ км.

Выполнение работы. Выполнение работы состоит из трех частей: для исследуемой жидкости сначала определяют смачиваемость ею стеклянной пластинки методом «пузырька», во второй части работы изучают поверхностное натяжение этой жидкости на границе с воздухом статическим методом, а в третьей части работы определяют угол смачивания пластин из различных твердых материалов исследуемой жидкостью.

1. Определение угла смачивания стеклянной пластинки исследуемой жидкостью методом «пузырька»

Заполняют кювету исследуемой жидкостью (номер жидкости соответствует номеру варианта в табл. 16), устанавливают кювету на подставку между экраном и источником света. Включают источник света и, перемещая кювету, добиваются четкого изображения на экране.

Таблица 16

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6
Номера пластин	1, 3, 6	2, 4, 5	2, 6, 7	1, 4, 7	3, 5, 7	1, 5, 6

Дозаполняют кювету жидкостью до самого верха, аккуратно кладут сверху стеклянную пластинку (при этом вся поверхность пластинки должна быть смочена жидкостью – пузырьки воздуха должны отсутствовать).

С помощью шприца вводят под поверхность стеклянной пластинки $0,20\text{--}0,25\text{ см}^3$ воздуха в виде одного пузырька.

Остро отточенным карандашом обрисовывают контур пузырька и поверхности пластинки на листе миллиметровой бумаги.

Рассчитывают косинус угла смачивания ($\cos \Theta$) и угол смачивания Θ (рис. 12). Для этого к контуру пузырька NPQ в точке N , лежащей на линии смачивания, проводят касательную NM . Из треугольника KNM определяют $\cos \Theta = \frac{KN}{NM}$ и, соответственно, угол смачивания Θ .

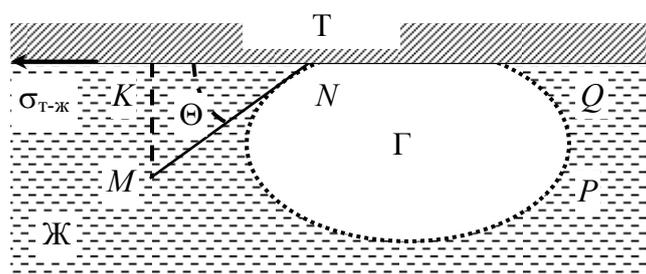


Рис. 12. Жидкость, смачивающая твердую поверхность

2. Определение поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом статическим методом

Стеклянный капилляр опускают вертикально в кювету до соприкосновения с исследуемой жидкостью (не глубже 1 мм). Через 1 мин измеряют высоту h , на которую поднялась жидкость в капилляре.

Выражают из формулы Жюрена (59) поверхностное натяжение исследуемой жидкости на границе с воздухом и рассчитывают величину $\sigma_{ж-г}$. Принимают, что $\rho = 1,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $g = 9,8 \text{ м/с}^2$; значение r указано на капилляре.

3. Определение угла смачивания пластин из различных твердых материалов исследуемой жидкостью, расчет работы адгезии $A_{адг}$

Согласно варианту получают три пластины (табл. 16). Помещают одну из пластин перед источником света. С помощью шприца осторожно наносят каплю исследуемой жидкости объемом $\approx 0,2 \text{ см}^3$ на поверхность пластины. Прикрепляют на экране лист миллиметровой бумаги. Добившись четкого изображения капли на экране, остро отточенным карандашом обводят ее контур на листе миллиметровой бумаги.

Рассчитывают косинус угла смачивания $\cos \Theta$ и угол смачивания Θ (рис. 13). Для этого к контуру капли жидкости в точке N , лежащей на линии смачивания и являющейся точкой соприкосновения трех фаз, проводят касательную NM . Из треугольника NMK определяют $\cos \Theta$ и, соответственно, угол смачивания Θ :

$$\cos \Theta = \frac{NK}{MN};$$

$$\cos \Theta = -\cos \varphi;$$

$$\cos \varphi = \frac{KN}{NM}.$$

Проводят аналогичные опыты с другими пластинами.

С помощью уравнения Дюпре – Юнга (58) находят работу адгезии жидкости $A_{адг}$ для каждой из пластин. При вычислениях используют полученную экспериментально величину $\sigma_{ж-г}$ (п. 2).

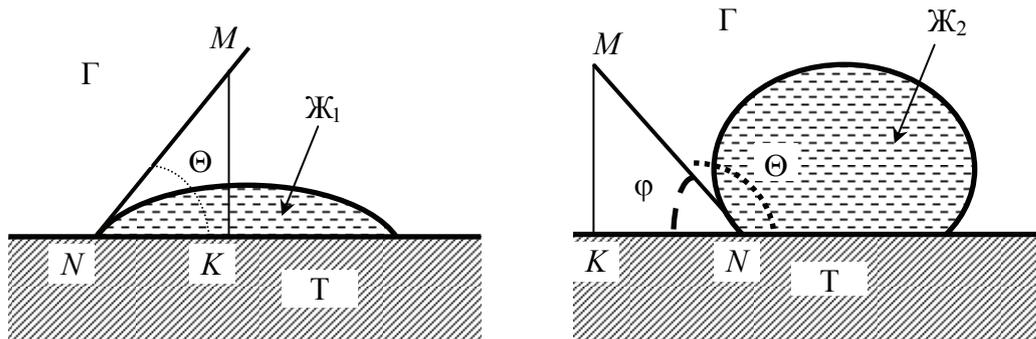
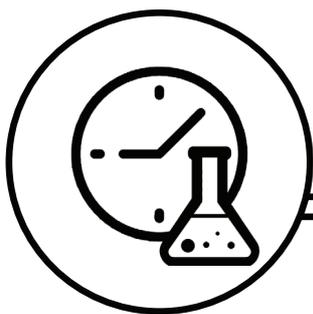


Рис. 13. Определение угла смачивания:
a – жидкость 1 смачивает твердое тело;
б – жидкость 2 не смачивает твердое тело

Делают вывод о том, какая из пластин (поверхностей) является наиболее лиофильной, а какая – наименее лиофильной по отношению к исследуемой жидкости.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение адсорбции, перечислите ее виды и способы выражения. Что такое адсорбат, адсорбент?
2. Приведите уравнение изотермы адсорбции по Ленгмюру.
3. Как экспериментально определяют удельную поверхность твердых адсорбентов?
4. Что такое смачивание? Назовите виды смачивания.
5. Каким образом определяется угол смачивания методом «капли» и «пузырька»?
6. Дайте определение понятиям: адгезия, когезия, работа адгезии. Приведите уравнения Дюпре – Юнга.
7. Какие явления называются капиллярными? Запишите уравнение Жюрена.
8. Что такое лиофильность и лиофобность поверхностей?



