Учреждение образования Гомельский государственный университет

имени Франциска Скорины»

Факультет биологический

Кафедра химии

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| СОГЛАСОВАНО | СОГЛАСОВАНО |
| Заведующий кафедрой | Декан |
| химии | биологического факультета |
| \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_Н. И. Дроздова | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_В. С. Аверин |
| \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_2018 | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_2018 |

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

специальности I – 31 01 01 02 – «Биология»   
(научно – педагогическая деятельность)

Составители:

доцент Макаренко Т. В.

Рассмотрено и утверждено

на заседании кафедры химии

биологического факультета

\_\_\_ \_\_\_\_\_\_\_2018 г. протокол №\_\_\_\_\_

Рассмотрено и утверждено

на заседании научно-методического

совета университета

\_\_\_ \_\_\_\_\_\_\_2018 г. протокол №\_\_\_\_\_

Гомель 2018

**Содержание**

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Пояснительная записка | 4 |
| 1 Теоретический раздел | 6 |
| 1.1 Перечень теоретического материала | 6 |
| Лекция 1: Термохимия. | 7 |
| Лекция 2: Понятие об энтропии. Расчет полезной работы. | 15 |
| Лекция 3: Химическое равновесие | 23 |
| Лекция 4: Термодинамика растворов. | 29 |
| Лекция 5: Теории химической кинетики. | 36 |
| Лекция 6: Неравновесные явления в растворах электролитов. | 47 |
| Лекция 7: Электродные равновесия. | 55 |
| Лекция 8: Адсорбция на границе раздела жидкость-газ. | 66 |
| Лекция 9: Адсорбция из растворов на твёрдых поверхностях. | 73 |
| 2 Практический раздел  2.1 Перечень лабораторных работ | 81 |
| Лабораторная работа № 1. Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена. | 82 |
| Лабораторная работа № 2. Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей. | 95 |
| Лабораторная работа № 3. Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста. | 102 |
| Лабораторная работа № 4. Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии с использованием лабораторного комплекса. | 116 |
| Лабораторная работа № 5 Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом. | 118 |
| Лабораторная работа № 6. Определение среднего коэффициента активности электролита методом потенциометрии. | 121 |
| Лабораторная работа № 7. Определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов методом титрования. | 124 |
| Лабораторная работа №8. Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ». | 129 |
| Лабораторная работа № 9. Изучение процессов сорбции ионов металлов на ионообменных смолах. | 139 |
| 2.2 Задания к лабораторным работам | 145 |
| 2.2.1 Задания к лабораторной работе № 1 «Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена» и лабораторной работе № 2 «Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей». | 145 |
| 2.2.2 Задания к лабораторной работе № 3 «Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста», лабораторной работе № 4 «Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии с использованием лабораторного комплекса», лабораторной работе, № 5 «Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом», лабораторной работе № 6 «Определение среднего коэффициента активности электролита методом потенциометрии» и лабораторной работе № 7 «Определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов методом титрования». | 147 |
| 2.2.3 Задания к лабораторной работе № 8 «Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ»и лабораторной работе № 9 «Изучение процессов сорбции ионов металлов на ионообменных смолах». | 149 |
| 3 Контроль знаний | 152 |
| 3.1 Перечень вопросов к зачету | 152 |
| 3.2 Критерии оценок по дисциплине | 154 |
| 4 Вспомогательный раздел | 157 |
| 4.1 Учебная программа дисциплины | 158 |
| 4.2 Перечень рекомендуемой литературы | 166 |

**Пояснительная записка**

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Физическая химия» представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе специальности I – 31 01 01 02 – «Биология» (научно – педагогическая деятельность).

Основная задача ЭУМК – способствовать изучению студентами основных разделов физической химии, формирующих фундаментальную и практическую подготовку специалистов биологического профиля; раскрыть физический смысл химических процессов, рассмотреть химические явления с точки зрения физических законов, научить студентов видеть области применения физических законов для объяснения протекания химических реакций, четко понимать принципиальные возможности предсказания протекания химических процессов в определенном направлении и выбора оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход процесса.

Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи в усвоении представлений о теоретических основах и практическом приложении аналитической, физической и коллоидной химии; в овладении знаниями о физико-химических закономерностей протекания и аналитических особенностях химических реакций; в применении законов аналитической физической и коллоидной химии при решении конкретных теоретических и практических задач; ознакомлении с физико-химическими методами анализа, применении их в практической деятельности специалистов биологического профиля, при решении экологических проблем, в расширении и углублении знаний студентов об особенностях строения и реакционной способности важнейших природных и синтетических соединений, условиях их синтеза, поведении их в растворах.

ЭУМК способствует овладению основными понятиями и законами физической химии; знанию современного состояния науки, места физической химии в системе других наук; методами количественного анализа веществ; ознакомлению с основными достижениями современной химии и перспективами их использования в решении различных проблем; ролью физической химии в изучении биологических объектов; в усвоении представлений о теоретических основах и практическом приложении физической химии; в овладении знаниями о физико-химических закономерностей протекания химических реакций; в применении законов физической химии при решении конкретных теоретических и практических задач.

Организация изучения дисциплины «Физическая химия» на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов.

ЭУМК направлен на оказание помощи студентам в ознакомлении с приемами применения изученных законов и понятий в практической деятельности; установлении количественного состава веществ; проведении численных расчетов равновесий с участием различных типов реакций; обращении с аналитическим оборудованием, химическими веществами, проведении анализа различных объектов.

ЭУМК включает в себя: титульный лист, пояснительную записку, теоретический раздел, который содержит тексты лекций по физической и коллоидной химии, включающие материал по разделам «Основные понятия, постулаты и фундаментальные уравнения термодинамики», «Термохимия», «Теории химической кинетики», «Электрохимия», «Сорбционные процессы на границе раздела жидкость-газ», «Адсорбция из растворов на твёрдых поверхностях»; практический раздел, который содержит подробное описание лабораторных работ, помогающий студентам приобрести элементарные навыки постановки эксперимента, обращения с измерительными приборами, оценки погрешностей исследования; раздел контроля знаний студентов, включающий вопросы и задачи к зачету по дисциплине, позволяющие определить соответствие результатов учебной деятельности студентов требованиям образовательных стандартов высшего образования и вспомогательный раздел (учебная программа, перечень рекомендуемой литературы. Все разделы ЭУМК в полной мере соответствуют содержанию и объему образовательного стандарта.

Дисциплина «Физическая химия» изучается студентами специальности I 31 01 01 02 – «Биология» дневной формы обучения: 2 курс 4 семестр; заочной формы обучения: 2 курс 4 семестр.

**1 Теоретический раздел**

**1.1 Перечень теоретического материала**

**Раздел 1 Химическая термодинамика**

Тема 1.1 Термохимия.

Тема 1.2 Понятие об энтропии. Расчет полезной работы.

Тема 1.3 Химические равновесия.

Тема 1.4 Термодинамика растворов.

**Раздел 2 Химическая кинетика и катализ**

Тема 2.1 Теории химической кинетики

**Раздел 3 Электрохимия**

Тема 3.1 Неравновесные явления в растворах электролитов

Тема 3.2 Электродные равновесия

**Раздел 4 Поверхностные явления**

Тема 4.1. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ

Тема 4.2 Адсорбция из растворов на твёрдых поверхностях

**Лекция 1. Термохимия**

1.1 Тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов, их взаимосвязь

1.2 Следствия из закона Гесса, их роль в термохимических расчетах

1.3 Зависимость тепловых эффектов реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа

Изучением теплот химических реакций занимается *термохимия* – один из важнейших разделов химической термодинамики

В термодинамике под энергией понимают меру способности системы совершать работу. Способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров системы называется работой. Способ передачи без изменения внешних параметров называется теплотой, а процесс передачи ‒ теплообменом. Количество энергии, переданное системой с изменением внешних параметров, называется работой **А**. Работа – способ передачи упорядоченного движения.

**С**остоянию системы не соответствует какое-либо значение А или Q. Работа А и теплота **Q** не являются видами энергии, а характеризуют лишь способ передачи энергии, т.е. процесс и являются функциями процесса. Работа А и теплота Q – это две возможные формы передачи энергии от одной системы к другой. В отличие от внутренней энергии U теплота и работа не являются свойствами системы, т.к. передача теплоты или совершение работы осуществляется лишь при взаимодействии системы с внешней средой или другой системой.

Работа A > 0, если система совершает работу против сил сопротивления внешней среды, A < 0 если она производится над системой. Теплоту и работу измеряем в в Дж (кал), причем 1 кал = 4,184 Дж.

Существует два способа записи теплот химических реакций и, соответственно, две системы знаков: 1) термодинамическая ‒ теплота считается положительной, если она получена системой (процесс эндотермический), и отрицательной, если она отдана системой (процесс экзотермический); 2) термохимическая ‒ теплота положительная, если она выделяется и отрицательная, если она поглощается.

Термодинамика не рассматривает «внутренний мир», т.е. атомную и молекулярную структуру вещества. Ее уравнения справедливы только для описания макроскопических свойств систем. Сопоставляя эти свойства в ис­ходном и конечном состояниях, термодинамика количественно описывает происходящие в системе процессы. Следует отметить, что механизм и ско­рость протекания реакций термодинамика не рассматривает.

Как известно, абсолютное значение внутренней энергии U определить невозможно, однако для термодинамики это не требуется. Изменение внутренней энергии ∆U рассчитывается как разности энергий в конечном и начальном состоянии:



где ‒ изменение внутренней энергии,

энергия в конечном состоянии,

энергия в исходном состоянии.

Тепловой эффект (теплота) химической реакции – это максимальное количество теплоты, выделившейся либо поглотившейся в ходе необратимой реакции, проводимой при p = const или V = const . Обычно тепловые эффекты приводят в расчете на один пробег реакции. Это означает, что в реакцию вступило такое количество молей каждого из веществ, которое соответствует их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

**1.1 Тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов, их взаимосвязь**

Химические реакции протекают с выделением или поглощением тепла, т.е. характеризуются определенным тепловым эффектом. Тепловой эффект химической реакции зависит не только от природы и количества веществ, их **агрегатных состояний**, степени кристалличности, но и от условий протекания процесса (Р, V, Т). Поэтому недостаточно говорить, что тепловой эффект – это количество теплоты, выделяемое (поглощаемое) при необратимом протекании реакции. Для корректности формулировки необходимо соблюдать определенные условия:

1. Или давление, или объем должны быть постоянными (илиV= const или Р = const).

2. Единственной работой, совершаемой системой, является работа рас­ширения.

3. Температура должна быть постоянной (Т = const).

Закон Гесса, по которому чаще всего проводят расчет тепловых эффектов процессов, является следствием первого закона термодинамики в применении к химическим процессам при соблюдении первых двух вышеуказанных условий. Третье условие введено для удобства сопоставления тепловых эффектов.

Расчет можно проводить, используя теплоты образования или теплоты сгорания.

*Теплота образования −* это тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ. Для простых веществ теплота образования равна нулю.

Стандартной теплотой образования называется теплота образования химического соединения из простых веществ, находящихся в стандартных условиях, причем продукты реакции также находятся в стандартных условиях. За стандартные условия приняты: температура 25 *0 С* (298 *К*) и давление 1 *атм,* 101,3 *кПа,* 760 *мм.рт.ст*.

*Теплота сгорания* – это тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом с образованием высших оксидов. Также за *теплоту сгорания* принимают количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании одного моля вещества в потоке кислорода.

За нуль принимаются теплоты сгорания кислорода и продуктов сгорания в их устойчивом состоянии при стандартных условиях, т. е. считают нулевой энергию сгорания газообразных веществ О2, N2, CO2, SO2, H2O(ж) и др. негорючих веществ.

В термохимии различают тепловые эффекты реакций при изохорно-изотермическом процессе Qv и изобарно-изотермическом процессе Qp. Формулы для расчета тепловых эффектов различных процессов выводят из формулы I закона термодинамики:

*dQ = dU + А*, (1.1)

где *Q* ‒ тепло, сообщаемое системе,

*dU* ‒ уизменение внутренней энергии,

*А* ‒ общая работа.

**Изохорно-изотермический режим**, V, Т = const.

*QV=ΔU+A=ΔU+pΔV* (для макропроцесса), (1.2)

где *pΔV* ‒ работа расширения.

Так как при данных условиях система не совершает работу то *A = 0,*

*QV = ∆U* (1.3)

*δQV = dU* (для элементарного процесса). (1.4)

Таким образом, тепловой эффект изохорно-изотермичесого процесса равен изменению внутренней энергии термодинамической системы.

**Изобарно-изотермический режим**, *Р*, *Т* = const.

В этом случае система производит работу расширения:

*Qp =ΔU+pΔV*

(1.5)

(1.6)

где Н – энтальпия термодинамической системы.

*QP = ∆H* (для макропроцесса), (1.7)

*δQP = dH* для элементарного процесса)*.* (1.8)

Таким образом, тепловой эффект изобарно-изотермического процесса равен изменению энтальпии термодинамической системы.

Энтальпия Н – свойство вещества, также как и внутренняя энергия U, зависит от природы и массы вещества, от условий его существования, является функцией состояния системы, так как:

1)

В круговом процессе ее значение равно нулю.

Физический смысл энтальпии можно объяснить и следующим образом. Если нагревать газ при постоянном давлении, для сохранения постоянства давления газ будет расширяться, расходуя часть поглощенной теплоты. Следовательно, изменение энтальпии ‒ это совокупность изменения внутренней энергии и количества теплоты, которое расходуется на расширение системы.

Изменение энтальпии во многих случаях может быть легко измерено, вследствие чего эта функция находит широкое при термодинамических исследованиях, особенно для процессов, протекающих при постоянном давлении. Абсолютное значение энтальпии не может быть вычислено с помощью уравнений термодинамики, так как оно включает в себя абсолютную величину внутренней энергии.

Необходимо помнить, что при 0 тепловой эффект (*QP*)выделяется, а при 0 тепловой эффект (*QP*)поглощается.

Для химической термодинамики наиболее интересны химические реакции, протекающие с участием газообразных веществ. В этом случае

(уравнение состояния идеального газа), тогда

, (1.9)

где *∆n* – изменение числа молей газообразных веществ в процессе реакции,

Т – температура, К,

– универсальная газовая постоянная.

(1.10)

Например:

*CO + H2O = CO2 + H2* Δ*n* = 0 *Qp = Qv,*

*N2 + 3H2 = 2NH3* Δ*n* = -2 *Qp < Qv,*

*Zn* (*тв*) + *H2SO4* (*ж*) = *ZnSO4* (*p-p*) + *H2* (*газ*) Δ*n* = +1 *Qp > Qv.*

Если все вещества участники реакции находятся в конденсированном состоянии (жидкие или твердые вещества ), то ∆H≈∆U и тепловые эффекты Qр и Qv примерно равны между собой.

**1.2 Следствия из закона Гесса, их роль в термохимических расчетах**

Уравнения химических реакций вместе с тепловыми эффектами называются термохимическими уравнениями и с ними можно оперировать как с алгебраическими уравнениями.

В основе термохимии лежит *закон Гесса* (закон постоянства сумм теплот реакций), открытый русским ученым, академиком Гессом, на основе анализа экспериментальных данных, в 1836-1840 гг. Закон Гесса гласит: т*епловой эффект химической реакции не зависит от пути и числа промежуточных стадий, а определяется лишь природой и состоянием исходных веществ и конечных продуктов.*

Закон Гесса является следствием первого закона термодинамики в применении к химическим процессам.

Из закона Гесса вытекает несколько следствий. Следствие первое, позволяющее определить *ΔН* любых химических реакций через теплоты образования. В термохимии для каждого элемента в качестве стандартного выбирается состояние простого вещества, устойчивого при стандартных условиях, теплота образования которого условно принимается за нуль (например газы *Н2, О2, N2,* графит и ромбическая *S*, белое олово и др.). Теплота образования *ΔНº298* при стандартных условиях имеет размерность кДж/моль, ккал/моль.

Согласно **первому** следствию из закона Гесса: *тепловой эффект любой химической реакции равен разности между суммами теплот образования конечных и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.*

В общем случае для любой химической реакции при р = const (изобарный процесс)

, (1.11)

где n ‒ число молей вещества, участвующего в процессе.

Во многих случаях теплоту образования экспериментально определить нельзя. Тогда ее рассчитывают по тепловым эффектам других термохимических реакций.

Согласно **второму** следствию из закона Гесса: *тепловой эффект* любой химической реакции равен разности между суммами теплот сгорания исходных веществ и конечных продуктов, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Особенно большое значение теплоты сгорания имеют для определения тепловых эффектов химических реакций, в которых участвуют органические соединения. Теплота сгорания пищевых продуктов в живом организме является источником энергии, за счет которых осуществляются жизнедеятельность. Химические превращения пищевых веществ в организме, как и химические реакции вне организма, подчиняются одним и тем же термохимическим законам. Например, при сжигании одного моля глюкозы в калометрической бомбе выделяется ≈ 673 ккал тепла, причем точно такое же количество тепла освобождает организм человека при окислении одного моля глюкозы.

Другие следствия из закона Гесса:

3) Тепловой эффект химического соединения равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования (Закон Лавуазье-Лапласа). Следствие – тепловой эффект кругового процесса должен быть равен 0

4) Если совершаются двереакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разница между их тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.

С(гр.) + О2 → СО2 + 393,51 кДж

С(ал.) + О2 → СО2 + 395,34 кДж

С(гр.) → С(ал.) = – 1,83 кДж

5) Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разница между их тепловыми эффектами представляет процесс перехода из одного конечного состояния в другие.

Н2 + ½ О2 = Н2О (г) + 241,83 кДж (1)

Н2 + ½ О2 = Н2О (ж) + 285,84 кДж (2)

Н2 + ½ О2 = Н2О (т) + 291,67 кДж (3)

(3) – (2) Н2О (т) = Н2О (ж) – 5,83 кДж,

(2) – (1) Н2О (ж) = Н2О (г) – 44,01 кДж,

(3) – (1) Н2О (т) = Н2О (г) – 49,84 кДж.