5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических процессов во времени. Основной целью кинетических исследований является определение скорости химической реакции.

Результаты кинетических исследований позволяют управлять химическими превращениями, интенсифицировать протекание полезных процессов, тормозить нежелательные. Знание кинетических характеристик реакций и механизма их протекания дает возможность совершенствовать существующие и создавать новые технологические процессы.

Для гомогенной химической реакции, протекающей при постоянном объеме, **скорость реакции** по i -му компоненту представляет собой изменение концентрации этого компонента в единицу времени.

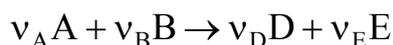
Истинная скорость реакции по i -му компоненту характеризует скорость реакции в конкретный момент времени и определяется по формуле

$$w_i = \pm \frac{dC_i}{dt}. \quad (60)$$

Принято, что $w_i > 0$, поэтому в формулу (60) для исходных реагентов ставится знак «-», а для продуктов реакции – знак «+», так как концентрация исходных реагентов со временем уменьшается, а продуктов реакции – увеличивается.

Согласно **основному постулату химической кинетики**, скорость химической реакции w (в целом) в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций *исходных реагентов*, возведенных в степени, равные частным порядкам реакции.

Для гомогенной необратимой реакции



основной постулат химической кинетики можно записать в виде

$$w = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}, \quad (61)$$

где k – константа скорости реакции; C_A и C_B – соответственно текущие концентрации исходных веществ А и В; n_A и n_B – частные порядки реакции.

Скорость реакции в целом w связана со скоростью реакции по i -му компоненту w_i соотношением

$$w = \frac{w_i}{\nu_i}, \quad (62)$$

где ν_i – стехиометрический коэффициент, стоящий перед i -м компонентом в уравнении химической реакции.

Сумма частных порядков называется общим порядком реакции:

$$n = n_A + n_B + \dots + n_M. \quad (63)$$

В каждом конкретном случае порядок реакции определяется экспериментально.

В зависимости от общего порядка реакции кинетические уравнения, связывающие концентрации реагирующих веществ со временем, для простых необратимых гомогенных реакций имеют вид, приведенный в табл. 17.

Период полупревращения $t_{1/2}$ – это время, за которое прореагирует половина исходного вещества (концентрация исходного вещества уменьшится в 2 раза).

Таблица 17

Интегральные кинетические уравнения и периоды полупревращения для реакций различных порядков (при одинаковых начальных концентрациях реагентов)

Порядок реакции n	Кинетическое уравнение	Период полупревращения
0	$C_0 - C = k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{C_0}{2 \cdot k}$
1	$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

Порядок реакции n	Кинетическое уравнение	Период полупревращения
2	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}$
3	$\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{3}{2 \cdot k \cdot C_0^2}$

Одним из основных параметров, влияющих на скорость и константу скорости реакции, является температура. Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}, \quad (64)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры и определяется природой реакции; E_A – энергия активации химической реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К); T – температура, К.

Интегральная форма уравнения Аррениуса записывается следующим образом:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (65)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости химической реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Скорость реакции можно определять различными способами: через определенные интервалы отбирать пробы из термостатированного реакционного сосуда, быстро их охлаждать или подавлять реакцию химическим путем, а затем анализировать состав пробы; следить за ходом реакции по выделению или поглощению газа.

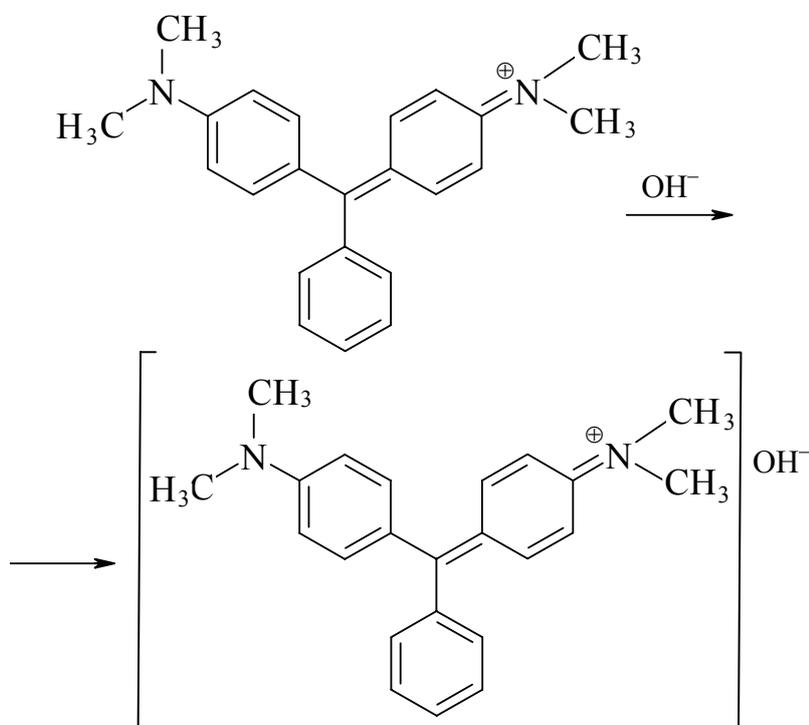
Особенно удобны физические методы, основанные на поглощении электромагнитного излучения, вращении плоскости поляризации света, изменении показателя преломления, электрической проводимости, которые не нарушают течения реакции.

Лабораторная работа № 11
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОВОГО
С ГИДРОКСИД-ИОНАМИ

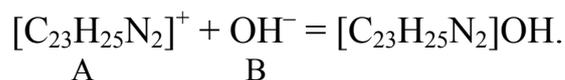
Цель работы: определение константы скорости и периода полупревращения реакции взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионами.