**1.3 Зависимость тепловых эффектов реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа**

Для количественной оценки теплоты, которую получает тело при нагревании, используется понятие теплоемкости.

***Теплоемкость* –** это количество теплоты, соответствующее изменению температуры единицы количества вещества на один градус.

Теплоемкостью системы называется отношение количества тепла, сообщенного системе в каком-либо процессе, к соответствующему изменению температуры

. (1.13)

*.* (1.14)

***Мольная (молярная) теплоемкость* –** это количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на один градус.

**Удельная теплоемкость –** это количество теплоты, необходимое для нагревания одного грамма вещества на один градус.

Размерность энтропии совпадает с размерностью теплоемкости:

Однако физический смысл энтропии и теплоемкости различен:

1) теплоемкость характеризует количество теплоты, необходимое для нагревания вещества на 1 (один) градус;

2) энтропия характеризует количество рассеянной энергии, отнесенное к 1 (одному) градусу.

Пусть имеет место необратимая химическая реакция А→В если она протекает при

1) V=const Qv=ΔU (изохорный процесс);

2) p= const Qp=ΔН (изобарный процесс).

Беря производные по температуре, можно записать

(1.15)

(1.16)

где *Cv* − мольная изохорная теплоемкость,

*Cp* − мольная изобарная теплоемкость (кал/моль∙К, Дж/моль∙К).

Для идеальных газов справедливо уравнение Майера:

(1.17)

Итак, изменение теплового эффекта с температурой равно разности теплоемкостей веществ участников реакции. Эти соотношения представляют уравнение Кирхгофа (1858) в дифференциальной форме. Для практических целей последнее уравнение интегрируют

(1.18)

Для расчета надо знать и иметь данные по теплоемкости всех участников реакции в интервале температур от *Т1* до *Т2*. Значения *ΔCp* для определенного интервала температур табулированы и рассчитываются по закону Гесса:

Характер изменения *ΔH* с температурой зависит от того, как изменяется *ΔCp*. Грубое приближение решения уравнения Кирхгофа имеет место когда *ΔCp = 0*, в этом случае тепловой эффект реакций от температуры не зависит.

Если ΔCp = const , то

(1.20)

В сравнительно узком интервале температур выполняется равенство для газов *ΔCp ≈ ΔCp,298*, для твердых и жидких веществ в достаточно широком температурном интервале *ΔCp ≈ ΔCp,298*.

Для точного решения уравнения Кирхгофа учитывается зависимость теплоемкости от температуры *Cp = ƒ(Т).* Во всех случаях интегрирования в пределах от *Т1* до *Т2* обычно полагают, что Т1 = 298º К (25ºС), =

Уравнение Кирхгофа применимо также к агрегатным и полиморфным химическим превращениям.

**Лекция 2. Понятие об энтропии. Расчет полезной работы**

2.1 Расчет изменения энтропии в различных равновесных процессах

2.2 Тепловая теорема Нернста, постулат Планка. Абсолютное значение энтропии

2.3 Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы

В середине XIX века Р. Клаузиус на основе второго закона термодинамики показал, что существует такая величина, которая является функцией состояния и изменение которой для обратимого изотермического процесса равно приведённой теплоте. Эта величина называется энтропией и обозначается символом S (изменение энтропии ∆S) . Энтропия характеризует количество рассеянной энергии, отнесенное к 1 градусу. Согласно выражению Р. Клаузиуса: «Энтропия – способность к превращению».

Наиболее просто ∆S определяется для обратимых изотермических процессов. Здесь изменение энтропии равно тепловому эффекту процесса, делённому на абсолютную температуру:

*.* (2.1)



Для элементарного процесса:

*= .* (2.2)

Распространение выражения  на все системы и есть II закон термодинамики.

*Изменение энтропии (∆S) в каком-нибудь процессе зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от пути перехода:*

*∆S= S2 ‒ S1*. (2.3)

Энтропию S обычно выражается в Дж/моль∙К, кал/моль∙К; (последнюю размерность сокращённо часто называют энтропийной единицей, э.е.).

Энтропия – это функция состояния, так как ее изменение удовлетворяет двум условиям:

1) ,

2) . В круговом процессе ее значение равно нулю.

В общем случае при Т = const

, (2.4)

где знак = относится к равновесному процессу,

знак > − к неравновесному процессу.

Данное неравенство Клаузиуса – это аналитическое выражение второго закона термодинамики через энтропию. В реальных процессах энтропия изолированной системы возрастает и достигает максимального значения в состоянии равновесии.

Величина изменения энтропии используется для выяснения возможности самопроизвольного протекания процесса (в изолированных системах), а также для расчета химических равновесий.

**2.1 Расчет изменения энтропии в различных равновесных процессах**

На вопрос о том, пойдет ли данный процесс (химическая реакция) самопроизвольно, и какими параметрами будет характеризоваться система, когда в ней установится термодинамическое равновесие, можно получить ответ с помощью *второго закона термодинамики. Второй закон термодинамики* **–** критерий, определяющий принципиальную возможность и направление протекания процесса.

В отличие от других параметров (Р, V, Т, ∆Н, **∆**U),характеризующих состояние системы и измеряемых экспериментально, **** может быть вычислено только на основании равновесного процесса. Для этого необходимы опытные данные, которые используют при вычислении ∆Н (это теплоемкости веществ и теплоты фазовых превращений).

В основе расчета лежит интегрирование уравнения:

(2.5)

Решение правой части уравнения зависит от характера термодинамического процесса.

Рассмотрим изменение энтропии в некоторых часто встречающихся случаях:

1.*Энтропия фазового перехода (плавление, испарение и др.).*

Поскольку Т=const, то

(2.6)

2.*Энтропия сжатия-расширения n молей идеального газа (Т=const)*

(2.7)

3.*Энтропия изобарного процесса*

При р=const

(2.8)

Если в данном температурном интервале Ср = const, то

(2.9)

4.*Энтропия изохорного процесса*.

При V=const

(2.10)

5. Если в системе, *состоящей из идеального газа изменяется одновременно несколько параметров*, то

(2.11)

6.*Энтропия смешения идеальных газов*.

Пусть смешивание идет при p= const и Т= const,

V1–объем одного газа,

V2–объем другого газа.

Энтропия каждого из газов меняется так:

Полное изменение энтропии:

(2.12)

7. *Изменение энтропии в результате проведения химических реакций* можно рассчитать, зная абсолютные значения энтропии всех участвующих в реакции веществ.

(2.13)

**Энтропия и термодинамическая вероятность.**

Второй закон термодинамики не абсолютный закон природы, а статистический закон, который соблюдается с высокой степенью точности для значительных количеств молекул, и применим тем в меньшей степени, чем меньше размеры термодинамической системы.

Наблюдаемое состояние системы (макроскопическое), которое характеризуется определенными термодинамическими параметрами, может существовать при различном положении молекул, т.е. оно реализуется разными микросостояниями. Одно и то же макросостояние возможно при различных микросостояниях, соответствующих данному макросостоянию. Вероятность каждого макросостояния пропорциональна числу микросостояний W. Это число W называется термодинамической вероятностью. Для описания микросостояний необходимы сведения о положении конкретной молекулы в пространстве и распределении энергии между ними. По физическому смыслу термодинамическая вероятность W≥1, т.е. единственное микросостояние соответствует макросостоянию.

Л. Больцман выдвинул гипотезу о том, что процессы бывают самопроизвольными в тех случаях, когда конечное состояние более вероятно, чем начальное, т.е. конечное состояние может быть реализовано большим числом микросостояний. Самопроизвольный процесс в изолированной системе характеризуется возрастанием энтропии. Термодинамическая вероятность, как и энтропия, является мерой стремления системы к равновесию.

Установление статистической природы второго закона дало возможность Л. Больцману определить статистический смысл энтропии, связав ее с термодинамической вероятностью W.

(2.14)

где К – константа Больцмана -16эрг/К,

R − универсальная газовая постоянная,

NA – число Авогадро.

Из уравнения Больцмана следует, что энтропия ‒ мера неупорядоченности состояния системы. Изменения, происходящие в системе при поглощении теплоты можно рассматривать как связанные с увеличением термодинамической вероятности W, т.е. с увеличением числа микросостояний, отвечающих новому макросостоянию. Формула Больцмана показывает, что возрастание энтропии соответствует переходу к состоянию с большей вероятностью и наоборот. Уравнение Больцмана, выделенное на основе молекулярно-кинетической теории, не противоречит постулату Планка.

Величина энтропии сложным образом отражает всю совокупность свойств соединения в данном агрегатном состоянии. Она зависит от молекулярной массы – для родственных веществ увеличивается с ее ростом; от агрегатного состояния – увеличивается при переходе от твердого тела→к жидкости и газу; от кристаллического строения (например, графит, алмаз); от изотопного состава (H2 и D2, H2O и D2O ), от строения молекул (н-бутан и изобутан).

**2.2 Тепловая теорема Нернста, постулат Планка. Абсолютное значение энтропии**

В отличие от внутренней энергии и энтальпии для энтропии можно определить абсолютные значения S, значит, энтропия имеет точку отсчёта. Эта возможность непосредственно не вытекает из второго закона термодинамики, а появляется лишь при использовании постулата Планка, называемого также третьим законом термодинамики.

Чтобы понять смысл третьего начала термодинамики (постулат Планка) рассмотрим пример изменения энтропии процесса, протекающего при температуре около абсолютного нуля. Используем для расчетов две кристаллические модификации металлического олова – низкотемпературную *α* – *Sn* и высокотемпературную *β* – *Sn* (обычное белое олово). Они находятся в равновесии при 14 *0С* (287 *К*), теплота равновесного превращения 497 *кал/моль*, тогда энтропия перехода одной формы в другую рассчитывается по формуле:

.

Возьмем *β – Sn* при 0 *К*, нагреем до температуры 287 *К* равновесно превратим *β – Sn* в *α – Sn*, а затем охладим *α* – *Sn* до абсолютного нуля, тогда суммарное изменение энтропии будет:

Изменение энтропии в пределах ошибок опыта равно нулю, а отсюда следует, что энтропии *α –* *Sn* и *β* – *Sn* одинаковы.

Результатом обобщения экспериментальных данных стала тепловая теорема Нернста, которая гласит: **вблизи нуля по шкале Кельвина все процессы протекают без изменения энтропии (или с ничтожно малым изменением)**. Математическое выражение теоремы Нернста имеет следующий вид:

, (2.15)

T → 0 K.

М. Планк расширил тепловую теорему Нернста, считая, что при Т0 = 0 К, не только ∆S = 0, но и S = 0, тогда

, (2.16)

T → 0 K.

Постулат Планка: энтропия идеального кристаллического тела при абсолютном нуле равна нулю или энтропия правильно образованного (совершенного) кристалла любого индивидуального вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Это положение не относится к стеклам, растворам, дефектным кристаллам, но и для них энтропия при 0 К очень мала. Для них энтропия при 0К ничтожно мала, но не равна 0 (S>0). В реальных кристаллах присутствуют ничтожные примеси, наблюдаются дефектные структуры, при этом энтропия мала, но S>0.

Постулат Планка позволяет ввести понятие абсолютной энтропии вещества ( ), т.е. энтропии отсчитанной от нулевого значения при Т = 0. За начало отсчета можно принять S0=0. Третий закон термодинамики позволяет вычислить абсолютное значение энтропии для веществ в любом агрегатном состоянии, если известны экспериментальные значения теплоемкостей от 0 К до данной температуры, а также теплоты и температуры фазовых переходов.

Уравнение для вычисления энтропии вещества в газообразном стандартном состоянии будет иметь вид:

(2.17)

При расчете изменения энтропии в химической реакции, проходящей при любой другой температуре Т, используют уравнение:

(2.18)

Значение абсолютной энтропии вещества используют для расчёта изменения энтропии в химических реакциях по следствию закона Гесса.

Постулат Планка оказался очень важным для химиков, т.к. появилось начальная точка отсчета (S0=0 при Т0=0) и можно вычислить абсолютное значение S при любой температуре. Обычно значение S рассчитывают для вещества в стандартном состоянии (р0=1атм, Т=298К), и табулируют.

**2.3 Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы**

Известно, что математическое выражение первого закона термодинамики для макро- и микропроцессов имеет следующий вид:

(2.19)

. (2.20)

С учетом полезной работы последнее выражение можно представить так:

, (2.21)

поскольку для обратимого термодинамического процесса:

, (2.22)

то (2.23)

В результате получается объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы .

Проведем анализ объединенного уравнения первого и второго законов для двух наиболее характерных типов термодинамических процессов.

**Для изохорно-изотермического процесса.**

а) ,

. (2.24)

Обозначим .

Тогда , (2.25)

. (2.26)

**Для изобарно-изотермического процесса.**

б) ,

(2.27)

Обозначим ,

тогда (2.28)

(2.29)

Таким образом, полезная работа изохорно-изотермического процесса равна убыли свободной энергии Гельмгольца , полезная работа изобарно-изотермического процесса равна убыли свободной энергии Гиббса .

**Лекция 3. Химические равновесия**

3.1 Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа, константа равновесия

3.2 Уравнение изотермы химической реакции изохорно-изотермических процессов

3.3 Зависимость константы равновесия от температуры и давления

**3.1. Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа, константа равновесия**

На смещение химического равновесия влияют: а) температура; б) давление; в) концентрация; г) электрические и магнитные поля, другие факторы.

Химическая термодинамика позволяет количественно выразить эти влияния.

Пусть химическая реакция:

aA + bB → cC + dD.

протекает самопроизвольно в изобарно-изотермических условиях (p и T = const), причем А, В, С, D – идеальные газы. РА, РВ, РС, РD парциальное давление компонентов при протекании процесса практически не меняется. Тогда расчет энергии Гиббса для процесса будет следующий:

(3.1)

где энергия Гиббса.

Можно рассчитать энергию Гиббса по формуле:

(3.2)

Так как давление прямо пропорционально количеству вещества, а участники наших процессов газообразные вещества, расчеты будем проводить, используя давление. В изотермических условиях при Т = const для идеального газа:

. (3.3)

При p0 = 1 атм уравнение принимает вид:

(3.4)

Комбинируя уравнения (3.3) и (3.4) получим:

(3.5)

Индекс «нер.» в уравнении указывает, что давления компонентов равны их парциальным давлениям в неравновесной газовой смеси.

Уравнение (3.5) называется уравнением изотермы химической реакции, или **изотермой Вант-Гоффа.**

Если pA = pB =pC =pD = 1атм., то

∆GP,T = ∆G0T, (3.6)

где ∆G0T ‒ стандартное изменение энергии Гиббса.

При p= const и T= const (изобарно-изотермический процесс) в условиях термодинамического равновесия ∆GP,T = 0. В этом состоянии давления всех компонентов – равновесные, т.е.

(3.7)

Правая часть уравнения (3.7) зависит только от температуры Т. Следовательно, и левая часть является постоянной, т.е. константой при постоянной температуре. Она называется константой равновесия Кр.

(3.8)

Константа равновесия может быть выражена через равновесные давления компонентов:

(3.9)

Уравнение (3.9) является частным случаем изотермы химической реакции. Связь константы равновесия Кр с изменением энергии Гиббса показывает уравнение:

(3.10)

После оценки термодинамическим способом можно рассчитать константу равновесия, не проводя эксперимента по уравнению:

(3.11)

Если известна Кр, то можно оценить знак выражения в квадратных скобках последней формулы:

а) Первая величина в формуле (3.11) (меньше второй величины, тогда энергия Гиббса (∆Gp,T) меньше нуля, реакция самопроизвольно протекает слева направо;

б) Первая величина в формуле больше второй величины, ∆Gp,T > 0, протекает обратная химическая реакция;

в) Сумма в скобках равна нулю, ∆Gp,T = 0, имеет место состояние химического равновесия.

**3.2 Уравнение изотермы химической реакции изохорно-изотермических процессов**

При Т=const, и V=const (изохорно-изотермический процесс), константа равновесия (Кс) выражается через равновесные концентрации компонентов.

Так как полезная работа равна нулю (то расчет энергии Гельмгольца проводят по формуле:

(3.12)

где энергии Гельмгольца.

Для одного моля идеального газа уравнение (3.12) можно записать в следующем виде:

(3.13)

Проинтегрировав уравнение (3.13) в пределах от F0 до F и от V0 до V получим выражение:

. (3.14)

При исходной концентрации С0= 1моль/дм3 и С= 1моль/дм3 идеального газа:

(3.15)

По аналогии с уравнением (3.11) имеем:

(3.16)

где – изменение энергии Гельмгольца при стандартных условиях.

Уравнение (3.16) также называется уравнением **изотермы химической реакции**. В условиях химического равновесия при *∆FV,T* = 0:

(3.17)

выраженная через равновесные концентрации компонентов.

Полученные соотношения для констант Кр и Кс выражают **закон действующих масс Гульдберга и Вааге.**

Связь между Кр и Кс может быть установлена через уравнение состояния идеального газа:

(3.18)

следовательно (3.19)

*Кр = Кс*, когда химическая реакция идет без изменения числа молей в газовой фазе, т. е. при *c + d = a + b.*

Учитывая уравнение (3.17) получим

(3.20)

Из уравнения изотермы (3.9) следует, что

(3.21)

Уравнение (3.21) является частным случаем уравнения изотермы химической реакции.

Согласно изотерме химической реакции:

а) Если К < 1, , реакция не протекает самопроизвольно в стандартных условиях. Принципиальная осуществимость процесса определяется знаком ∆G (в таблицах приводится значение ∆G0);

б) ∆G0 0, можно сказать что, ∆G 0, тогда реакция невозможна при любых разумных составах исходных веществ и равновесие смещается в сторону распада химического соединения;

в) ∆G0 0, т.е. Кр очень велика и реакция осуществима не только в стандартных условиях, но и в любых других условиях.