Оборудование и реактивы: фотометр; секундомер; кюветы; стаканчики (50 мл); пипетки; 0,02 М раствор KOH; раствор малахитового зеленого; 0,04 М раствор KNO₃.

Сущность работы. Индикатор малахитовый зеленый в водном растворе образует окрашенный положительно заряженный ион, который реагирует с OH⁻ с образованием бесцветного соединения:



Эта реакция может быть записана следующим образом:



В избытке щелочи концентрацию последней можно считать практически постоянной и кинетику реакции можно описать уравнением первого порядка в дифференциальном виде:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A, \quad (66)$$

где k – константа скорости реакции.

Интегрирование уравнения (66) позволяет получить кинетическое уравнение для реакции первого порядка:

$$\ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = k \cdot t, \quad (67)$$

где $C_{0,A}$ и C_A – соответственно начальная и текущая концентрации малахитового зеленого в исследуемом растворе, моль/л.

Поскольку в ходе реакции раствор обесцвечивается за счет уменьшения концентрации катионов $[C_{23}H_{25}N_2]^+$, за ходом исследуемой реакции можно следить при помощи колориметрического метода.

Для начальной концентрации C_0 закон Бугера – Ламберта – Бера можно записать в виде

$$D_0 = \varepsilon \cdot l \cdot C_0, \quad (68)$$

где D_0 – оптическая плотность раствора в начальный момент времени; ε – молярный коэффициент поглощения, л/(моль · см); l – толщина поглощающего слоя, см.

Для текущей концентрации окрашенного вещества C в момент времени t оптическая плотность раствора составит

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot C. \quad (69)$$

Так как при измерениях используется одна и та же кювета и $l = \text{const}$, разделив уравнение (68) на (69), получим

$$\frac{D_0}{D} = \frac{C_0}{C}. \quad (70)$$

С учетом (70) кинетическое уравнение для реакции первого порядка (67) примет вид

$$\ln \frac{D_0}{D} = k \cdot t. \quad (71)$$

Выражение (71) можно записать следующим образом:

$$\ln D = \ln D_0 - k \cdot t. \quad (72)$$

Уравнение (72) выражает линейную зависимость $\ln D$ от t . Константу скорости реакции можно определить графически по тангенсу угла наклона прямолинейного участка (рис. 14):

$$k = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \beta = \frac{|AB|}{|BC|}. \quad (73)$$

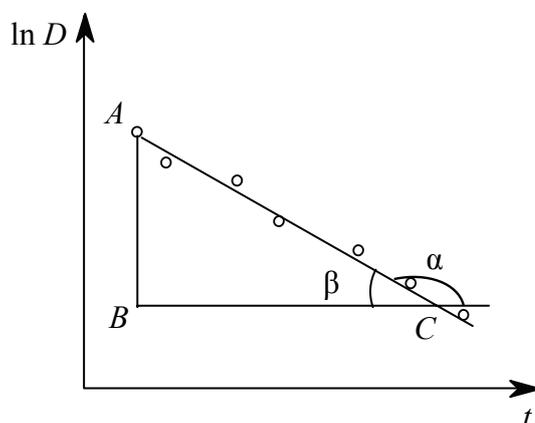


Рис. 14. Определение константы скорости реакции графическим методом

Выполнение работы. В стаканчик вместимостью 50 мл помещают реагенты согласно варианту задания (табл. 18). Раствор КОН добавляют в последнюю очередь, при этом засекают время начала реакции с помощью секундомера. Исследуемую смесь тщательно перемешивают и заливают в кювету, наливают дистиллированную воду в кювету сравнения.

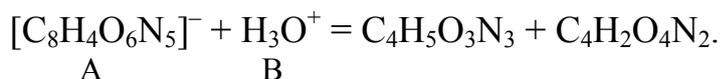
Таблица 18

Объемы реагентов для приготовления реакционной смеси

Вариант	Объем, мл			
	раствора малахитового зеленого	воды	0,04 М KNO_3	0,02 М КОН
1	10	5	0	5
2	10	4	1	5
3	10	3	2	5
4	10	2	3	5
5	10	1	4	5
6	10	0	5	5

С интервалом в 30 с измеряют оптическую плотность раствора при длине волны $\lambda = 590$ нм (8–10 измерений). Полученные результаты заносят в табл. 19 и рассчитывают значения $\ln D$.

Реакция разложения мурексида в кислой среде может быть записана следующим образом:



Если концентрация мурексида в реакционной смеси намного меньше концентрации кислоты ($C_{0, \text{А}} \ll C_{0, \text{В}}$), то концентрацию последней можно считать практически не изменяющейся в ходе реакции и кинетику этой реакции можно описать уравнением первого порядка в дифференциальном виде:

$$-\frac{dC_{\text{А}}}{dt} = k \cdot C_{\text{А}}, \quad (74)$$

где k – константа скорости реакции.

Интегрирование уравнения (74) позволяет получить кинетическое уравнение для реакции первого порядка:

$$\ln \frac{C_{0, \text{А}}}{C_{\text{А}}} = k \cdot t, \quad (75)$$

где $C_{0, \text{А}}$ и $C_{\text{А}}$ – соответственно начальная и текущая концентрации мурексида в исследуемом растворе, моль/л.

Поскольку в ходе реакции раствор обесцвечивается за счет уменьшения концентрации анионов $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_5]^-$, за ходом исследуемой реакции можно следить при помощи колориметрического метода. Для начальной концентрации C_0 закон Бугера – Ламберта – Бера можно записать в виде

$$D_0 = \varepsilon \cdot l \cdot C_0, \quad (76)$$

где D_0 – оптическая плотность раствора в начальный момент времени; ε – молярный коэффициент поглощения, л/(моль · см); l – толщина поглощающего слоя, см.