**Расчет Кр по таблицам стандартных величин.**

Константа равновесия Кр может быть рассчитана из термодинамических данных при стандартных условиях по формуле:

(3.22)

При расчете константы равновесия возможны три случая приближения:

1) Если *∆Ср = 0*, тогда ограничиваются двумя первыми слагаемыми;

2) Если *∆Ср = ∆Ср298,* тогда

(3.23)

где

Величины Mo протабулированы (в зависимости от Т) в справочниках физико-химических величин.

3) ∆Ср – зависит от температуры и применяется первая расчетная формула (3.22).

Ниже приведены величины универсальной газовой постоянной R (в различных размерностях)

|  |  |
| --- | --- |
| 1) | 3) |
| 2) ; | 4) . |

**3.3. Зависимость константы равновесия от температуры и давления**

Для получения зависимости константы равновесия от температуры, уравнение изотермы (3.11) подставляют в уравнение Гиббса-Гельмгольца для изобарно-изотермического потенциала (3.24):

(3.24)

Учитывая, что в уравнение (3.11) величина от температуры не зависит, получим следующее выражение:

(3.25)

Подстановка последнего выражения и уравнения (3.11) в уравнение Гиббса-Гельмгольца даёт **уравнение изобары химической реакции**:

(3.26)

Аналогично можно получить уравнение **изохоры химической реакции** (3.27), подставляя уравнение (3.20) в уравнение Гиббса-Гельмгольца для изобарно-изотермического потенциала (3.24):

(3.27)

Оба уравнения (3.26) и (3.27) были выведены Вант –Гоффом. Из уравнения изобары химической реакции следует:

а) Если ∆Н < 0, реакция экзотермическая, Кр с ростом температуры уменьшается, а равновесие смещается справа налево;

б) Если ∆Н > 0, реакция эндотермическая, Кр растет с увеличением температуры, а равновесие смещается слева направо;

в) Если ∆Н = 0, то Кр не зависит от температуры.

При интегрировании последних уравнений нужно знать зависимость ∆Н и ∆U от температуры. При небольших изменениях температуры, ∆Н и ∆U – величины постоянные, получим:

(3.28)

(3.29)

где B и B' – постоянные интегрирования.

Если известны Кр для нескольких температур, то построив график в координатах можно определить тепловой эффект химической реакции и постоянную интегрирования.

**Влияние давления на химическое равновесие.**

Константа равновесия, выраженная через давление *Кр*, не зависит от общего давления в системе. Известно, что *Кс = Кр (RT)-∆n*, где *∆n* – изменение числа молей вещества при протекании реакции в газовой фазе. Следовательно, константа равновесия, выраженная через концентрацию *Кс*, не зависит от давления. Таким образом, для реакций, участники которых ведут себя как идеальные газы, *Кр* и *Кс* от давления не зависят. Однако, состав равновесной смеси может зависеть от давления. При изменении общего давления в равновесной смеси парциальные давления участников реакции изменяются в одинаковое число раз. Если *∆n,* состав смеси при изменении давления станет неравновесным, пойдет реакция и равновесие сместится. Выход продуктов реакции при равновесии удобно характеризовать величиной *КN*

(3.30)

где *N* – мольные доли участников реакции.

Связь между *Кр* и *КN* осуществляется через уравнение

(3.31)

где *р* – общее давление газовой смеси.

Если взять натуральный логарифм от обеих частей уравнения (3.31) и продифференцировать по общему давлению при *Т = const*, получим

(3.32)

где *∆V*  – изменение объема в результате реакции.

Таким образом, если ∆n > 0 повышение давления приводит к уменьшению *KN*, т. е. при повышении давления равновесие химической реакции смещается в сторону уменьшения объема (иллюстрация известного принципа Ле Шателье).

**Лекция 4. Термодинамика растворов**

4.1 Температуры замерзания и кипения растворов

4.2 Второй закон Рауля, применение. Криоскопия и эбулиоскопия

4.3 Осмос и осмотическое давление. Биологическое значение осмотического давления

**4.1 Температуры замерзания и кипения растворов**

Затвердевание раствора при охлаждении происходит обычно не при одной температуре, а на протяжении некоторого интервала температур. Температурой начала кристаллизации раствора называется температура, при которой кристаллы растворителя находятся в равновесии с раствором данного состава. Температуру начала кристаллизации называют также температурой замерзания раствора. Опыт показывает, что разбавленный раствор замерзает при температуре более низкой, чем чистый растворитель. Например, солёная морская вода замерзает не при 0°С, а при несколько более низкой температуре.

Введем для характеристики температур замерзания растворов величину понижения температуры замерзания , определяя ее как разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора :

(4.1)

Из расчетов следует, что понижение температуры замерзания пропорционально понижению давления пара и, следовательно, понижение температуры замерзания пропорционально концентрации раствора.

Опыт подтверждает этот вывод, причем для каждого данного растворителя коэффициент пропорциональности К является величиной постоянной. Он называется молекулярным понижением температуры замерзания или **криоскопической постоянной** (от греческого “криос” – холод). Так, например, для воды , для бензола .



Растворы, в которых происходит электролитическая диссоциация, вследствие увеличения числа частиц всегда дают систематические отклонения, обнаруживая большее понижение температуры замерзания, чем следует из приведенной формулы. Это способствует большему понижению давления их насыщенного пара. Значит температура замерзания зависит от константы и степени диссоциации вещества.

Если рассматривать растворы нелетучего вещества в летучих растворителях, то температура кипения таких растворов всегда выше температуры кипения чистого растворителя при том же давлении. Повышение температуры кипения будет в общем тем большим, чем выше концентрация раствора, и для разбавленных растворов его можно считать пропорциональным концентрации.

А любая жидкость – чистая или раствор – кипит при той температуре, при которой давление насыщенного пара ее становится равным внешнему давлению. При этом

(4.2)

Для растворов температуры кипения являются более высокими, чем для чистого растворителя, и разность между ними будет тем большей, чем выше концентрация раствора. Повышение температуры кипения пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, повышение температур кипения пропорционально концентрации раствора. Для каждого данного растворителя коэффициент пропорциональности *Е* является величиной постоянной, он называется **эбулиоскопической постоянной.** Для воды , для бензола .. Соотношение хорошо соблюдается также только для разбавленных растворов. Растворы, в которых происходит электролитическая диссоциация, показывают систематические отклонения всегда в сторону большего повышения температуры кипения, чем рассчитанные по формуле.



Охлаждение разбавленного раствора вещества приводит к тому, что при определенной температуре () из него начинает выделяться твердый растворитель. Благодаря понижению давления пара над растворами (по сравнению с чистым растворителем) их точка кипения повышается , а точка замерзания понижается по сравнению с чистым растворителем () .



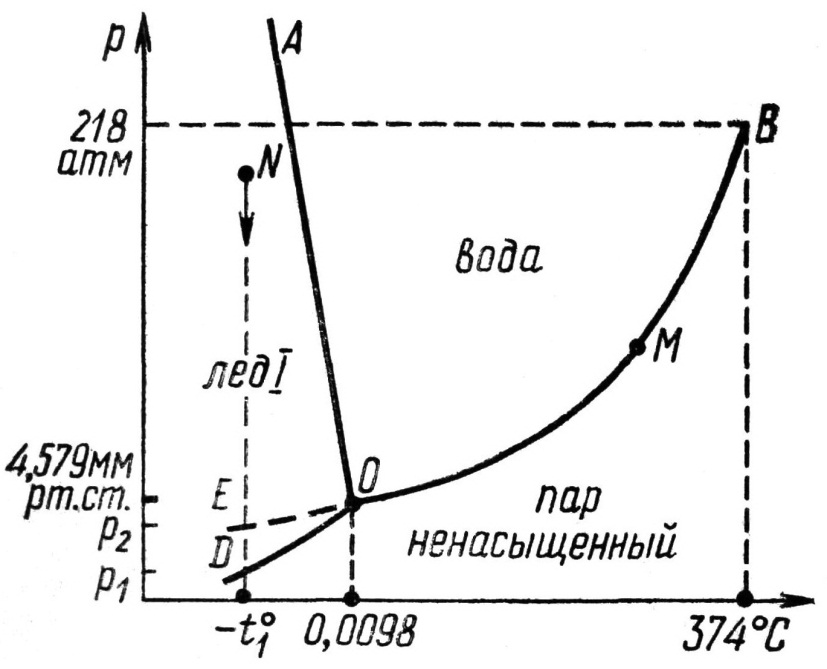


Рис. 4.1 Фазовая диаграмма воды

На фазовой диаграмме (рис.4.1) приведена зависимость давления пара воды (ОА) и водных растворов (О1С1, О2С2) от температуры. Из диаграммы следует, что чем больше концентрация раствора, тем ниже над ним давление пара.

Любая жидкость замерзает при той температуре, при которой она имеет такое же давление пара, как и твердая фаза. Любая жидкость закипает тогда, когда давление ее паров равно внешнему давлению.

Если р = 760 мм, изобара пересекает кривые ОА1, О1С1 и О2С2 в точках А1С1С2, показывающих что температура кипения растворов тем больше, чем выше концентрация.

**4.2** **Второй закон Рауля, применение. Криоскопия и эбулиоскопия**

Математическое выражение второго закона Рауля имеет вид:

(4.3)



где К – криоскопическая константа, град/моль,

Е − эбулиоскопическая константа, град/моль

*m* – моляльная концентрация растворенного вещества.

Согласно второму закону Рауля: понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов прямо пропорционально моляльной концентрации неэлектролита и не зависит от его природы.

Определяя экспериментально ∆tзам и ∆tкип растворов берут произвольные небольшие навески растворённого вещества В – gB и растворителя А – gA. Тогда моляльная концентрация раствора равна:

, (4.4)



Тогда

(4.5)



(4.6)

Из приведенных формул (4.5 и 4.6) на основе второго закона Рауля можно определить молярную массу растворенного вещества *МB*, например:

(4.7)

При *m = 1*, Следовательно, *К* характеризует моляльное ∆tзам. раствора, Е – моляльное ∆tкип. раствора.



К и Е – величины условные (рассчитаны для моляльного раствора по данным разбавленных растворов). Обе константы характерны для данного растворителя, они не зависят от природы и концентрации растворенного вещества при стандартных условиях, табулированы в справочниках. Могут быть рассчитаны по формулам:

(4.8)



где ∆Нпл. – энтальпия плавления растворителя,

∆Нисп – энтальпия испарения растворителя.

Изменение температуры кипения зависит от природы растворителя и концентрации растворенного вещества, но не зависит от природы растворенного вещества.

*Криоскопия* – метод, основанный на измерении ∆tзам. растворов. Служит в биологии и химии для определения суммарной концентрации клеточного сока растений, концентрации почвенных растворов, молярной массы растворенного вещества МB и т. д.

*Эбулиоскопия* – метод, основанный на измерении ∆tкип. растворов, также используется на практике для вышеуказанных целей.

Первый и второй законы Рауля справедливы для разбавленных растворов неэлектролитов. В случае электролитов число частиц в растворе за счет электролитической диссоциации резко возрастает и в расчетные формулы следует вводить поправки.

Если n – число ионов, образующихся из одной молекулы в растворе электролита, N – число молекул растворенного вещества, – степень диссоциации, то общее число всех частиц (молекул и ионов) в растворе составляет:

, (4.9)



тогда ,



где *i* – изотонический коэффициент, коэффициент Вант – Гоффа.

Таким образом в случае растворов электролитов уравнение второго закона Рауля имеет вид:

(4.10)

(4.11)

Отсюда



(4.12)

**4.3 Осмос и осмотическое давление**

Пусть раствор и чистый растворитель разделены полупроницаемой мембраной. В системе идет процесс, который приводит к выравниванию химических потенциалов компонентов (раствора и растворителя). При этом молекулы растворителя будут самопроизвольно проходить через мембрану в раствор, что приведет к разбавлению раствора. Это явление впервые было открыто аббатом Нолле в 1748 г. и получило название осмоса.

Для изучения явления осмоса высокомолекулярных растворенных веществ используют естественные природные плёнки, полупроницаемые целлофановые пленки; для низкомолекулярных веществ – пленки ферроцианида меди Cu2[Fe(CN)6] и др.

Проникновение растворителя в раствор и его разбавление можно предотвратить, если к раствору приложить некоторое давление Р (рис.4.2). Давление, которое необходимо приложить к раствору для предотвращения явления осмоса (т.е. для приведения системы в состояние равновесия), называется *осмотическим давлением* (обозначается буквой π).

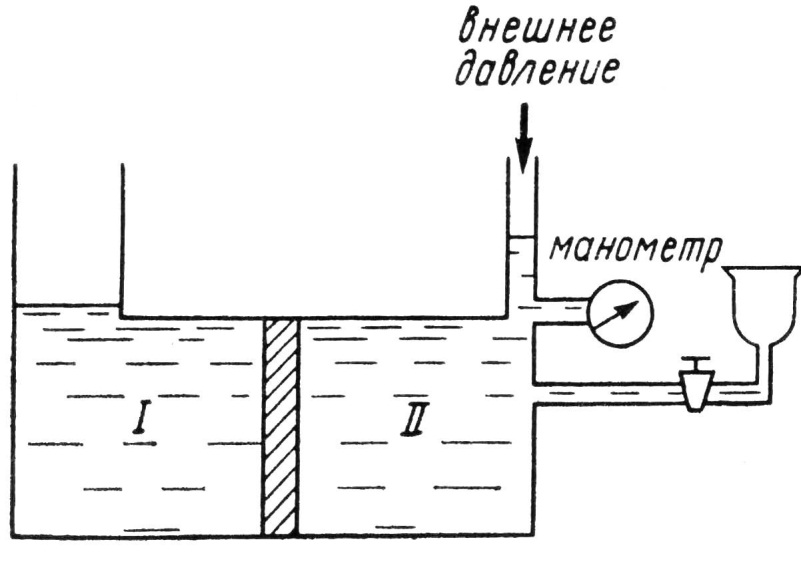


Рис. 4.2 Схема осмометра

Если к раствору приложить более высокое давление (больше осмотического), химический потенциал растворителя в растворе станет больше, чем в чистом растворе и растворитель будет переходить из отдела ІІ (раствор) в отдел І (растворитель):

(4.13)



Это явление известно под названием обратный осмос (используется на практике для деминерализации воды).

Осмотическое давление раствора рассчитывается по формуле:

(4.14)



где СВ – молярность растворенного вещества,

π – осмотическое давление раствора.

Последнее уравнение применимо в области малых концентраций. Впервые его предложил Вант-Гофф в 1884 г. на основе анализа экспериментальных данных по осмотическому давлению растворов сахара.

– уравнение химического потенциала



растворителя для прямого осмоса;

– уравнение химического потенциала



для растворителя в растворе;

Следовательно, (4.15)



Этим неравенством определяется направление переноса растворителя через мембрану из растворителя в раствор (прямой осмос).

**Биологическое значение осмотического давления.**

Значение осмоса для растений, животных организмов и человека огромно. Благодаря осмотическому давлению наблюдается тургор клеток, т.е. клетки сохраняют упругость вследствие наличия полупроницаемой мембраны – оболочки клетки. При помещении клетки в дистиллированную воду происходит набухание, разрыв клеток – лизис. В растворах с высокой концентрацией солей происходит сморщивание клеток (потеря воды) – плазмолиз. Плазмолиз – явление, которое используется при консервировании пищевых продуктов путем добавления больших количеств соли или сахара. При этом микроорганизмы подвергаются плазмолизу и становятся нежизнедеятельными.

Осмотическое давление основных биологических жидкостей организма человека (крови, лимфы, тканевых жидкостей) составляет 7,7 атм (37°С). Физиологические растворы – изотонические (0,15М (0,9% р-р) NaCI) – изотоничны крови, имеют такое же осмотическое давление.

Осмотическое давление в тканях растений средней полосы составляет 5-20 атм., растений пустынь достигает 170 атм. Растение может нормально развиваться лишь тогда, когда осмотическое давление клеточного сока больше π почвенного раствора. Осмотическое давление – главная сила, которая обеспечивает движение воды в растениях и подъем её от корней до вершины растений.



Высокоорганизованные животные и человек имеют постоянное осмотическое давление крови. Понижение его при введении больших количеств воды или в результате потери солей (изоосмия) может сопровождаться рвотой, судорогами и привести к гибели организма. Повышение осмотического давления (за счет большого количества солей) приводит к перераспределению воды, она скапливается там, где откладывается избыток солей (появляются отеки). Локальные изменения осмотического давления могут быть большими.

Гипертонические растворы имеют большее по сравнению с кровью осмотическое давление. Хирургические повязки (например, марля, смоченная гипертоническими растворами) используются для заживления ран, их применение основано на явлениях осмоса.

**Лекция 5.Теории химической кинетики**

5.1 Скорость химических реакций, влияние природы реагирующих веществ на скорость реакций. Основной постулат химической кинетики

5.2 Зависимость скорости химических реакций от температуры. Энергия активации, уравнение Аррениуса. Способы определения энергии активации

5.3 Краткие сведения о катализе

**5.1 Скорость химических реакций, влияние природы реагирующих веществ на скорость реакций. Основной постулат химической кинетики**

*Скоростью химической реакции* называется изменение количества (концентрации) одного из реагирующих веществ за единицу времени в единице объема. При V = const скорость реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ за единицу времени. Различают среднюю и истинную скорость химической реакции.

*υ****ср* =**±(гомогенная). (5.1)

*υист* =± . (5.2)

*υ****ср* =**± (гетерогенная),(5.3)

где с – концентрация реагирующих веществ, моль/л;

t – время, с;

n – количество вещества;

s – площадь поверхности реагирующих веществ.

Размерность скорости реакции *υ* .Знак  ставятся в формулах, так как скорость реакции всегда величина положительная, а с течением времени концентрация исходных веществ снижается (рис. 5.1).Скорость химической реакции может быть определена по изменению концентрации любого участника реакции.