Для текущей концентрации окрашенного вещества C в момент времени t оптическая плотность раствора составит

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot C. \quad (77)$$

Разделив уравнение (76) на (77), получим

$$\frac{D_0}{D} = \frac{C_0}{C}. \quad (78)$$

С учетом (78) кинетическое уравнение для реакции первого порядка (75) примет вид

$$\ln \frac{D_0}{D} = k \cdot t. \quad (79)$$

Формулу (79) можно записать следующим образом:

$$\ln D = \ln D_0 - k \cdot t. \quad (80)$$

Уравнение (80) выражает линейную зависимость $\ln D$ от t . Построив график зависимости $\ln D = f(t)$, определяют тангенс угла наклона прямолинейного участка и по формуле (73) находят константу скорости реакции (см. рис. 14 на с. 64).

Выполнение работы. В стаканчик вместимостью 50 мл помещают реагенты согласно варианту задания (табл. 20). Раствор HCl добавляют в последнюю очередь, при этом засекают время начала реакции с помощью секундомера. Исследуемую смесь тщательно перемешивают и заливают в кювету, дистиллированную воду наливают в кювету сравнения.

Таблица 20

Объемы реагентов для приготовления реакционной смеси

Вариант	Объем, мл		
	раствора мурексида	воды	раствора HCl
1	10	4	1
2	10	3	2
3	10	2	3
4	10	1	4
5	10	0	5

Измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 525 нм каждые 30 с (8–10 измерений). Полученные результаты заносят в табл. 21 и рассчитывают значения $\ln D$.

Таблица 21

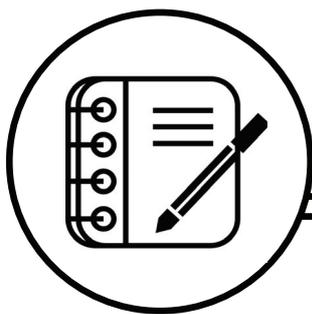
Результаты измерений

t, c	D	$\ln D$

Строят график зависимости $\ln D = f(t)$, определяют значение константы скорости реакции k и период полупревращения $t_{1/2}$.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение скорости химической реакции. От чего зависит скорость реакции?
2. Как связаны скорость реакции по веществу и скорость реакции в целом?
3. Сформулируйте основной постулат химической кинетики.
4. Перечислите методы определения порядка реакции.
5. Как влияет температура на скорость химической реакции? Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Запишите уравнение Аррениуса.
6. Что такое энергия активации? Перечислите экспериментальные методы определения энергии активации.
7. Каким образом можно определить константу скорости химической реакции?
8. На чем основан колориметрический метод определения константы скорости реакции?



ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задача 1

Определите количество теплоты, необходимое для нагревания n моль вещества от температуры 298 К до температуры T при постоянном давлении $p = 1$ атм (табл. 22).

Таблица 22

Исходные данные для задачи 1

Вариант	Вещество	n , МОЛЬ	T , К	Вариант	Вещество	n , МОЛЬ	T , К
1	$Mg(OH)_{2(ТВ)}$	0,5	420	16	$CaCO_{3(ТВ)}$	0,8	560
2	$NaOH_{(ТВ)}$	2,4	580	17	$N_2O_{5(Г)}$	9,1	570
3	$CH_3OH_{(Г)}$	7,1	420	18	$P_2O_{5(ТВ)}$	7,3	360
4	$C_2H_5OH_{(Ж)}$	3,4	350	19	$C_6H_{6(Ж)}$	0,4	400
5	$SO_2Cl_{2(Г)}$	1,5	550	20	$NO_{(Г)}$	6,5	600
6	$CH_{4(Г)}$	8,0	600	21	$O_{2(Г)}$	2,8	590
7	$AgNO_{3(ТВ)}$	3,0	360	22	$C_2H_{4(Г)}$	0,6	580
8	$Ag_2O_{(ТВ)}$	2,5	380	23	$CH_3COOH_{(Г)}$	7,8	570
9	$H_2O_{(Ж)}$	0,9	390	24	$CH_3COOH_{(Ж)}$	6,1	360
10	$PCl_{5(Г)}$	1,0	500	25	$SiCl_{4(Г)}$	0,5	550
11	$PbSO_{4(ТВ)}$	6,7	510	26	$Ca_3(PO)_4_{(ТВ)}$	4,2	540
12	$SO_{3(Г)}$	0,4	520	27	$ZnSO_{4(ТВ)}$	3,3	530
13	$Al_2O_{3(ТВ)}$	5,1	530	28	$CuSO_{4(ТВ)}$	1,4	520
14	$Na_2CO_{3(ТВ)}$	0,2	540	29	$KOH_{(ТВ)}$	0,2	510
15	$AlCl_{3(ТВ)}$	3,7	550	30	$HNO_{3(Ж)}$	0,2	350

Задача 2

Рассчитайте тепловой эффект реакции образования 1 моль соединения из простых веществ при температуре T и давлении $p = 1$ атм.

Определите тепловой эффект этой реакции при постоянном объеме ($V = \text{const}$) и при температуре T . Примите, что c_p° не зависит от температуры и $c_p^\circ = c_{p, 298}^\circ$ (табл. 23).

Таблица 23

Исходные данные для задачи 2

Вариант	Соединение	T , К	Вариант	Соединение	T , К
1	$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ж})$	600	16	$\text{AlCl}_3(\text{тв})$	700
2	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж})$	350	17	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	360
3	$\text{HNO}_3(\text{ж})$	400	18	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$	680
4	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$ (бензол)	500	19	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв})$	800
5	$\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{тв})$	700	20	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$	330
6	$\text{K}_2\text{CO}_3(\text{тв})$	450	21	$\text{SiCl}_4(\text{г})$	520
7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$	350	22	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{г})$ (бензол)	510
8	$\text{ZnSO}_4(\text{тв})$	550	23	$\text{CuSO}_4(\text{тв})$	650
9	$\text{P}_2\text{O}_5(\text{тв})$	600	24	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}(\text{ж})$	340
10	$\text{O}_3(\text{озон})$	340	25	$\text{SO}_3(\text{г})$	780
11	$\text{NaOH}(\text{тв})$	560	26	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$	350
12	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})$	380	27	$\text{NO}(\text{г})$	570
13	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$	520	28	$\text{N}_2\text{O}_5(\text{г})$	760
14	$\text{CH}_4(\text{г})$	500	29	$\text{KOH}(\text{тв})$	690
15	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{тв})$	750	30	$\text{H}_2\text{S}(\text{г})$	570

Задача 3

Рассчитайте изменение энтропии при переходе 1 моль вещества из жидкого состояния при температуре T_1 и давлении $p_1 = 1$ атм в газообразное состояние при температуре T_2 и давлении p_2 . Температура кипения вещества при давлении $p_1 = 1$ атм равна $T_{\text{кип}}$ (табл. 24).

При расчетах примите, что теплоемкость вещества не зависит от температуры и по величине равна стандартной молярной изобарной теплоемкости $c_{p, 298}^\circ$, а стандартный тепловой эффект фазового перехода $\Delta H_{\text{ф.п}}^\circ$ зависит от температуры.

Таблица 24

Исходные данные для задачи 3

Вариант	Вещество	T_1 , К	T_2 , К	$T_{\text{кип}}$, К	p_2 , атм
1	C_6H_6 (бензол)	273	583	353	2,3
2	SiCl_4 (тетрахлорсилан)	263	393	330	0,5

Вариант	Вещество	T_1 , К	T_2 , К	$T_{\text{кип}}$, К	p_2 , атм
3	NH ₃ (аммиак)	213	323	239	1,6
4	SO ₂ Cl ₂ (сульфурилхлорид)	203	393	342	0,6
5	TiCl ₄ (тетрахлортитан)	263	453	409	3,1
6	CCl ₄ (тетрахлорметан)	258	448	350	2,9
7	Br ₂ (бром)	288	393	331	0,1
8	H ₂ O (вода)	283	463	373	1,4
9	CS ₂ (сероуглерод)	203	453	319	0,9
10	PCl ₃ (треххлористый фосфор)	290	410	347	1,8
11	HNO ₃ (азотная кислота)	293	423	357	2,1
12	C ₃ H ₆ O (ацетон)	278	368	329	3,1
13	CH ₄ O (метанол)	268	413	337	0,6
14	C ₂ H ₆ O (этанол)	318	383	351	4,2
15	C ₇ H ₈ (толуол)	240	520	384	0,9
16	C ₆ H ₁₄ (гексан)	220	460	342	2,8
17	C ₇ H ₁₆ (гептан)	260	480	371	0,7
18	C ₃ H ₈ O (пропанол)	310	430	370	3,3
19	C ₄ H ₁₀ O (бутанол)	300	500	392	4,2
20	C ₆ H ₅ Cl (хлорбензол)	248	568	405	1,1
21	C ₆ H ₇ N (анилин)	293	493	455	0,3
22	C ₈ H ₁₈ (октан)	290	560	409	2,7
23	C ₈ H ₁₀ (этилбензол)	218	443	409	1,4
24	C ₂ H ₄ O ₂ (уксусная кислота)	293	413	391	0,9
25	C ₅ H ₁₂ (пентан)	250	400	309	1,8
26	C ₆ H ₁₂ (циклогексан)	290	420	353	2,1
27	CHCl ₃ (трихлорметан)	270	370	334	3,1
28	CH ₂ O ₂ (муравьиная кислота)	320	420	374	0,6
29	CH ₄ O (метанол)	285	365	338	4,2
30	C ₂ H ₆ O ₂ (этиленгликоль)	290	530	470	2,4

Задача 4

1. Рассчитайте константу равновесия K_p химической реакции $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$ при температуре T (табл. 25) на основании справочных термодинамических данных. Укажите, реакция является гомогенной или гетерогенной.

2. По уравнению изотермы химической реакции вычислите изменение энергии Гиббса данной реакции при температуре T ,

если начальные парциальные давления газообразных участников реакции А, В, С и D равны соответственно $p_{0, A}$, $p_{0, B}$, $p_{0, C}$, $p_{0, D}$. Сделайте вывод о направлении протекания реакции.

3. Определите равновесный выход продукта реакции С и равновесную степень превращения вещества А, если начальные парциальные давления исходных реагентов А и В равны $p_{0, A}$ и $p_{0, B}$ соответственно, а начальные парциальные давления продуктов реакции С и D равны нулю.

4. Укажите, как влияет на величину равновесного выхода продукта реакции – вещества С:

- а) увеличение общего давления;
- б) повышение температуры;
- в) введение в систему газообразных инертных примесей (при постоянном общем давлении);
- г) увеличение парциального давления исходного реагента А (при $V = \text{const}$).

Таблица 25

Исходные данные для задачи 4

Вариант	Уравнение реакции $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$	T, К	Начальное давление $p_{0, i}$, атм			
			$p_{0, A}$	$p_{0, B}$	$p_{0, C}$	$p_{0, D}$
1	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_2_{(r)}$	1050	0,8	1,0	0,5	0,4
2	$\text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(r)}$	950	0,7	0,2	0,5	–
3	$\text{C}_3\text{H}_{6(r)}$ (пропен) + $\text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_{8(r)}$ (пропан)	970	1,1	0,1	0,6	–
4	$2\text{HI}_{(r)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$	1300	0,8	–	0,2	0,5
5	$\text{SO}_{2(r)} + \text{Cl}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_{2(r)}$	450	0,9	0,7	0,8	–
6	$\text{C}_2\text{H}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4(r)}$	1150	1,2	0,8	0,9	–
7	$\text{CO}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(r)}$	850	0,7	0,6	1,2	–
8	$\text{PCl}_{5(r)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(r)} + \text{Cl}_{2(r)}$	550	1,1	–	0,9	0,3
9	$\text{C}_2\text{H}_{6(r)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(r)} + \text{C}_2\text{H}_{4(r)}$	1050	0,5	–	1,1	0,7
10	$\text{C}_3\text{H}_{8(r)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4(r)} + \text{CH}_4_{(r)}$	650	0,7	–	0,3	0,4
11	$\text{C}_4\text{H}_{10(r)}$ (бутан) $\rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_{6(r)}$ (пропен) + $\text{CH}_4_{(r)}$	670	0,9	–	0,8	1,1
12	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(r)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	450	0,5	–	0,3	0,7
13	$\text{C}_2\text{H}_4_{(r)} + \text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6_{(r)}$	950	0,4	0,3	0,5	–