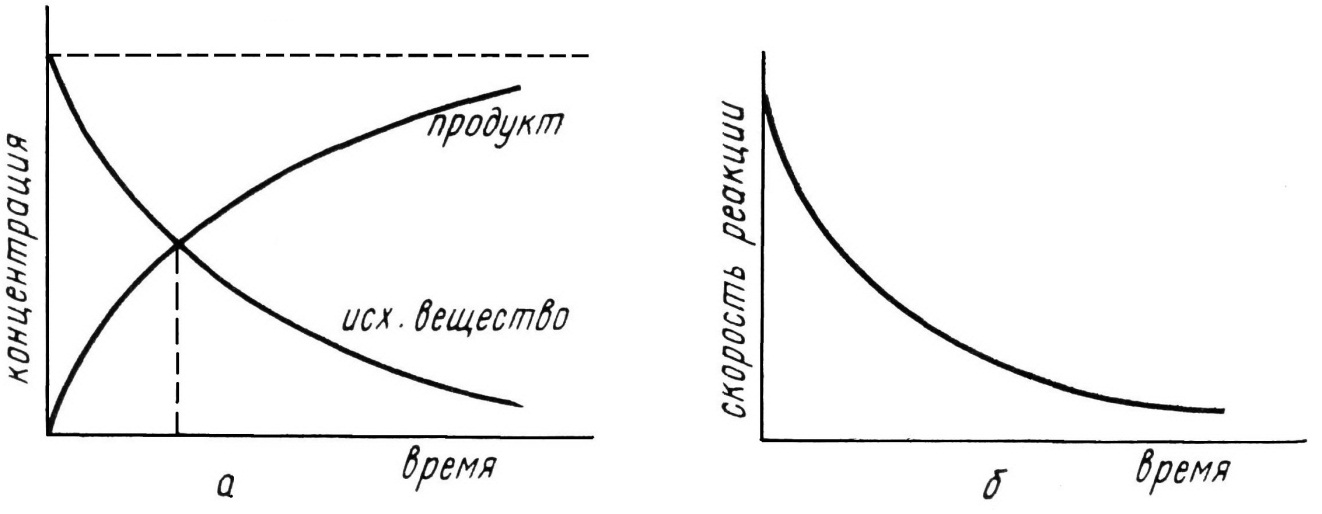


Рис. 5.1 Кинетические кривые (а) и зависимость

скорости реакции от времени (б)

В настоящее время не существует каких-либо теоретических обобщений, которые позволили бы предсказать скорость химической реакции на основании химических формул реагентов и принадлежности их к определенному классу химических соединений. Однако отмечены следующие тенденции:

1. Взаимодействие органических веществ с малополярными ковалентными связями протекает медленнее, чем взаимодействие неорганических и некоторых органических веществ с ионными и полярными ковалентными связями и обычно не доходит до состояния равновесия.

2. Гомогенные реакции (кроме твердофазных) протекают быстрее, чем гетерогенные. Механизм осуществления гетерогенных реакций по сравнению с гомогенными сложнее. Включают три обязательные стадии: а) приближение реагентов к поверхности раздела фаз; б) собственно химическую реакцию, которая может включать несколько стадий; в) отвод продуктов реакции от поверхности раздела фаз.

**Основной постулат химической кинетики, закон действующих масс.**

Количественная зависимость скорости химических реакций от концентрации реагирующих веществ выражается основным постулатом химической кинетики – законом действующих масс (ЗДМ). Это правило в несколько иной форме было предложено Н.Н. Бекетовым (1865). Однако авторами ЗДМ являются норвежские математики К. Гульдберг и П. Вааге (1867).

Закон действующих масс гласит: скорость протекания гомогенной химической реакции при Т=const равна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые целочисленные степени, отвечающие стехиометрическим коэффициентам, стоящим перед веществами в уравнении химической реакции:

аА+вВ+…→ продукты реакции,

(5.4)

где k – константа скорости реакции;

показатель степени **а** определяет порядок реакции по веществу А;

показатель степени **в** определяет порядок реакции по веществу В;

сумма а+в определяет общий порядок химической реакции.

Для реакции синтеза аммиака N2 + Н2 =2 NН3

ʋ=k·[N2]·[H2]3. (5.5)

В выражении ЗДМ не используют концентрации твердых веществ

С+О2 = СО2

ʋ= k·[O2].

Если CА = CВ= 1 моль/л ʋ= k т.е. константа скорости численно равна скорости реакции, если концентрации реагирующих веществ равны 1.

ЗДМ безоговорочно справедлив лишь для простейших односторонних реакций.

Константа скорости **k** показывает реакционную активность частиц и не зависит от концентрации, но будет зависеть от:

1) наличия катализатора,

2) природы реагирующих веществ,

3) температуры.

**Константа равновесия, кинетический вывод для константы равновесия.**

Пусть имеет место гомогенная химическая реакция:

,

(5.6)

(5.7)

В состоянии равновесия

,(5.8)

тогда

(5.9)

Выражение для расчета константы равновесия будет иметь вид:

, (5.10)

где Кравн. – константа равновесия.

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса. Она выражается как через равновесные концентрации, так и через равновесные давления.

**5.2 Зависимость скорости химических реакций от температуры**

Эксперименты показывают, что с увеличением температуры скорость большинства химических реакций быстро растет (К увеличивается).

Например, реакция 2Н2+О2→Н2О

а) при температуре 15-25 ºС протекает очень медленно, поэтому общепринятыми методами ее не удается обнаружить;

б) при температуре 400 ºС продолжается около 80 суток;

в) при температуре 500 ºС завершается за 2 часа;

г) при температуре 600ºС взаимодействие происходит в форме взрыва (десятитысячные доли секунды).

Этот пример наглядно показывает насколько резко возрастает скорость химической реакции при увеличении температуры.

Голландский ученый Я.Х. Вант-Гофф (1884) на основании наблюдений и анализа существующих данных сформулировал приближённое правило:

*При повышении температуры на каждые 10 ºС скорость гомогенной химической реакции увеличивается в 2-4 раза.* В математической форме это правило может быть представлено следующим образом:

*для небиологических систем* (5.11)



Для биологических систем γ= 1,5-3,0.

(5.12)

(5.13)

где γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Это означает, что при увеличении температуры на 100 ºС при γ=2 скорость реакции возрастает в 210 ≈ в 1000 раз, при γ=4 в 410 ≈ 1млн. раз.

Для большинства биохимических реакций γ варьирует от 1,5 до 3,0. Поэтому, например, если при заболевании температура человеческого тела поднялась от 36,5 до 39,5, то это означает увеличение скорости происходящих биохимических процессов в 1,13−1,39 раз, т.е. на 13−39%.

Правило Вант-Гоффа носит весьма приближенный характер и служит для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции. Значение γ часто выходит за пределы 2−4, а для конкретных химических реакций γ может меняться в различных интервалах температур:

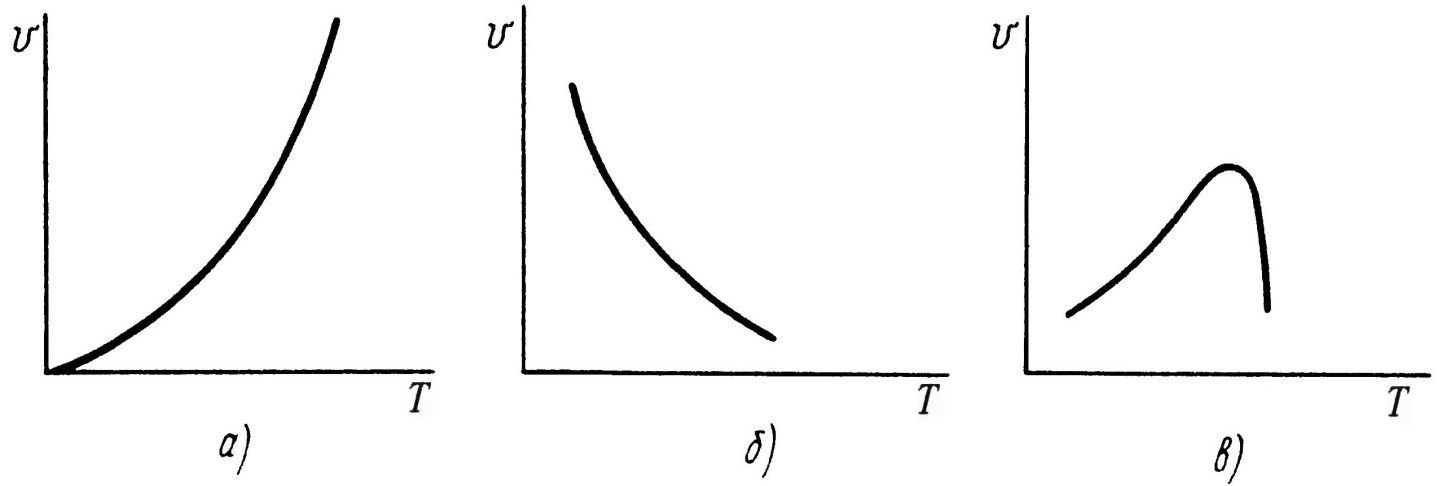


Рис. 5.2 Зависимость скорости различных типов реакций от температуры:

а) обычная одностадийная реакция; б) обратимая реакция; в) ферментативная реакция.

Течение большинства биохимических процессов осуществлялся в температурном интервале 273 … 323К, температурный оптимум у животных еще меньше 308 … 315К.

**Энергия активации, уравнение Аррениуса.**

Известно, что одним из необходимых условий химических превращений является столкновение молекул. Однако одного этого условия недостаточно, т.к. только при повышении температуры скорость процесса возрастает.

Аррениус высказал мысль, что реакционноспособными являются не все, а только активные молекулы N\*. Согласно теории Аррениуса соударения будут эффективными только тогда, когда встречающиеся молекулы обладают некоторым избытком энергии по сравнению со средней энергией молекул в системе при данной температуре. Молекулы, несущие в себе эту избыточную энергию называются активными, а сам избыток энергии – энергией активации.

С.А. Аррениус (1889) предложил эмпирическое уравнение, связывающее константу скорости с температурой

(5.14)

отсюда

(5.15)

где

*Е*\* – энергия активации, кал/моль,

R – универсальная газовая постоянная, кал/моль·К.

По тангенсу угла наклона графика зависимости *lgk=* к оси абсцисс можно определить величину энергии активации химической реакции:

(5.16)

Следовательно, тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости *lgk=* в нужной точке определяет величину энергии активации химической реакции (рис.5.3). Однако для сложных реакций не получается линейной зависимости и уравнение Аррениуса не выполняется. В этих случаях эффективная энергия активации изменяется с температурой и ее находят, используя уравнение Аррениуса.

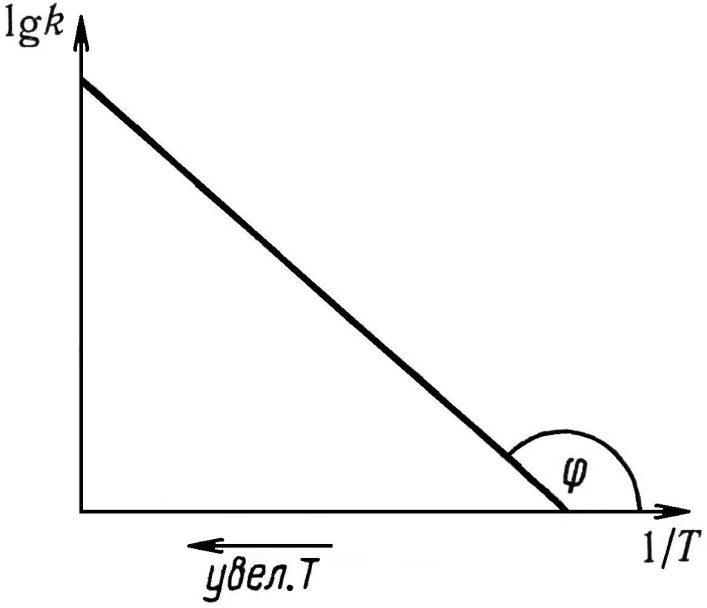


Рис. 5.3 График зависимости *lgk=*

По физическому смыслу – можно определить как некоторую избыточную энергию по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой они должны обладать, чтобы их столкновение привело к химической реакции ( ≈ 10−100 ккал/моль (50−250 кДж/моль)). Таким образом, – это энергетический и активационный барьер реакции, определяемый природой реагирующих веществ и катализатора.

Если бы каждое соударение приводило к химическому взаимодействию, то реакции проходили бы мгновенно. Следовательно, на практике не все соударения эффективны. Реагируют только молекулы, обладающие повышенной энергией. Для каждой реакции характерна определённая величина энергии активации, которая рассчитывается на моль реагирующего вещества.

Итак, скорость химической реакции обусловлена не общим числом столкновений молекул, а числом столкновений активных молекул. Соотношение между активными и неактивными молекулами определяется законом распределения Максвелла–Больцмана:

(5.17)

где е – основание натурального логарифма, равное 2,71.

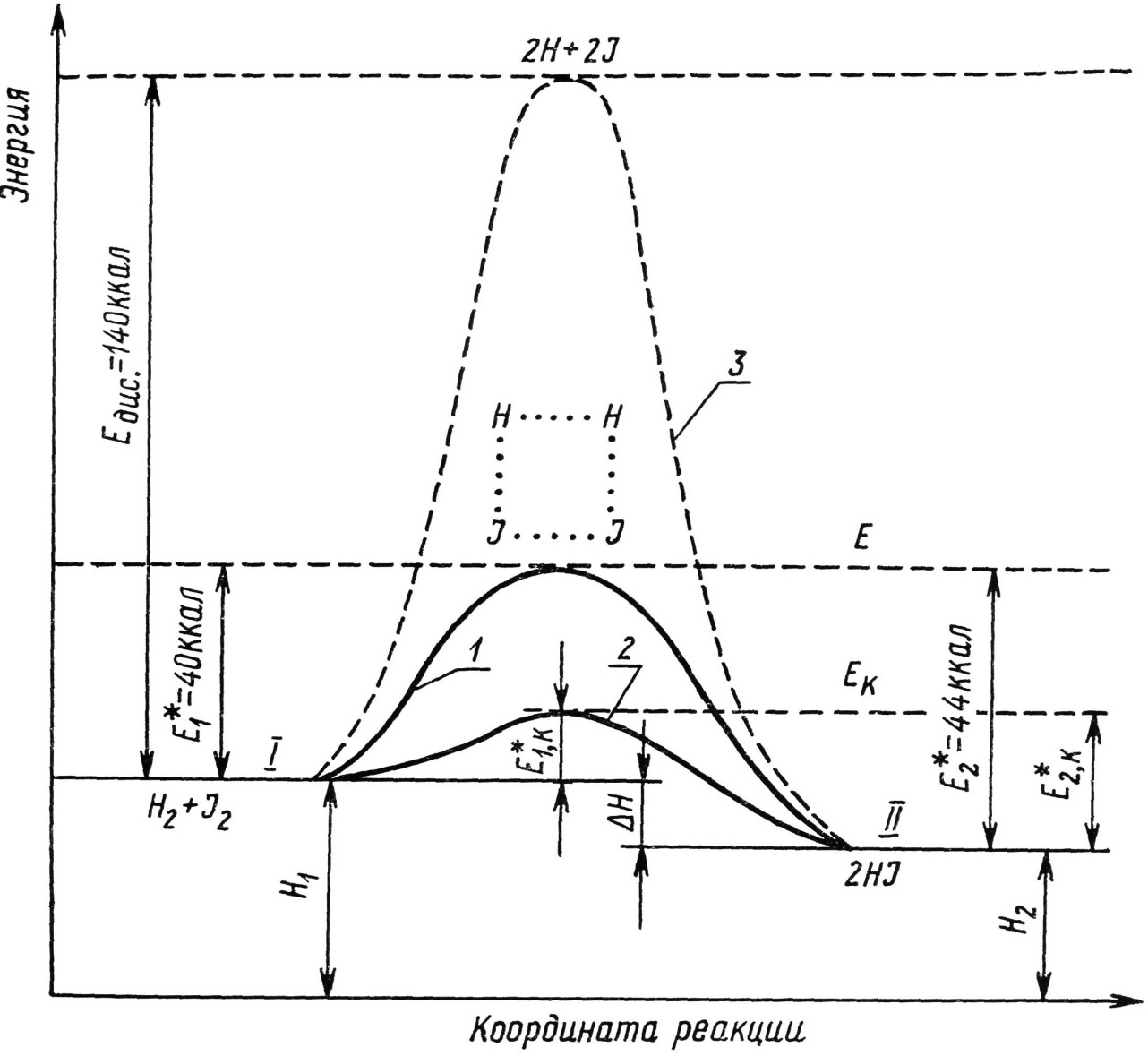


Рис. 5.4 Изменение энергии в ходе реакции Н2+I2↔2НI. Кривые процесса:

1 – некаталитического;2 – каталитического;3 – диссоциации молекул на атомы.

Однако не каждое столкновение активных молекул приводит к химической реакции, так как для ее протекания необходима определенная **пространственная ориентация молекул**.

(5.18)

где z\* – число активных столкновений,

Z –общее число столкновений молекул,

p – стерический фактор.

Сблизившиеся молекулы взаимодействуют не моментально, перераспределение энергии требует определенного времени и молекулы могут разойтись не прореагировав.

Энергетические изменения в системе реагирующих веществ можно изобразить схемой, представленной на рисунке 5.4.

Химическую реакцию можно представить, как переход системы из энергетического состояния I в энергетическом состоянии II, сопровождающийся тепловым эффектом ΔН. Установлено, что реакция протекает *через переходное состояние с образование активного комплекса.* Активный комплекс характеризуется наличием до конца не разрушенных исходных связей и начавших образовываться новых связей. Основные энергетические затраты в хим. реакции идут на образование активного комплекса.