Вариант	Уравнение реакции $v_A A + v_B B \rightleftharpoons v_C C + v_D D$	T, К	Начальное давление $p_{0,i}$, атм			
			$p_{0,A}$	$p_{0,B}$	$p_{0,C}$	$p_{0,D}$
14	$C_3H_{8(g)} + C_3H_{6(g)}$ (пропен) $\rightleftharpoons C_6H_{14(g)}$	550	0,5	0,4	0,6	–
15	$C_3H_{8(g)} \rightleftharpoons C_3H_{6(g)}$ (пропен) + $H_{2(g)}$	1050	0,4	–	0,9	0,2
16	$CH_3CHO_{(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons C_2H_5OH_{(g)}$	750	0,8	0,7	0,9	–
17	$CHCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons CCl_{4(g)} + HCl_{(g)}$	1900	0,9	1,1	0,7	0,8
18	$CH_{4(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3Br_{(g)} + HBr_{(g)}$	1450	0,7	0,6	0,8	0,4
19	$C_4H_{10(g)}$ (бутан) $\rightleftharpoons C_2H_6(g) + C_2H_4(g)$	750	0,8	–	0,5	0,6
20	$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons C_2H_5OH_{(g)}$	450	0,7	0,5	0,8	–
21	$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$	320	0,6	–	0,7	–
22	$n\text{-}C_4H_{10(g)} \rightleftharpoons i\text{-}C_4H_{10(g)}$	450	0,8	–	0,5	–
23	$C_6H_{14(g)} \rightleftharpoons C_3H_{8(g)} + C_3H_{6(g)}$ (пропен)	650	0,7	–	0,4	0,6
24	$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$	950	0,5	0,7	0,4	0,8
25	$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$	1000	0,6	–	0,9	1,2
26	$CH_{4(g)} \rightleftharpoons C_{(графит)} + 2H_{2(g)}$	1050	0,5	–	1,0	–
27	$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$	1250	0,7	0,3	0,8	0,8
28	$2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$	400	0,5	–	0,5	–
29	$C_{(графит)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)}$	1010	–	0,2	0,1	–
30	$MgCl_{2(тв)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons MgO_{(тв)} + 2HCl_{(г)}$	600	–	0,8	–	0,4

Задача 5

В табл. 26 приведена зависимость адсорбции a пропилового спирта из водного раствора на активированном угле разных марок от равновесной концентрации водного раствора пропилового спирта C .

Определите константы уравнения Ленгмюра a_∞ и K графическим методом. Рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой пропилового спирта в насыщенном мономолекулярном слое на поверхности адсорбента, равна $30 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекулу}$.

Исходные данные для задачи 5

Вариант	Адсорбция a , моль/кг, пропилового спирта при равновесной концентрации раствора C , моль/л				
	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,67 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,40 \cdot 10^{-3}$
1	1,25	0,91	0,71	0,59	0,50
2	0,91	0,68	0,56	0,46	0,40
3	6,06	5,13	4,46	3,94	3,55
4	5,43	4,55	3,85	3,39	2,99
5	4,76	3,70	3,13	2,63	2,27
6	4,17	3,16	2,56	2,13	1,85
7	5,71	4,71	4,00	3,49	3,08
8	5,05	4,08	3,39	2,89	2,53
9	6,25	4,81	3,94	3,31	2,86
10	0,77	0,57	0,45	0,37	0,32
11	0,87	0,74	0,65	0,56	0,51
12	1,18	0,95	0,83	0,74	0,67
13	0,69	0,57	0,50	0,43	0,39
14	5,01	4,52	4,11	3,70	3,50
15	4,81	4,30	3,82	3,51	3,20
16	1,75	1,00	0,69	0,53	0,43
17	1,01	0,72	0,57	0,46	0,39
18	0,95	0,77	0,64	0,54	0,46
19	5,70	4,82	4,20	3,71	3,30
20	5,43	4,55	3,85	3,39	2,99
21	4,76	3,70	3,13	2,63	2,27
22	4,17	3,16	2,56	2,13	1,85
23	5,71	4,71	4,00	3,49	3,08
24	5,05	4,08	3,39	2,89	2,53
25	6,25	4,81	3,94	3,31	2,86
26	0,77	0,57	0,45	0,37	0,32
27	0,87	0,74	0,65	0,56	0,51
28	1,18	0,95	0,83	0,74	0,67
29	0,69	0,57	0,50	0,43	0,39
30	5,01	4,52	4,11	3,70	3,50

Задача 6

В табл. 27 для некоторой необратимой гомогенной реакции $\nu_A A \rightarrow B$ приведены значения констант скорости k_1 и k_2 при двух различных значениях температуры T_1 и T_2 . Вычислите:

- а) энергию активации реакции;
 б) константу скорости реакции при температуре T_3 ;
 в) период полупревращения вещества А при температуре T_3 .

Начальная концентрация вещества А составляет $C_{0, А} = 0,5$ моль/л. Порядок реакции равен n , размерность соответствующих констант скорости – $(\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{1-n} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Таблица 27