Например, для реакции Н2+I2↔2НI активным комплексом является молекула Н2I2. В активном комплексе «полуразорвавшиеся» старые связи (Н…Н и I…I) «полуобразовавшиеся» новые (Н…I). Образованные активные комплексы энергетически более выгодно, чем полный распад исходных молекул на атомы ˂Едис (рис. 5.4). Как следует из графика, тепловые эффекты прямой ΔН1 и обратной ΔН2 реакции можно выразить не только через Н1 и Н2, но через Е\**:*

ΔН1=(−) < 0, ΔН2=() > 0. (5.19)

При сопоставлении двух однотипных реакций А и В, исходя из термодинамических законов, можно утверждать, что реакция А более предпочтительная, если ΔGА ˂ ΔGB. Но если > , то порядок их протекания будет обратным.

Высокое значение Е\* для любой химической реакции является нежелательным, так как на пути к её осуществлению стоит высокий энергетический барьер. Преодолеть этот барьер может только небольшая доля от общего числа молекул и если с помощью специальных мер не повысить эту долю активных молекул N\*, скорость реакции будет небольшой.

Установлено, что в ходе химического процесса разрыв химических связей в молекулах исходных веществ и образование новых химических связей в продуктах реакции необходимо рассматривать не обособленно, а в их взаимном влиянии. Обычно первой ступенью практически любой химической реакции является образование непрочного промежуточного соединения АК (активированного комплекса). АК не является химическим соединением в подлинном смысле слова. В нем еще не исчезли первоначально существующие в молекулах исходных веществ связи между атомами и не вполне оформились новые химические связи. Однако электронные оболочки атомов в молекулах исходных веществ уже определенным образом деформированы и прежние связи ослаблены.

Образование такого активированного комплекса требует меньших затрат энергии, чем разрыв связей в молекулах исходных веществ, так как теперь этому разрыву содействует наметившиеся наведения новых связей. При этом и энергетический эффект образования молекул конечного продукта путем распада активированного комплекса будет тоже меньше. Таким образом, образование непрочного активного комплекса АК приводит к уменьшению высоты энергетического активационного барьера.

**Способы определения энергии активации.**

**С**уществует несколько способов определения энергии активации:

а) *графический способ* (на основании уравнения Аррениуса) путем построения зависимости

(5.20)

б) *расчетный способ*. Для этого нужно знать константы скорости реакции при температурах Т1 и Т2,

(5.21)

(5.22)

(5.23)

(5.24)

**5.3 Краткие сведения о катализе**

Катализаторы – это вещества, которые резко изменяют скорость химической реакции, сами оставаясь в химически неизменном виде.

Первые наблюдения катализа изучили Г.Р. Кирхгофф, Л.Ж. Тенар, Й Я. Берцелиус, Н. Клеман и др.

Действие катализатора эффективно, когда реакция термодинамически возможна (G<0). Катализаторы не расходуются в процессе реакции и в уравнении не фигурируют, однако принимают участие в промежуточных превращениях.

Различают положительный катализ (ускорение реакций) и отрицательный катализ (замедление реакций). Обычно термин «катализ» относят именно к положительному катализу, а отрицательный называют *ингибированием*. Соответственно «отрицательные катализаторы» называются *ингибиторами*.

По агрегатному состоянию веществ, участвующих в химической реакции, различают гомогенный и гетерогенный катализ. Гомогенный катализ протекает в одной фазе, например реакции кислотно-основного катализа, биохимические процессы под влиянием ферментов. Если катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах, то катализ называется гетерогенным, например контактный способ производства серной кислоты.

*Катализатор не способен влиять на положение равновесия, так как он одинаково хорошо ускоряет как прямую, так и обратную реакции.* Однако благодаря катализатору равновесие устанавливается быстрее.

Важное свойство катализаторов заключается в способности повышать избирательность или *селективностью* протекания реакций.

Одна из главных причин положительного катализа – направить реакцию по пути, характеризующимся более низким активационным барьером. Катализатор выступает в роли реагента-посредника в образовании активного комплекса. Пример:

А + В → АВ

гомогенная реакция ( – энергия активации)

Данная схема упрощена. Важно то, что химическая реакция с участием катализатора проходит через промежуточные стадии, каждая из которых характеризуется меньшей высотой активационного барьера, чем в случае реакции без катализатора.

Промоторы – сами не являются катализаторами, но повышают их активность.

Среди веществ, которые не следует путать с катализаторами, необходимо упомянуть *инициаторы* химических реакций. В отличие от катализаторов, инициаторы расходуются в ходе реакции, но их требуется очень немного, поскольку они служат всего лишь «спусковым крючком» начала химического процесса. Например, полимеризацию этилена можно осуществить в присутствии небольшого количества вещества-инициатора, способного распадаться с образованием свободных радикалов - частиц с неспаренным электроном. Такой активный радикал (например, RO**.**), присоединяясь к единственной молекуле этилена, способен вызвать множество последующих реакций присоединения других молекул этилена.

Каталитические яды – действие их связано чаще всего с химическим разрушением активных комплексов или с блокировкой поверхности активных центров.

Автокатализ – химические процессы ускоряются по мере накопления продуктов реакции, являющихся для них катализаторами. Впервые явление автокатализа обнаружил Н.А. Меншуткин (1882). Возмущающие факторы – ультрафиолетовый и инфракрасный свет, радиоактивное излучение, действие ВЧ – электрических разрядов, ультразвука и др.

**Лекция 6.** **Неравновесные явления в растворах электролитов**

6.1 Понятие об электропроводности растворов. Удельная, эквивалентная электропроводность, их зависимость от концентрации

6.2 Подвижность ионов

6.3 Механизм влияния ионов атмосферы на электропроводность растворов, закон квадратного корня Кольрауша

**6.1 Понятие об электропроводности растворов. Удельная, эквивалентная электропроводимость, их зависимость от концентрации**

Впервые электропроводность была использована для твёрдых тел. В растворах ионы находятся в хаотическом движении, но при наложении электрического поля, они приобретают направленное движение и перенос электронов идёт по проводникам второго рода, которыми являются электролиты.

В отсутствии внешнего электрического поля ионы в растворе электролитов находятся в хаотическом броуновском тепловом движении. Однако при наложении электрического поля они приобретают направленное движение, и перенос электричества в растворах электролитов осуществляется   
ионами, т.е. электролиты это – проводники II рода.

Количественно способность любого проводника проводить электричество характеризуется удельной электропроводимостью.

Подобно проводникам I рода (металлам) растворы электролитов подчиняются закону Ома, согласно которому сопротивление проводника прямо пропорционально напряжению на концах его и обратно пропорционально силе тока в цепи:

(6.1)

где *U –* напряжение электрического поля, В,

*I –* сила тока, А,

*R –* сопротивление проводника, Ом.

В то же время, сопротивление проводника зависит от его природы, сечения и длины

(6.2)

где R – сопротивление, Ом,

*l* – длина проводника, см,

S – сечение проводника, см2,

ρ – коэффициент пропорциональности.

Коэффициент пропорциональности ρ (Ом·см), равный сопротивлению проводника при *l*=1 см и S=1 см2, называется *удельным сопротивлением.* Величина, обратная удельному сопротивлению, называется***удельной электропроводностью:***

(ом–1·см–1). (6.3)



Подставив значение *R* из уравнения (6.2) в выражение закона Ома, получим:

(6.4)

Откуда

(6.5)

Отношение  **= *i*** представляет собой плотность тока, т. е. количество электричества, проходящее через единицу площади (через 1 см2);  **= Е** – градиент электрического потенциала на единицу длины проводника, т. е. напряженность электрического поля. Следовательно, закону Ома можно придать вид



(6.6)

Если градиент потенциала *Е* равен 1 в/см, то

(6.7)

т.е. **удельная электропроводность** численно равна плотности тока, проходящего через проводник при градиенте потенциала, равном 1 в/см.

Таким образом, *удельная электропроводность раствора по физическому смыслу представляет собой количество электричества, проходящего в 1 сек через 1 см3 раствора, заключенного между параллельными электродами площадью 1 см2 и находящимися на расстоянии 1 см, при градиенте потенциала поля 1 в/см.*

Электропроводность растворов электролитов зависит в первую очередь

от природы электролита и растворителя и является функцией следующих факторов:

1) концентрации ионов;

2) скорости их движения, которая зависит от валентности и радиусов гидратированных ионов;

3) вязкости и диэлектрической постоянной растворителя;

4) температуры.

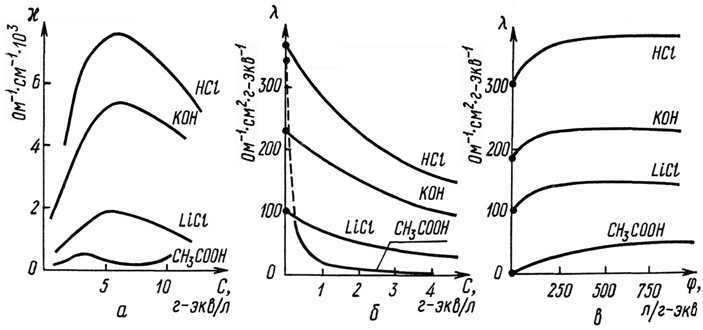


Рис. 6.1 Зависимость электропроводности растворов электролитов:

*а –* удельной от концентрации ( = f(С));

*б* – эквивалентной от концентрации (λ = f(C));

*в* –эквивалентной от разведения (λ = f(φ)).

Обнаружить какие-либо простые закономерности зависимости от концентрации раствора не удалось (рис. 6.1а) по той простой причине, что с разбавлением меняется степень диссоциации слабых электролитов или межионное взаимодействие в растворах сильных электролитов. Пересчитав, можно найти удобную величину - *эквивалентную электропроводность λ,* введенную в науку Э. X. Ленцем.

*Физический смысл эквивалентной электропроводности состоит в следующем: она численно равна электропроводности раствора, содержащего 1 г-экв электролита и заключенного между параллельными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см, при градиенте потенциала поля 1 в/см.*

Эквивалентная и удельная электропроводность связаны между собой соотношением

(6.8)

где φ − разведение раствора.

Значение относится к 1 см раствора, то разведение также выражают в кубических сантиметрах, вводя множитель 1000. Разведение связано с концентрацией раствора обратным соотношением φ=1/С, где С−концентрация, г-экв/л. Из формулы (6.8) вытекает размерность λ, равная ом-1∙см2∙г-экв-1.

Таким образом, определив экспериментально удельную   
электропроводность раствора электролита, можно рассчитать эквивалентную электропроводность.

Эквивалентная электропроводность при разбавлении может только возрастать: для слабых электролитов в результате увеличения степени диссоциации, а для сильных − вследствие ослабления межионного взаимодействия. *Межионное взаимодействие при неравновесных процессах*, в частности при явлении электропроводности, *отражает так называемый коэффициент электропроводности fλ*, в случае отсутствия межионного взаимодействия *fλ* = 1. Коэффициент электропроводности *fλ*, отличается от *коэффициента активности f, который характеризует межионное взаимодействие только равновесных процессов*.

**6.2 Подвижность ионов, закон Кольрауша**

В бесконечно разбавленных растворах эквивалентная электро­проводность достигает предела и от концентрации больше не зависит, так как в растворах слабых электролитов наступает полная диссоциация (α = 1), а в растворах сильных электролитов межионное взаимодействие исчезает.

Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов называется электропроводностью при бесконечном разведении и обозначается λ∞ (или λ0).

*Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении, согласно закону независимого движения ионов Кольрауша, равна сумме предельных подвижностей ионов*

(6.9)



Подвижность связана с абсолютной скоростью движения ионов *ν:*

(6.10)

где *F –* число Фарадея, 96487 к ≈ 96500 к.

Под абсолютной скоростью движения иона v, понимают скорость перемещения его в электрическом поле с градиентом потенциала 1 в/см. Размерность ν см2 сек-1 – в-1 . Величина абсолютной скорости движения иона при прочих равных условиях (температура, вязкость среды, градиент поля) зависит от концентрации раствора и достигает предельного значения в бесконечно разбавленных растворах, т. е. при φ→∞, ν*+→, ν-→* .Taк как скорость движения ионов очень мала, то используют величины в *F* раз большие − подвижности λ*+* и λ*-.*

Подвижность также называется эквивалентной электропроводностью ионов. Она измеряется в тех же единицах, что и эквивалентная электропроводность электролита (Ом-1см2-г-экв-1). Подвижности ионов зависят от концентрации, особенно в растворах сильных электролитов, в которых межионное взаимодействие велико (fλ< 1). Предельные подвижности ионов и достигаются при бесконечном разведении (φ→∞, fλ→1), их значения приводятся в справочной литературе.

Зависимость эквивалентной электропроводности от степени диссоциации и межионного взаимодействия описывается уравнением:

(6.11)



В растворах слабых электролитов число ионов, участвующих в переносе электричества, определяется степенью диссоциации α. В концентрированных растворах слабых электролитов α весьма мала, поэтому и число ионов в растворе также мало и практически отсутствует межионное взаимодействие. При сильном разбавлении растворов α возрастает и увеличивается число   
ионов в растворе, однако межионные расстояния так велики, что взаимодействие ионов также отсутствует (fλ = 1). Таким образом, в растворах слабых электролитов при любых разведениях ионы обладают предельной подвижностью и и эквивалентная электропроводность зависит только от степени диссоциации :



(6.12)

Следовательно, отношение электропроводностей будет отвечать степени диссоциации слабых электролитов:

(6.13)

Это уравнение называют формулой Аррениуса, на практике его используют для определения степени диссоциации растворов электролитов.

Для слабого электролита, диссоциирующего по схеме АВ↔А+ В–, используя закон разведения Оствальда и учитывая формулу (6.13.), можно определить константу диссоциации через эквивалентную электропроводность по формуле:

(6.14)

где С – молярная концентрация электролита, моль/л.

Согласно теории Дебая-Хюккеля, сильные электролиты в растворах полностью диссоциированы на ионы (α =1) и межионные взаимодействия велики (fλ< 1), значит уравнение (6.14) должно быть записано в виде

(6.15)

откуда коэффициент электропроводности равен:

(6.16)

Коэффициент электропроводности является функцией концентрации, экспериментально его определяют исходя из эквивалентной электропроводности раствора. Величина зависит от валентности ионов: для электролита типа NaCl, HCl в 0,1 н. растворе 0,8; для электролитов, типа Na2SО4, СаСl2 0,75; электролитов типа CuSО4 0,4. При разбавлении растворов уменьшается межионное взаимодействие, и эти различия сглаживаются: эквивалентная электропроводность достигает предела .

**6.3 Механизм влияния ионов атмосферы на электропроводность   
растворов, закон квадратного корня Кольрауша**

Качественно механизм влияния ионной атмосферы на электропроводность состоит в следующем: центральный ион, например катион, при наложении постоянного электрического поля движется к катоду, противоположно заряженная ионная атмосфера перемещается к аноду. Это вызывает так называемое *электрофоретическое торможение.*

Окружающая центральный ион атмосфера должна исчезать позади иона, движущегося в электрическом поле, и вновь образовываться впереди него. Оба процесса разрушения и образования ионной атмосферы происходят не мгновенно, например в 0,1 н растворе хлористого калия за 0,6·10-9 сек, а в 0,001 н растворе – за 0,6·10-7сек. Это вызывает *релаксационное торможение.* Поэтому коэффициент электропроводности принимает значения меньше единицы не в результате неполной диссоциации, а за счет проявления этих торможений.

Кроме электрофоретического и релаксационного торможения, существует третья сила, тормозящая движение ионов в растворе. Это сила трения, зависящая от вязкости растворителя, в котором движется ион. Поэтому повышение температуры вызывает увеличение скорости движения ионов, и как следствие возрастание электропроводности.

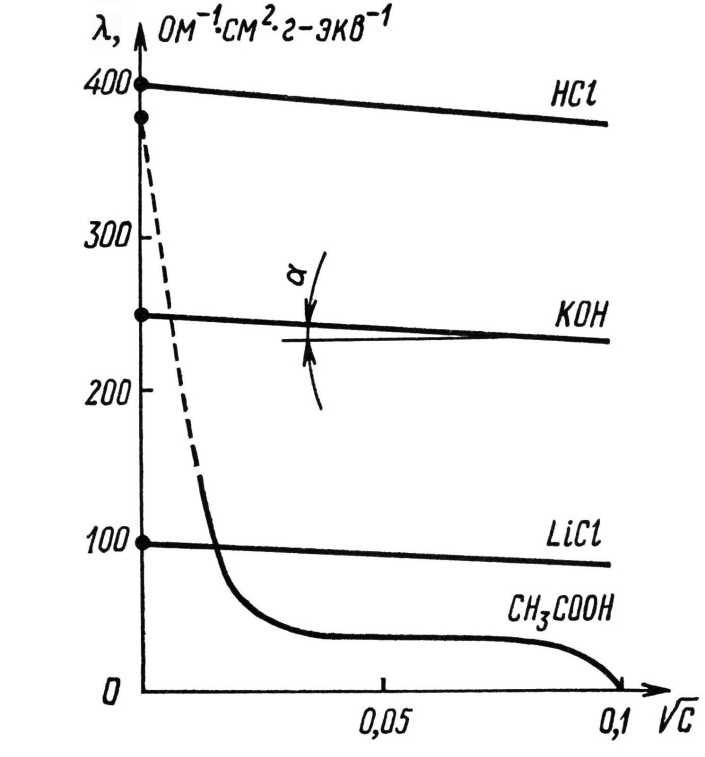


Рис. 6.2 Зависимость эквивалентной электропроводности от корня квадратного из концентрации

Для разбавленных растворов сильных электролитов теория дает линейную зависимость эквивалентной электропроводности откорня квадратного из концентрации *(закон квадратного корня Кольрауша):*

(6.17)

Постоянная *А,* зависящая от природы растворителя, температуры и валентного типа электролита, экспериментально определяется тангенсом угла наклона прямой к оси абсцисс (рис. 6.2).

Предельную эквивалентную электропроводность сильных электролитов можно найти экстраполяцией опытных данных до значения С = 0. Необходимо подчеркнуть, что, хотя предельную электропроводность понимают как проводимость при концентрации электролита, близкой к нулю, она никоим образом не идентична эквивалентной электропроводности растворителя.

Для растворов слабых электролитов зависимость эквивалентной   
электропроводности от концентрации вытекает из закона разбавления Оствальда. При α1 получаем



(6.18)



откуда. (6.19)

или в логарифмическом виде:

(6.20)

Эта зависимость не является линейной, поэтому значение , невозможно определить экстраполяцией, его определяют только косвенным путем исходя из закона независимого движения ионов Кольрауша.

Данные о подвижности ионов показывают, что радиусы ионов в кристаллической решетке не сохраняются в растворах. Например, радиусы ионов щелочных металлов по ряду *Li+* *<* *Na+* *<* *K+* *<* *Rb+* *<* *Cs+* возрастают, однако в растворе наблюдается обратный порядок. Ион *Li+* имеет более сильное электрическое поле, так как его удельный заряд (отношение величины заряда частицы к ее массе) больше, чем других щелочных ионов, поэтому в растворе он гидратируется сильнее. Сильно гидратированный ион *Li+* движется между молекулами воды в электрическом поле гораздо медленнее, чем менее гидратированпый ион Cs+ (например, = 38,6; = 77,2 ом-1 см 2 г-экв-1).



С увеличением заряда ионов скорость перемещения его в элек­трическом поле, а, следовательно, и электропроводность раствора возрастают. Однако самыми большими скоростями обладают ионы *Н+* (точнее ионы гидроксония) и *ОН–*. Только их подвижности выражаются трехзначными числами ( = 349,8 ом-1-см2-экв-1; = 198,3 ом-1-см2-экв-1). Это, по-видимому, объясняется тем, что протон может переносится от молекулы к молекуле воды по так называемому «эстафетному» механизму:

анод (+) | Н3O+ Н2O| катод (–).



В результате такого перескока протон проходит *0,86 А*, что отвечает перемещению катиона гидроксония на *3,1 Ǻ*, или перенос гидроксила в электрическом поле к аноду:

анод (+) | Н2O ОН– | катод (–)

при котором перескок протона вправо имеет следствием перемещение гидроксила влево. При этом гидроксил, принимающий протон, превращается в молекулу воды, а вместо него возникает новый анион, находящийся к аноду ближе, чем тот, который исчезает вследствие присоединения протона. Естественно, что при таком механизме проводимости подвижность ионов водорода и гидроксила значительно больше, чем ионов, которые просто дви­гаются в электрическом поле.

**Лекция 7 Электродные равновесия**

7.1 Классификация электродов в электрохимии: электроды первого рода, второго рода, газовые электроды, редокси-электроды

7.2 Стеклянный электрод, электроды сравнения, электрометрическое измерении pH среды

7.3. Классификация и характеристика электрохимических цепей

**7.1 Классификация электродов в электрохимии: электроды первого рода, второго рода, газовые электроды, редокси-электроды**

Электроды I рода это металлы или неметаллы, погруженные в растворы своих хорошо растворимых солей (обратимы по отношению к катиону или аниону), например:

Сu|CuSO4; Аg|AgNO3; S|Na2S; J2|KJ.

Для определения электродного потенциала составляют гальваническую цепь, где левый электрод – стандартный водородный, правый – например, медный:

(–) Pt, Н2 ( = 1) | Н+ ( = 1) || Сu2+ () | Сu (+).

Определяют электродный потенциал по формуле:

(7.1)

где – активности ионов,

– стандартная ЭДС,

z – число электронов, участвующих в процессе,

F – постоянная Фарадея.

В электродах первого рода восстановленной формой является металл, а окисленной – ион металла.

(7.2)

где *2,303 (RT/F).*

В общем случае для электродов, обратимых относительно катиона:

(7.3)

Для неметаллических электродов, обратимых относительно аниона:

(7.4)

К электродам первого рода также относятся *амальгамные электроды*,например, Hg,Cd|CdSO4 (используемые в элементе Вестона). Восстановленная форма амальгама – раствор металла в ртути, окисленная форма – Cd2+.

Электродная реакция

Cd2+ + 2*e* ↔ Cd,

(7.5)

Электроды первого рода используют, как правило, в качестве *индикаторных электродов*. Индикаторные электроды позволяют определять активность ионов металлов путем измерения их потенциалов.

***Электроды второго рода*** – металлы, покрытые слоем его труднорастворимой соли, погруженные в раствор хорошо растворимой соли с тем же анионом. Как правило, используются, как электроды сравнения. Примером электрода второго рода служит хлорсеребряный электрод:

Ag, AgCl | KCl; или Ag, AgCl | Cl–.

Электродная реакция:

AgCl(тв) + *е–* ↔ Ag+ + Cl–.

Скачок потенциала хлорсеребряного электрода:

. (7.6)

(обратим относительно аниона)

Другим наиболее часто используемым электродом второго рода является *каломельный электрод*, в котором паста из ртути и каломели Hg2CI2 помещена в раствор хлорида калия определенной концентрации.

Hg, Hg2Cl2 | KCl.

Электродный процесс:

Hg2CI2(тв) + 2*е–* ↔ 2Hg (ж) +2Cl–.

Электродный потенциал рассчитывается по формуле:

(7.7)

Электродные потенциалы электродов второго рода относительно водородного электрода определены, легко воспроизводимы и устойчивы. Поэтому они применяются в качестве электродов сравнения, т. к. стандартный водородный электрод неудобен в применении.

***Газовые электроды*** – водородный, кислородный. Металлом служит платина, которая является адсорбентом газа и катализатором электродной реакции.

Электродные потенциалы газовых электродов зависят от активности потенциалопределяющих ионов в растворе и давления газа.

Pt, H2 ( = 1) | H2SO4 (= 1моль/л).

В качестве нормального (стандартного) водородного электрода (для которого электродный потенциал считается равным нулю) принимается водородный электрод, работающий при активности ионов водорода в растворе = 1 моль/л и при давлении водорода в газовой фазе, равном 1 атм, причем водородный электрод и сочетаемый с ним другой электрод находятся при одинаковой температуре. Водородный электрод является основным электродом сравнения.

В водородном электроде протекает реакция:

Н2 ↔ 2Н+ + 2*е.*

Если P ≠ 1, ≠ 1, водородный электрод не является стандартным, потенциал его не равен нулю и рассчитывается по формуле:

(7.8)

если = 1 атм,

(7.9)

Следовательно, электродный потенциал такого электрода зависит от концентрации ионов водорода в растворе, от давления водорода в газовой фазе и от температуры. При постоянном давлении = 1 атм

(7.10)

Кислородный электрод Pt, O2 | OH–.

Электродная реакция:

O2 +2H2O+4*e* ↔ 4OH–,

(7.11)

при = 1 атм и t = 25 ºС.

**Окислительно-восстановительные или редокси-электроды.**

Это инертные электроды, помещенные в окислительно-восстановительную среду.

Pt | Fe2+, Fe3+; Pt | Sn2+, Sn4+; Pt | H+, HAsO42- H3AsO3.

Материал электродов платина, золото, Na – силикатные стекла с оксидами железа, графит. Электроды выполняют роль проводника электрического тока, окислительно-восстановительный процесс протекает в растворе.

Общий случай уравнения Нернста для расчета электродных потенциалов:

(7.12)

Для электродного процесса Fe3+ +*e ↔* Fe2+ (потенциалопределяющие ионы – Fe3+ и Fe2+) расчет проводится по формуле:

(7.13)

Кроме активностей окисленной и восстановленной форм соединений на величину Red-Ox потенциала систем, содержащих кислород влияет активность ионов Н+, так как восстановление таких систем идет с их участием.

**7.2 Стеклянный электрод, электроды сравнения, электрометрическое измерение pH среды**

К числу наиболее распространенных приложений прямой потенциометрии, основанной на уравнении Нернста, относятся задачи по определению рН раствора. Основным индикаторным электродом при этом является стеклянный электрод с водородной функцией. В качестве электрода сравнения применяется хлорсеребряный электрод.

Главная часть стеклянного электрода – стеклянный шарик из специального сорта стекла с повышенной проводимостью. Внутри шарика содержится 0,1н раствор HCl и хлорсеребряный электрод миниатюрных размеров. Он служит токоотводом и проводит электроны обратимо во внутренний раствор и из него. Электродный процесс связан с ионным обменом и протекает без участия электронов (рис. 7.1).

Электрохимическая схема стеклянного электрода:

Внешний раствор | стеклянная | внутренний раствор HCl | внутренний электрод,

pHx | мембрана | 0,1н р-р, pH1 | Ag, AgCl

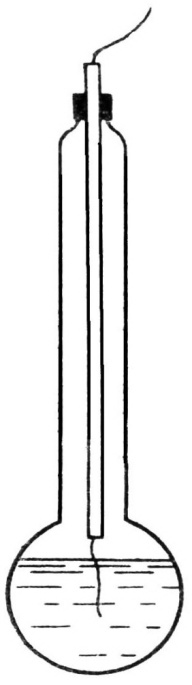


Рис. 7.1 – Схема стеклянного электрода

Двойной электрический слой возникает за счет ионообменного процесса стеклянной мембраны и раствора:

Различное энергетическое состояние ионов H+ и Na+ в растворе и стекле приводит к тому, что ионы H+ так распределяются между ними, что между поверхностями (внешней и внутренней) мембраны возникает разность потенциалов. Так как pH1 = const, то потенциал стеклянного электрода зависит только от pHx внешнего раствора.

, или (7.14)

. (7.15)

Основным электродом сравнения, как говорилось выше, является водородный электрод. Однако водородный электрод обладает рядом недостатков – он очень чувствителен к “ядам”, отравляющим поверхность платины, к изменению давления. Поэтому в качестве электродов сравнения в практике часто используют другие, менее капризные в работе, электроды сравнения, для которых электродный потенциал хорошо воспроизводим и точно измерен. Измерив потенциал, по отношению к такому электроду, легко рассчитать электродный потенциал исследуемого электрода.

Обычно в качестве электродов сравнения используют каломельный и хлорсеребряный электроды. Потенциалы этих электродов определяются активностью ионов хлора (рисунок 7.2).

Таблица 7.1 – Потенциалы каломельного и хлорсеребряного электродов при температуре 25 ºC

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Концентрация KCl, н | Электродный потенциал, В | |
| Каломельный | Хлорсеребряный |
| 0,1 | +0,3358 | +0,290 |
| 1,0 | +0,2810 | +0,238 |
| насыщенный (≈3,5) | +0,2420 | +0,201 |

|  |  |
| --- | --- |
| каломельный эл  а) | хлорсеребряный эл  б) |
| Рис. 7.2 – Схема строения:  а) каломельного электрода;  б) хлорсеребряного электрода | |

Если соединить стеклянный электрод с электродом сравнения (хлорсеребряный, каломельный), то получится гальванический элемент:

(–) Ag, AgCl | KCl || HCl | AgCl, Ag (+),

ЭДС которого линейно зависит от pH раствора:

(7.16)

Прежде чем использовать для измерения pH неизвестного раствора, стеклянный электрод калибруют по буферным растворам с известными значениями pH. Достоинствами стеклянного электрода является быстрое установление потенциала, возможность работы в широком интервале значений pH (от 1 до 11) и то, что он не подвержен действию окислителей, восстановителей и веществ, отравляющих поверхность платины в водородном электроде.

Возникновение мембранной разности потенциалов можно использовать для измерения активности (концентрации) ионов. Гальванические элементы такого типа используются, например, при измерении активности ионов водорода, pH и ЭДС со стеклянным электродом.

**7.3 Классификация и характеристика** **электрохимических цепей**

*Гальваническим элементом* называется любое устройство, дающее возможность получать электрический ток за счет проведения той или иной химической реакции. Наибольшая разность потенциалов данного элемента называется его электродвижущей силой и обозначается сокращенно ЭДС. *Гальванической цепью* называют последовательную совокупность всех скачков потенциала на различных поверхностях раздела, отвечающих данному гальваническому элементу.

Электрохимические или гальванические цепи подразделяются по двум признакам:

1) по характеру суммарного процесса, лежащего в основе действия цепи. Это может быть или химическая реакция, или процесс выравнивания концентраций двух растворов одного и того же электролита. По данному признаку выделяют:

а) химические;

б) концентрационные.

2) по наличию или отсутствию жидкостного соединения между двумя растворами гальванического элемента. Если соединение отсутствует, то это цепь без переноса, при наличии соединения – цепь с переносом.

Обычно принято записывать цепи так, чтобы отрицательный электрод располагался слева, а положительный − справа.

**Простые цепи.**

*Нормальный элемент Вестона (стандартный эталон ЭДС)*. Это пример электрохимической цепи без переноса, содержит один раствор электролита.

Нормальными называются такие гальванические элементы, которые могут служить эталоном для измерения электродвижущих сил. Эти элементы должны отвечать следующим основным требованиям: строгой воспроизводимости, минимальному температурному коэффициенту. Опыт показал, что элемент Вестона лучше, чем другие гальванические элементы отвечает этим условиям. В элементе Вестона электродами являются металлическая ртуть и амальгама кадмия, электролитом – раствор, насыщенный по отношению к сульфатам обоих металлов (рис. 7.3).

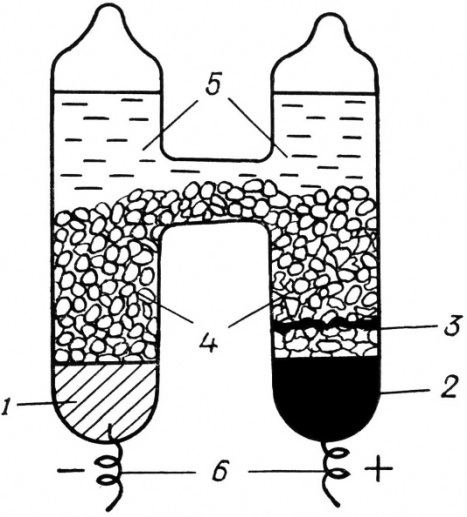


Рис. 7.3 – Стандартный (нормальный) элемент Вестона:

1 – амальгама кадмия; 2 – ртуть; 3 – паста из твердой соли сернокислой закиси ртути; 4 – кристаллы CdSO4 H2O; 5 – насыщенный раствор CdSO4; 6 – платиновые токоподводы

Электрохимическая схемаэлемента Вестона имеет следующий вид:

(–) Hg, Cd | CdSO4 | Hg2SO4, Hg (+).

Насыщенный раствор сульфата кадмия, находится в равновесии с кристаллогидратом CdSO4 H2O. Левый электрод – амальгамный электрод первого рода, правый – электрод второго рода.

Процессы на электродах

(–) Cd – 2*e* → Cd2+ окисление

(+) Hg2SO4 +2*e* → 2Hg +SO42- восстановление

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Cd + Hg2SO4 + H2O → CdSO4 H2O +2Hg

(суммарная токообразующая реакция)

(суммарная токообразующая реакция)

ЭДС элемента Вестона точно измерена и при 20ºC равна 1,0183В. Зависимость ЭДС элемента Вестона от температуры выражается уравнением:

(7.17)

Элемент Вестона обладает ЭДС не меняющейся в течение ряда лет, является международным эталоном ЭДС

Другим примером простой гальванической цепи без переноса является *Элемент Вольта.* Оба металлических электрода помещены в один раствор электролита (H2SO4):

(–) Zn | H2SO4 | Cu (+).

Электродные процессы:

(–) Zn – 2*e* → Zn2+ окисление

(+) 2H+ + 2*e* → H2 восстановление

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Zn + H2SO4 → ZnSO4 +H2↑

(суммарная токообразующая реакция).

**Сложные цепи.**

*Сложные химические цепи* – это цепи с переносом. К ним относится элемент Якоби-Даниэля (рис. 7.4).

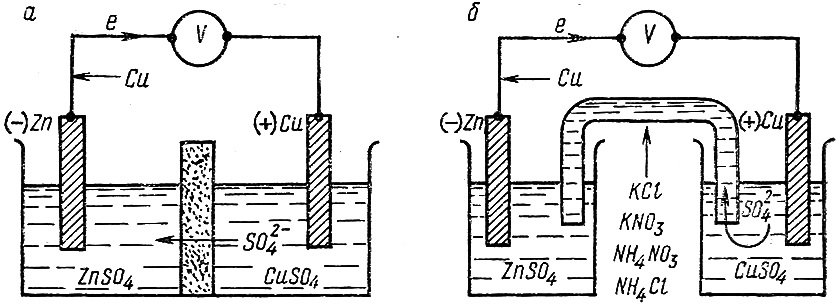


Рис 7.4 Схема медно-цинкового гальванического элемента:

а) с пористой диафрагмой; б) с соляным мостиком.

В основе гальванической цепи Якоби-Даниэля лежит ОВР, проводимая так, что на одном из электродов (отрицательном) происходит окисление (растворение Zn), а на другом (положительном) – восстановление (выделение меди):

Zn + Cu2+ = Zn2+ + Cu или Zn + CuSO4 = ZnSO4  + Cu.



(–)Zn| ZnSO4 || CuSO4|Cu (+)



(–) Zn – 2e → Zn2+  – процесс окисления

(+) Cu2+ + 2e → Cu – процесс восстановления

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Zn+Cu2+→Zn2++Cu – суммарная токообразующая реакция

Разновидностью сложных химических цепей являются окислительно-восстановительные или редокси-цепи. Значение ЭДС Red-Ox цепи служит мерой глубины протекания окислительно-восстановительного процесса. В качестве примера можно привести цепь, имеющую геохимическое значение:

(–) Pt | H2SO3, S2O3–, H+ || Fe3+, Fe2+| Pt (+).