Исходные данные для задачи 6

Вариант	T_1, K	k_1	T_2, K	k_2	T_3, K	n
1	300	$4,12 \cdot 10^{-3}$	500	23,6	400	2
2	350	$2,56 \cdot 10^{-4}$	650	12,2	500	3
3	400	$1,24 \cdot 10^{-4}$	600	0,258	500	3
4	450	$7,68 \cdot 10^{-3}$	550	1,12	500	2
5	500	$3,45 \cdot 10^{-3}$	550	0,0456	525	1
6	550	$2,46 \cdot 10^{-4}$	650	$5,64 \cdot 10^{-3}$	750	1
7	600	0,234	700	2,66	800	3
8	650	0,869	750	12,4	700	3
9	700	1,08	800	8,64	750	3
10	750	$3,45 \cdot 10^{-3}$	800	0,0112	770	1
11	800	0,268	850	0,765	820	3
12	850	$8,76 \cdot 10^{-3}$	870	0,0135	890	2
13	900	$7,54 \cdot 10^{-5}$	980	$3,12 \cdot 10^{-4}$	1100	1
14	950	$3,08 \cdot 10^{-3}$	960	$4,52 \cdot 10^{-3}$	1000	1
15	1000	0,268	1050	0,458	950	2
16	1050	1,24	1150	3,54	950	2
17	1100	12,4	1150	23,4	850	2
18	1150	23,5	1200	45,6	850	1
19	1200	56,8	1000	12,5	800	3
20	300	$6,02 \cdot 10^{-5}$	600	0,429	500	2
21	593	$1,32 \cdot 10^{-3}$	552	$6,09 \cdot 10^{-5}$	688	1
22	918	$3,8 \cdot 10^{-3}$	953	0,0183	988	1
23	288	$4,75 \cdot 10^{-4}$	298	$2,03 \cdot 10^{-3}$	388	1
24	1165	977	986	6,72	1053	2
25	1251	1073	1525	$4,7 \cdot 10^3$	1423	2
26	780	0,106	628	$8,09 \cdot 10^{-5}$	976	2
27	700	$3,1 \cdot 10^{-3}$	456	$9,42 \cdot 10^{-7}$	923	2
28	716	0,375	683	0,0659	693	2
29	679	0,0568	599	$1,46 \cdot 10^{-3}$	648	2
30	524	$2,6 \cdot 10^{-3}$	550	0,0159	568	1



ПРИЛОЖЕНИЕ

Порядок работы на фотометре КФК 3-01

Подготовка к работе. До начала работы крышка кюветного отделения должна быть закрыта. Подсоединяют фотометр к сети 220 В, включают тумблер «Сеть». Подготовка фотометра к работе осуществляется в автоматическом режиме, через 10 мин фотометр выдаст звуковой сигнал и надпись «*Готов к работе. Введите режим*». Для отключения звукового сигнала нажимают кнопку «D».

Для сокращения времени подготовки фотометра к работе при закрытой крышке кюветного отделения после включения тумблера «Сеть» последовательно 2 раза с интервалом 20–30 с нажимают кнопку «D». Погрешность измерений при этом не нормируется.

Измерение оптической плотности.

1. Ручкой установки длин волн устанавливают необходимую длину волны.

2. Ставят в кюветное отделение кюветы с холостым раствором (дальнее гнездо) и фотометрируемым раствором (ближнее гнездо).

3. Ручку перемещения кювет устанавливают в левое положение и закрывают крышку кюветного отделения.

4. Клавишей «D» или «C» выбирают режим измерения «*A – оптическая плотность*».

5. Нажимают кнопку «#», при этом на верхнем дисплее отображается надпись «*Градуировка*», которая через 2–3 с исчезает и вместо нее появляется надпись «*Измерение*», а на нижнем дисплее отображается значение « $A = 0,000 \pm 0,002$ » (в случае, если значение имеет большое отклонение, необходимо повторно нажать кнопку «#»).

6. Ручку перемещения кювет передвигают вправо до упора, при этом на нижнем дисплее отображается значение оптической плотности исследуемого раствора.

После завершения измерений ручку перемещения кювет устанавливают в левое положение, нажимают кнопку «D» и открывают крышку кюветного отделения.

Порядок работы на спектрофотометре Metertech SP-830

Подготовка к работе. До начала работы тумблер «Сеть» должен быть отключен, кювета извлечена из спектрофотометра, крышка кюветного отделения – закрыта. Подсоединяют спектрофотометр к сети 220 В, включают тумблер «Сеть». На экране отобразится «*Initialize, Zeroing...*», после чего должно появиться значение «*0,000 A*» при установленной длине волны. Прогревают прибор в течение 30 мин.

Измерение оптической плотности.

1. Нажатием кнопки «A/T/C» выбирают режим измерения оптической плотности (A).

2. Нажатием кнопок «100», «010» и «001» устанавливают необходимую длину волны.

3. Ставят в спектрофотометр кювету с холостым раствором и закрывают крышку.

4. Нажимают кнопку «Blank». На индикаторе отобразится «*Blank...*», после чего должно появиться значение «*0,000 A*».

5. Достают кювету с раствором сравнения и устанавливают в спектрофотометр кювету с исследуемым раствором. На индикаторе отобразится значение оптической плотности раствора.

По окончании измерений открывают крышку кюветного отделения и извлекают кювету. Выключают спектрофотометр с помощью сетевого выключателя, расположенного на задней панели прибора.

В случае, если на индикаторе появится сообщение «*Error-1*» (если при включении в спектрофотометре была установлена кювета или была открыта крышка), следует выключить спектрофотометр, устранить причину ошибки и включить спектрофотометр снова.

Порядок работы на спектрофотометре Solar PV 1251

Подготовка к работе.

1. До начала работы сетевой выключатель, расположенный на задней панели прибора, должен находиться в положении «0».

2. Подсоединяют спектрофотометр к сети 220 В, включают сетевой выключатель в положение «I». На экране отобразится « $\lambda = 315 \lambda$ », и прибор перейдет в режим установки длины волны.

3. Отключают термостатирование кюветного отделения. Для этого нажимают кнопку «F», затем «Enter» и, нажимая кнопку перемещения по меню ($\blacktriangledown \blacktriangle$), входят в режим «Вкл/выкл термо». Нажимают кнопку «Enter». На индикаторе появится сообщение «Т-стат включен. Выключить?». Нажимают кнопку «Enter». Для выхода из меню нажимают кнопку «F», затем «Enter».

4. Прогревают прибор в течение 10–30 мин.

Измерение оптической плотности.

1. Набирают с помощью клавиатуры требуемую длину волны в диапазоне 315–1100 нм и нажимают кнопку «Enter».

2. Устанавливают в спектрофотометр кювету с холостым раствором и закрывают крышку.

3. Нажимают кнопку «Zero». На индикаторе отобразится « $A = 0,000B$ » и раздастся непродолжительный звуковой сигнал.

4. Устанавливают в спектрофотометр кювету с исследуемым образцом и закрывают крышку кюветного отделения.

5. Нажимают кнопку «A». На индикаторе отобразится величина оптической плотности и раздастся непродолжительный звуковой сигнал.