**Концентрационные цепи.**

Известны гальванические элементы, в которых электрическая энергия образуется не за счет окислительно-восстановительной реакции, а за счет различной концентрации (активности) веществ электродов или растворов, в которые опущены электроды из одного и того же металла. Такие гальванические элементы называются концентрационными. В качестве примера можно назвать цепь, составленную из двух цинковых электродов, погруженных в раствор сульфата цинка различной концентрации (активности).

ЭДС концентрационной цепи возникает вследствие различной активности ионов растворов электролитов. Это электрохимические цепи с переносом. Электрохимические процессы, протекающие при его работе, сопровождаются переносом ионов от более концентрированного к более разбавленному раствору.

В процессе работы гальванической цепи активность *a2*постоянно уменьшается, активность *a1*увеличивается. Концентрационная цепь работает до тех пор, пока сравняются активности у анода и катода.

Схема концентрационной цепи имеет вид:

(–) Zn | ZnSO4 (a1) || ZnSO4 (a2) | Zn (+),

причем активность ионов **a1 < a2**.

Электродные процессы:

(–) Zn – 2*e* → Zn2+;

(+) Zn2++2*e* → Zn.

ЭДС концентрационной цепи определяется через разность электродных потенциалов по уравнению:

(7.18)

В природе между различными участками рудного тела возникает разность потенциалов (типичные природные проводники – самородные металлы Cu, Ag, Au, Pt; сульфиды, оксиды – эти минералы относятся к полупроводникам). Это приводит к возникновению локальных гальванических элементов, работа которых сопровождается растворением определенных компонентов рудного тела и осаждением других.

**Лекция 8. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ**

8.1 Поверхностно активные (ПАВ) и инактивные вещества, уравнение Гиббса, анализ, применение

8.2 Правило Траубе-Дюкло

8.3 Уравнение Шишковского, применение

**8.1 Поверхностно активные (ПАВ) и инактивные вещества, уравнение Гиббса, анализ, применение**

*Адсорбция* – *процесс самопроизвольный, сопровождающийся уменьшением свободной поверхностной энергии за счет уменьшения поверхностного натяжения.* Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом,* а поглощаемое вещество – *адсорбтивом.* Обозначается греческой буквой **Г**. Размерность адсорбции Г – моль/см2, моль/г.

Один из простейших случаев адсорбции – это адсорбция на границе раздела жидкость – газ. *Растворенные вещества* по их влиянию на величину поверхностного натяжения можно разделить на *поверхностно-инактивные* и *поверхностно-активные* (ПАВ). Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются *поверхностно-инактивными.* В гетерогенной системе водный раствор – воздух поверхностно-инактивными являются все неорганические электролиты: кислоты, щелочи, соли. Вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются *поверхностно-активными.* Их влияние на поверхностное натяжение воды может быть очень значительно (рис. 8.1).

ПАВ являются органические соединения, молекулы которых одновременно содержат полярную группу ( –ОН, –СООН, –NH2…) и неполярную углеводородную цепь. Поэтому такие молекулы называются *дифильными,* т. е., обладающими двойным сродством одновременно и с полярной, и неполярной фазой. Примером ПАВ в водных растворах могут служить многие органические соединения: жирные кислоты с достаточно длинным углеводородным радикалом, соли этих кислот, сульфокислоты и их соли, аминокислоты,

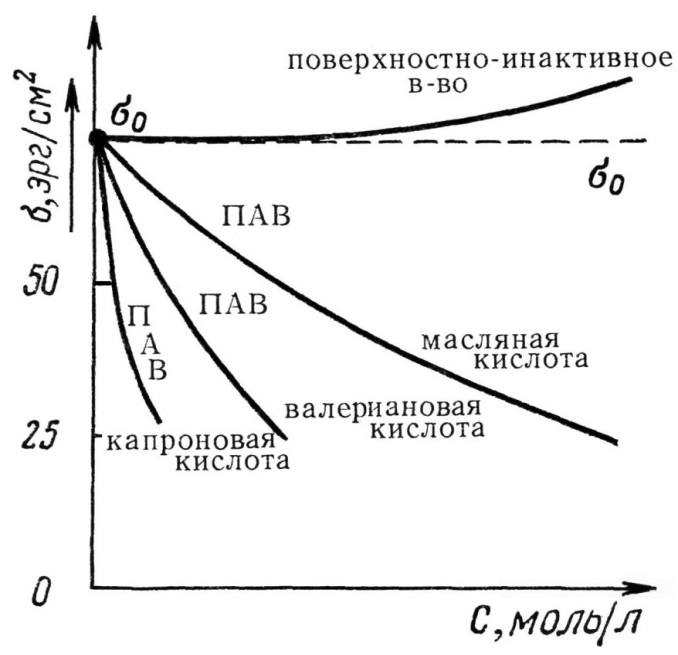


Рис. 8.1 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водных растворов *σ = f(С)*.

высокомолекулярные спирты, амины. Дифильные молекулы, попадая в воду, стремятся выйти на поверхность раздела фаз, ориентируясь полярными группами в воду, неполярные углеводородные радикалы выталкиваются в воздух, так как сродство их с газообразной фазой больше, чем с водой (рис. 8.2). Интенсивность межмолекулярных сил в газе невелика, и поэтому газ или пар условно можно считать неполярной фазой.

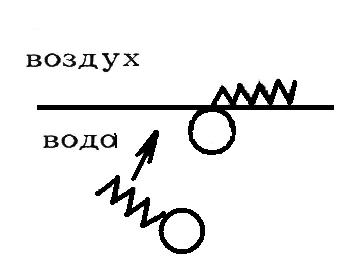


Рис. 8.2 – Выход молекулы дифильного вещества на поверхность раздела фаз

Концентрируясь на поверхности раздела фаз ПАВ уменьшают σрастворов, т. к. Например, = 72,75 эрг/см2, =24,6эрг/см2. Таким образом, самопроизвольное понижение поверхностного натяжения водных растворов ПАВ – следствие их концентрирования на поверхности раздела фаз, то есть адсорбция.

Адсорбционное уравнение Гиббса было предложено Гиббсом в 1878 г. и имеет следующий вид:

(моль/см2), (8.1)

где С – концентрация ПАВ (моль/л),

R – универсальная газовая постоянная; 8,32∙107 эрг/моль∙К,

T – абсолютная температура, К,

– поверхностная активность вещества (названа по предложению Ребиндера).

Для растворов ПАВ производная < 0, G > 0, Г > 0 (положительная адсорбция). Для растворов поверхностно-инактивированных веществ >0, G < 0, Г < 0 (отрицательная адсорбция).

Зависимость адсорбции от концентрации ПАВ представлена на рисунке 8.3.

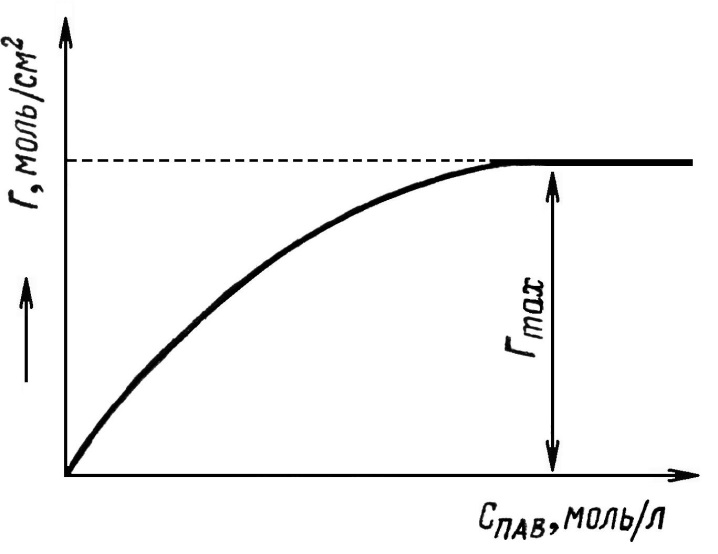


Рис. 8.3 – Изотерма адсорбции Гиббса Г = *f* (Спав)

Практически для построения изотермы адсорбции изучают зависимость *σ = f (с)* и строят изотерму поверхностного натяжения (рис. 8.4).

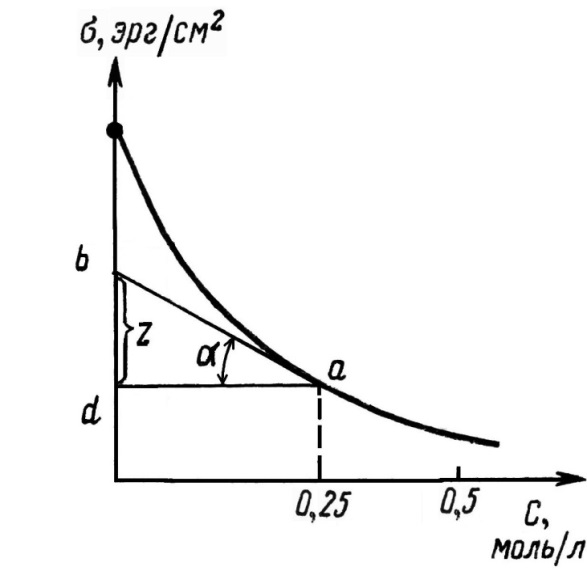


Рис. 8.4 – Изотерма поверхностного натяжения: *σ = f (Спав)*

Из рисунка 8.4 видно, что:

(8.2)

Уравнение Гиббса связывает изотермы поверхностного натяжения *σ = f (с)* и адсорбции *Г = f (с)*:

(8.3)

Графический метод построения изотермы адсорбции Гиббса по изотерме поверхностного натяжения дан в лабораторной работе.

При малых концентрациях *ПАВ* в растворе *dC ≈ ΔC ≈ C* и уравнение Гиббса имеет вид:

(8.4)

где *∆σ = σ0 − σ* – поверхностное или двумерное давление.

После определения величины предельной адсорбции Г∞ графическим способам можно рассчитать площадь, приходящуюся на 1 молекулу *ПАВ* в поверхностном слое S0 и толщину адсорбционного слоя *l*∞ по формулам:

(8.5)

(8.6)

где *N0* – число Авогадро;

*М*– молярная масса ПАВ;

*ρ* – плотность ПАВ.

**8.2 Правило Траубе-Дюкло**

Как уже отмечалось, поверхностно-активные молекулы, способные адсорбироваться на поверхности раздела раствор-газ, должны быть дифильными, т. е. иметь полярную и неполярную части.

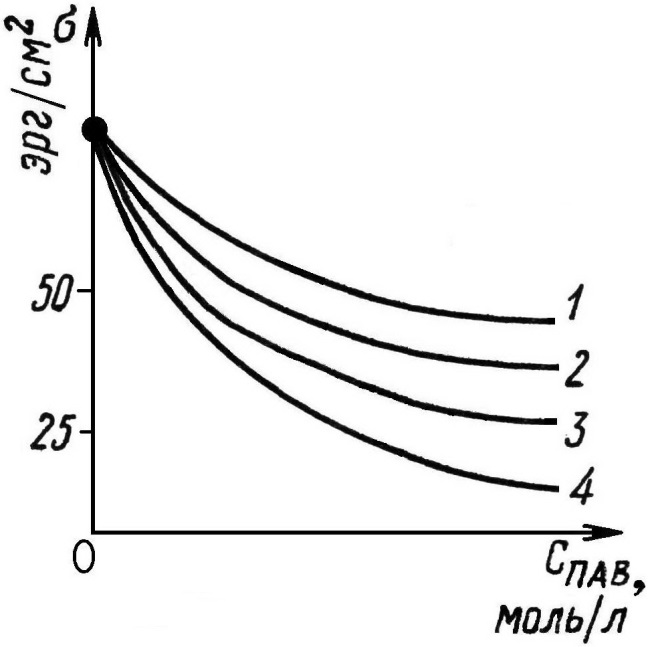


Рис. 8.5 – Правило Траубе**-**Дюкло:

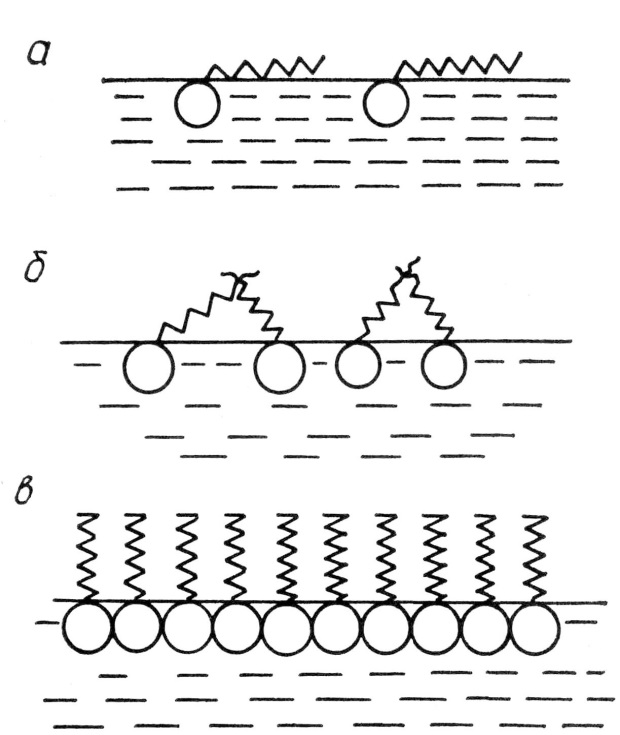
1 − уксусная кислота, 2 − пропионовая кислота, 3 − масляная кислота, 4 − валериановая кислота

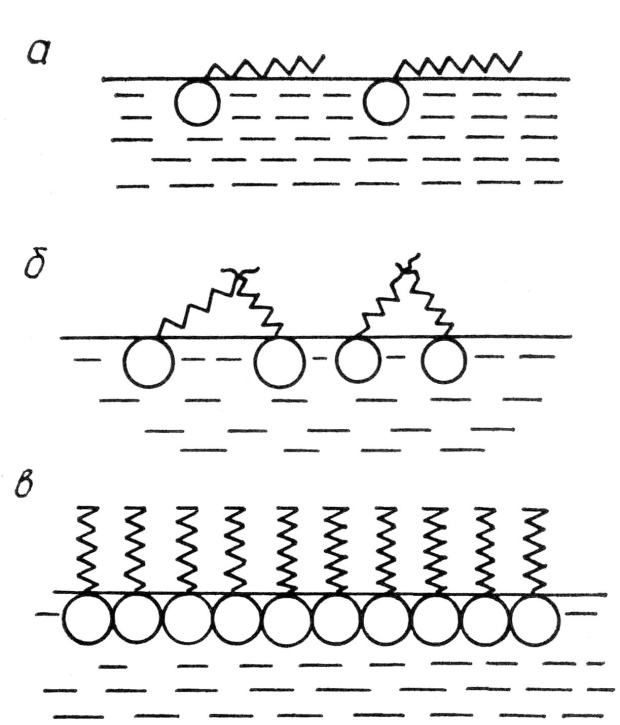
Э. Дюкло, а затем И. Траубе, изучая поверхностное натяжение водных растворов гомологического ряда предельных жирных кислот, установили, что поверхностная активность () этих веществ на границе раствор-воздух тем больше, чем больше длина углеводородного радикала, причем в среднем она увеличивается в 3–3,5 раза на каждую группу ***–СН2–*.** Эта важная закономерность получила название *правила Траубе-Дюкло*: **в гомологическом ряду нормальных жирных одноосновных кислот поверхностная активность их () по отношению к воде резко возрастает в 3–3,5 раза на каждую группу *–СН2–* при равной молярной концентрации.**

Другая формулировка правила Траубе**-**Дюкло: «Когда длина цепи жирной кислоты возрастает в арифметической прогрессии, поверхностная активность увеличивается в геометрической прогрессии». Правило Траубе**-**Дюкло хорошо иллюстрируется рисунком 8.5.

Как видно из рисунка 8.5, чем выше стоит вещество в гомологическом ряду, тем сильнее оно понижает поверхностное натяжение воды при данной концентрации.

Причина зависимости, установленной правилом Траубе**-**Дюкло, заключается в том, что с увеличением длины радикала уменьшается растворимость жирной кислоты и увеличивается стремление ее молекул перейти из объема в поверхностный слой. Установлено, что правило Траубе**-**Дюкло соблюдается не только для жирных кислот, но и для других гомологических рядов – спиртов, аминов и т. д.





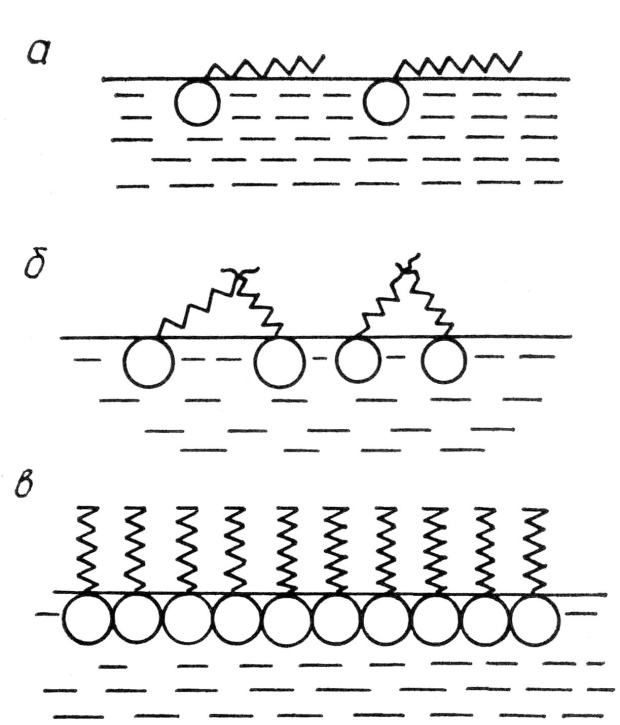


Рисунок 8.6 – Расположение адсорбированных молекул на границе раздела фаз:

а – при малых концентрациях; б – при средних концентрациях;

в – в насыщенном слое при максимально возможной адсорбции («частокол Ленгмюра»)

Правило Траубе**-**Дюкло справедливо:

– только при малых концентрациях, когда значение – максимально;

– для температур, близких к комнатной. При более высоких температурах множитель 3–3,5 уменьшается и стремится к единице. Увеличение температуры способствует десорбции молекул и поэтому поверхностная активность их уменьшается (различие между поверхностной активностью гомологов сглаживается);

– только для водных растворов ПАВ.