По окончании измерений открывают крышку кюветного отделения и извлекают кювету. Выключают спектрофотометр с помощью сетевого выключателя, расположенного на задней панели прибора.

Порядок работы на спектрофотометре ПЭ 5400ВИ

Подготовка к работе. До начала работы кювета должна быть извлечена из спектрофотометра, крышка кюветного отделения – закрыта.

Подсоединяют спектрофотометр к сети 220 В и включают сетевой выключатель, расположенный на задней панели прибора. Раздастся звуковой сигнал, и на дисплее начнет отображаться ход процедуры самодиагностики. По ее завершении на дисплее появляется надпись «*Прогрев...Пропуск – люб. кнопка*» и отображается время, оставшееся до завершения прогрева. Для прогрева прибора требуется 20 мин с момента включения.

По истечении времени прогрева на дисплее отображается надпись «*Подождите...*», в это время прибор восстанавливает настройки длины волны и режима измерения, действовавшие в момент его выключения. Затем спектрофотометр переходит в режим измерения и автоматически выполняет процедуру калибровки нуля (0,000 А / 100,0% Т).

Установка длины волны.

1. Нажимают кнопку «Переход λ ». На дисплее отобразится окно ввода нового значения длины волны.

2. Перемещают курсор в нужную позицию с помощью кнопок $\blacktriangleleft \lambda$ (Меню) и $\lambda \blacktriangleright$ (Нуль) и устанавливают необходимую длину волны, нажимая кнопки \blacktriangle и \blacktriangledown .

3. Нажимают кнопку «Ввод/Старт». Прибор автоматически возвращается в режим измерения и осуществляет калибровку нуля.

Для отмены изменений и возврата в режим измерения нажимают кнопку «Отмена/Стоп».

Измерение оптической плотности.

1. Заполняют кювету раствором сравнения и устанавливают ее в кюветодержатель кюветного отделения.

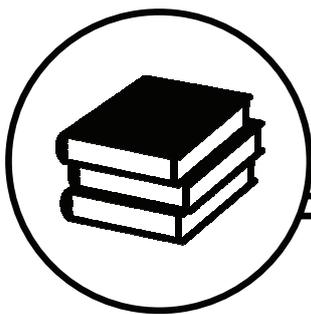
2. Вторую кювету заполняют исследуемым раствором и устанавливают в следующую ячейку кюветодержателя.

3. Закрывают крышку кюветного отделения.

4. При закрытой крышке кюветного отделения помещают кювету с раствором сравнения на пути светового потока и нажимают кнопку «Нуль». На дисплее должно высветиться значение «0,000».

5. Ручкой для перемещения кюветодержателя устанавливают на пути светового потока кювету с исследуемым раствором. На дисплее отобразится значение оптической плотности раствора.

По окончании измерений открывают крышку кюветного отделения и извлекают кюветы. Выключают спектрофотометр с помощью сетевого выключателя, расположенного на задней панели прибора.



ЛИТЕРАТУРА

1. Клындюк, А. И. Физическая химия: учеб. пособие / А. И. Клындюк, Г. С. Петров. – Минск: БГТУ, 2010. – 273 с.
2. Клындюк, А. И. Физическая химия: учеб. пособие / А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2013. – 300 с.
3. Клындюк, А. И. Физическая химия: учеб.-метод. пособие / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2014. – 168 с.
4. Клындюк, А. И. Физическая химия: учеб.-метод. пособие / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2012. – 122 с.
5. Клындюк, А. И. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие / А. И. Клындюк. – Минск: БГТУ, 2011. – 315 с.
6. Поверхностные явления и дисперсные системы: лабораторный практикум / А. А. Шершавина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2005. – 106 с.
7. Болвако, А. К. Использование электронных таблиц для обработки экспериментальных данных в курсе физической химии [Электронный ресурс] / А. К. Болвако. – Минск: БГТУ, 2014. – 50 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – СПб.: Специальная литература, 1999. – 230 с.
9. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – М.: Альянс, 2008. – 526 с.
10. Практикум по физической химии / М. И. Гельфман [и др.]. – СПб.: Лань, 2004. – 254 с.



СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА	5
1. ТЕРМОХИМИЯ	7
<i>Лабораторная работа № 1. Определение теплового эффекта</i> <i>процесса растворения соли</i>	11
<i>Лабораторная работа № 2. Определение теплового эффекта</i> <i>реакции нейтрализации</i>	13
2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	18
<i>Лабораторная работа № 3. Определение термодинамических</i> <i>характеристик реакции диссоциации двухцветного индикатора</i> <i>метилового оранжевого</i>	20
<i>Лабораторная работа № 4. Определение концентрационной</i> <i>константы равновесия реакции диссоциации 2,4-динитрофенола....</i>	23
<i>Лабораторная работа № 5. Изучение химического равновесия</i> <i>реакции взаимодействия хлорида железа (III) и салициловой</i> <i>кислоты.....</i>	25
3. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ	31
<i>Лабораторная работа № 6. Диаграммы состояния</i> <i>двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар».....</i>	37
<i>Лабораторная работа № 7. Изучение взаимной растворимости</i> <i>фенола и воды.....</i>	41
<i>Лабораторная работа № 8. Определение коэффициента</i> <i>распределения уксусной кислоты между двумя жидкостями</i>	43
4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ	48
<i>Лабораторная работа № 9. Изучение адсорбции на границе</i> <i>раздела «твердое тело – жидкость».....</i>	48

<i>Лабораторная работа № 10. Исследование смачивания поверхности твердых тел и определение работы адгезии</i>	52
5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	59
<i>Лабораторная работа № 11. Изучение кинетики взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионами</i>	62
<i>Лабораторная работа № 12. Изучение скорости разложения мурексида в кислой среде</i>	65
ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	69
ПРИЛОЖЕНИЕ	76
ЛИТЕРАТУРА	80

Учебное издание

Великанова Ирина Алексеевна
Болвако Александр Константинович
Богдан Екатерина Олеговна

**ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО РАЗДЕЛУ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. С. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *Е. С. Ватеичкина*
Корректор *Е. С. Ватеичкина*

Подписано в печать 07.07.2018. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 4,8. Уч.-изд. л. 5,0.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.