Американский физико-химик Ленгмюр установил, что правило Траубе справедливо лишь для малых концентраций ПАВ в растворе при свободном расположении адсорбированных молекул на поверхности (рис. 8.6).

**8.3 Уравнение Шишковского, применение**

В 1909 г. Б.А. Шишковский (Киев) опытным путем вывел зависимость поверхностного натяжения от концентрации жирных кислот в водных растворах:

(8.7)

где σ0 – поверхностное натяжение воды,

*σ* – поверхностное натяжение растворов кислот,

с – концентрация, моль /л,

а и b – эмпирические константы.

Уравнение Шишковского положено Лангмюром в основу его обобщающих работ по адсорбции дифильных молекул на границе раздела вода–воздух. Константа aв уравнении характеризует поверхностную активность данного вещества, и для разбавленных растворов двух соседних членов гомологического ряда (например, пропионовой С3Н6О2 и масляной С4Н8О2 кислот) отношение:

(8.8)

что находится в соответствии с правилом Траубе-Дюкло. Константа *b* для членов одного гомологического ряда имеет одно и то же значение:

(8.9)

где – максимально возможная адсорбция ПАВ, моль/см .

Общей для всех жирных кислот является полярная группа –СООН, поэтому естественно предположить, что определяется именно размерами полярной группы и что адсорбционный слой мономолекулярен. Отсюда можно вычислить и площадь, приходящуюся на одну полярную группу в адсорбционном слое:

. (8.10)

при S = 1 см2:

(8.11)

где *NА –* число Авогадро.

Значение *S0* для жирных кислот составляет около 20Å2.

Таким образом, уравнение Шишковского может быть использовано для проверки возможности применения правила Траубе-Дюкло к отдельным представителям гомологичеких рядов органических веществ.

**Лекция 9. Адсорбция из растворов на твёрдых поверхностях**

9.1 Адсорбция на твёрдых поверхностях, физическая и химическая адсорбция, их особенности

9.2 Теория молекулярной адсорбции, уравнение Ленгмюра, анализ, применение

9.3 Уравнение Фрейндлиха, графическое определение констант адсорбции

**9.1 Адсорбция на твердых поверхностях**, **физическая и химическая адсорбция, их особенности**

Адсорбция на твердой поверхности во многом аналогична адсорбции на поверхности жидкости. Однако есть и своя специфика.При адсорбции на поверхности жидкости адсорбированное вещество обычно извлекается из самой жидкой фазы. Адсорбция компонента на твердой поверхности чаще происходит из внешней среды – жидкой или газообразной. При этом ПАВ понижает поверхностное натяжение твердого тела.

Согласно современным представлениям на твердой поверхности адсорбента находятся активные центры (различные микровыступы, впадины, трещины, ребра, углы кристаллов, др. дефекты). О наличии активных центров свидетельствуют факты уменьшения теплоты адсорбции, отравления катализаторов, другие факты.

Адсорбция газа на твердой поверхности является простейшим случаем адсорбционного процесса, так как система состоит всего из двух компонентов. Опыт показывает, что при прочих равных условиях для твердого адсорбента и адсорбируемого газа количество адсорбируемого вещества будет возрастать по мере увеличения адсорбирующей поверхности. Следовательно, чтобы достигнуть большего адсорбционного эффекта, необходимо иметь как можно большую поверхность поглотителя. Способность адсорбента к поглощению газов определяется не только его пористостью, но физическим состоянием; например, адсорбенты в аморфной форме лучше адсорбируют газы, чем в кристаллической.

Как показали исследования, время пребывания молекул газа на поверхности твердого адсорбента очень мало: они удерживаются на адсорбенте всего сотые и тысячные доли секунды и, десорбируясь, замещаются на новые частицы. В конечном итоге устанавливается динамическое равновесие между свободными и десорбированными молекулами. Скорость достижения сорбционного равновесия для разных газов неодинакова: при адсорбции *СО2* на угле равновесие наступает через 20 сек, при адсорбции *О2* – через 2,5 часа, при адсорбции *N2* – через 20 часов и т. д. Скорость адсорбции имеет важное значение для практического использования различных адсорбентов.

Для объяснения явлений адсорбции существуют различные теории. Различают физическую и химическую адсорбцию веществ на твердой поверхности:

1) Физическая адсорбция обусловлена межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса между молекулами адсорбента и адсорбтива, причем природа адсорбционных сил чисто физическая. Она обратима (процессы адсорбции и десорбции), малоспецифична. Например, адсорбция на угле из газообразной фазы – *Br2*, *Cl2*, *NH3*, *CO2*и др. Физическая адсорбция – экзотермический процесс, для нее характерны низкие теплоты адсорбции, *ΔНа*. Адсорбция велика при любой температуре, так как она мало зависит от температуры и определяется в основном скоростью диффузии молекул адсорбтива к поверхности твердого адсорбента.

2) Химическая адсорбция (хемосорбция), при которой адсорбционные силы имеют химическую (валентную) природу. Для хемосорбции теплота адсорбции значительно выше, величина ΔНа имеет порядок теплот химических реакций (*ΔНа ≈* − 200 ккал/моль). При хемосорбции адсорбтив прочно связан с адсорбентом. Предполагают, что она сопровождается образованием новых поверхностных химических соединений, причем хемосорбция необратима. При повышении температуры скорость хемосорбции резко возрастает, как в случае обычной химической реакции.

Экспериментально установлено, что на одном и том же адсорбенте при равных условиях лучше адсорбируются газы, которые легче сжижаются, т. е. температура кипения которых выше. Установлено, что на активированном угле из смеси «воздух +хлор Cl2*»*преимущественно адсорбируется последний. На различии в адсорбционной способности газов основан принцип работы противогаза (Зелинский). Например, в широко используемом противогазе при химической защите, проходящей через коробку воздух, должен очень быстро очищаться от примесей отравляющих веществ. Это возможно лишь при высоких скоростях адсорбционных процессов.

Активированный уголь в противогазе играет роль не только адсорбента целого ряда отравляющих веществ, но и катализатора реакции разложения многих из них. В качестве примера можно указать на каталитический гидролиз фосгена

СОСl2 + Н2О → 2НСl + СО2

или хлорпикрина

ССl3NO2 + 2H2O → СО2 + 3 НСl + HNO2.

Как указывалось выше, характер адсорбции зависит не только от природы поглотителя, но и от природы поглощаемого газа.

О величине адсорбции в системе «твердое вещество – жидкость» часто судят по количеству адсорбтива, приходящегося на единицу массы адсорбента (так как поверхность твердых адсорбентов не всегда известна). Величина адсорбции зависит от *С, р, Т,* от природы адсорбента и адсорбтива и рассчитывается по формуле:

(моль/л), (9.1)

где С0 и С – начальная и равновесная концентрации адсорбтива,

V – объем раствора, из которого происходит адсорбция,

m – масса адсорбента, г.

Различия в адсорбционной способности газов использовано Н.Д. Зелинским при создании противогаза. Этим же обусловлена адсорбция на твердой поверхности из воздуха водяных паров, что создает благоприятные условия для развития коррозионных процессов.

**9.2 Теория молекулярной адсорбции, уравнение Ленгмюра, анализ, применение**

Существует несколько теорий физической адсорбции. Одной из важнейших является теория мономолекулярной адсорбции И. Ленгмюра (1915). Она основана на следующих основных допущениях:

– на поверхности твердого адсорбента существуют относительно равномерно распределенные активные центры. Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а лишь на активных центрах (углубления, выступы, дефекты поверхности);

– адсорбционные силы облают малым радиусом, поэтому каждый активный центр адсорбирует лишь одну молекулу адсорбтива, и на адсорбенте образуется мономолекулярный слой адсорбтива;

– первый слой адсорбированных молекул полностью экранирует поверхность адсорбента;

– в системе твердое–газ существует динамическое равновесие адсорбция ↔ десорбция. Адсорбированные молекулы газа не сидят прочно на поверхности твердого адсорбента, они непрерывно обмениваются с молекулами в газовой фазе;

– взаимодействие между адсорбированными молекулами вещества отсутствует.

На основе этих допущений было предложено уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра:

(9.2)

где p – давление газа,

= – константа адсорбционного равновесия,

– константа адсорбции при данной температуре,

– константа десорбции при данной температуре.

Величина имеющая размерность давления, равна давлению, при котором .

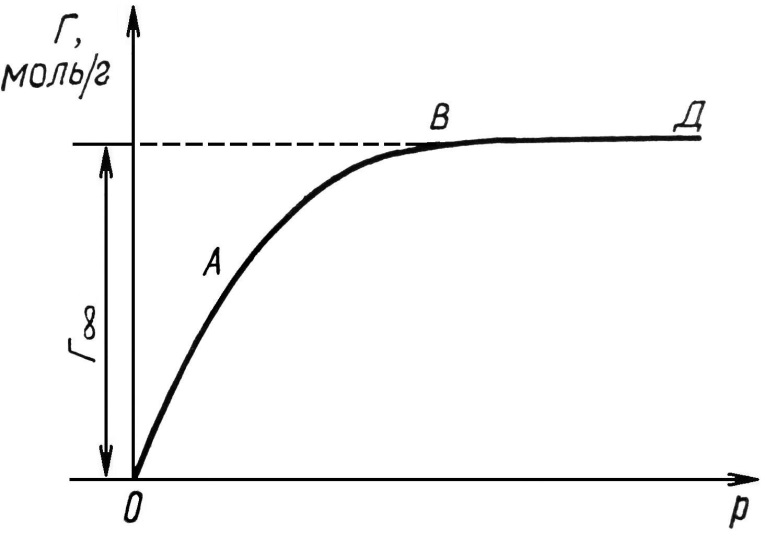


Рис. 9.1 – Изотерма адсорбции Ленгмюра

Из рисунка 9.1 видно, что

– если р мало или р → 0, Г = ∙ (участок изотермы *А*);

– если р велико Г = Г∞ (прямолинейный участок изотермы, параллельный оси абсцисс).

Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра может быть представлена так:

(9.3)

где *К1* – адсорбция при определенных условиях,

*К2 = Г∞ (Гmax)* – предельная или максимальная адсорбция.

Преобразование последнего уравнения позволяет определить константы К1 и К2 и оценить их физический смысл.

(9.4)

Уравнение изотермы адсорбции, полученное Ленгмюром для газов, оказалось более общим и справедливым для адсорбции на границе раствор – твердое тело, жидкость (1) – жидкость (2).

**Полимолекулярная адсорбция газов на твердой поверхности.**

Часто процесс адсорбции не заканчивается образованием лишь одного слоя молекул адсорбата на поверхности адсорбента − происходит образование второго адсорбционного слоя, третьего и т. д. Такой процесс называют полимолекулярной адсорбцией. С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер создали теорию полимолекулярной адсорбции (*теорию БЭТ*). Авторы теории на основе уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра получили приближенное уравнение полимолекулярной адсорбции, которое широко применяется для определения удельной поверхности адсорбентов и их теплоты адсорбции:

S уд = S0 NA ⋅Г∞, (9.5)

где S0– площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата.

**9.3 Уравнение Фрейндлиха, графическое определение констант адсорбции**

Адсорбция газов и жидкостей на поверхности твердого тела описывается также уравнением Фрейндлиха, которое имеет следующий вид:

(9.5)

где р – равновесное давление,

с – равновесная концентрация,

β и – константы.

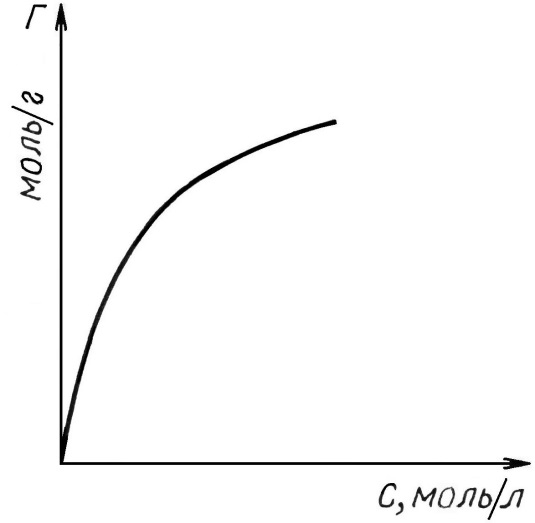


Рис. 9.2 Изотерма адсорбции Фрейндлиха

На изотерме Фрейндлиха (рис. 9.2) нет зоны насыщения. Уравнение применимо только для малых и средних концентраций, в области высоких концентраций и давлений ононе применимо.

Для адсорбции из растворов уравнение Фрейндлиха как правило имеет такой вид:

(9.6)

где С – равновесная концентрация, моль/л.

В последнем уравнении константа *β* обычно колеблется в широких пределах. Физический смысл константы становится ясен, когда примем С = 1 моль/л. Тогда константа *β* представляет величину адсорбции при равновесной концентрации адсорбтива, равной 1моль/л. Показатель *1/n* – правильная дробь, характеризует степень приближения изотермы к прямой. С повышением температуры величина коэффициента β должна падать, а *1/n* – возрастать.

Константы уравнения Фрейндлиха легко находятся графическим способом после его логарифмирования:

(9.7)

На графике, представленном на рисунок 9.3, построенном в координатах *lgГ = f(lgC)*, отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен *lgβ*, а тангенс угла наклона *α* прямой к оси абсцисс равен *1/n*.

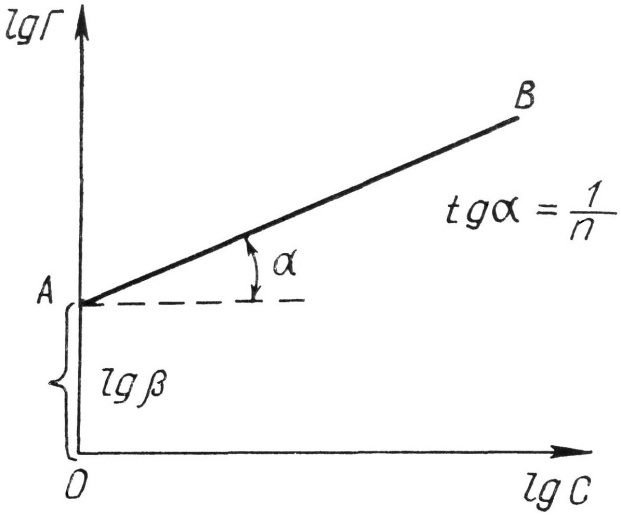


Рис. 9.3 – Логарифмическая форма изотермы адсорбции Фрейндлиха

Уравнение Фрейндлиха является эмпирическим уравнением. Кроме того это уравнение, представляющее собой уравнение параболы, не может дать прямолинейного нарастания адсорбции от равновесной концентрации, а также предельного значения адсорбции, не зависящего от концентрации. Очевидно, что прямолинейный участок (с малыми *с* и *р*) может быть получен с помощью уравнения Фрейндлиха если *1/n* принять равным 1. Точно также прямолинейный участок, отвечающий высоким давлениям или концентрациям, может быть получен, если принять *1/n = 0*. Таким образом, коэффициент *1/n* по существу должен являться сам функцией *р* или *с*. Поскольку коэффициент *1/n* принимается как const, считают, что он изменяется в пределах 0,2–1 для адсорбции из газовой среды и 0,1–0,5 для адсорбции из растворов.

Опытные данные показывают, что в области малых и средних концентраций и давлений уравнение Фрейндлиха иногда применять удобнее, чем уравнение Ленгмюра. Поэтому его часто используют для практических целей.

# 2 Практический раздел

2.1 Перечень лабораторных работ

# Тема № 1. Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена.

# Тема № 2. Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей.

# Тема № 3. Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста.

# Тема № 4. Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии с использованием лабораторного комплекса.

# Тема № 5. Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом.

# Тема № 6. Определение среднего коэффициента активности электролита методом потенциометрии.

# Тема № 7. Определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов методом титрования.

# Тема № 8. Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ».

# Тема № 9. Изучение процессов сорбции ионов металлов на ионообменных смолах.

**Лабораторная работа № 1.** **Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена**

# 1. Термохимия

**2. Второй закон термодинамики и его приложения**

**1. Термохимия**

Изучением теплот химических реакций занимается *термохимия* – один из важнейших разделов химической термодинамики.

Закон Гесса, по которому чаще всего проводят расчет тепловых эффектов процессов, является следствием первого закона термодинамики в применении к химическим процессам.

Из закона Гесса вытекает несколько следствий.

Согласно **первому** следствию из закона Гесса: *тепловой эффект любой химической реакции равен разности между суммами теплот образования конечных и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.*

В общем случае для любой химической реакции при р = const (изобарный процесс):

,

где n ‒ число молей вещества, участвующего в процессе.

Согласно **второму** следствию из закона Гесса: *тепловой эффект* любой химической реакции равен разности между суммами теплот сгорания исходных веществ и конечных продуктов, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

***Пример 1.***

Определить тепловой эффект º реакции

CH2(OH) – CH2(OH)(ж)= СH3-CHO (г.) +H2O(ж)

при Т= 298 К и Р = 1,013∙105 Па.

**Решение:**

В данном случае удобно рассчитать тепловой эффект реакции по тепловым эффектам сгорания. В справочнике находим тепловые эффекты сгорания всех реагирующих веществ до высших оксидов:

CH2(OH) – CH2(OH)(ж)+O2 = 2CO2 + 3H2O + Hº1

CH3CHO(г.) +O2 = 2CO2 + 2H2O + Hº2

Hº1=-1192,9∙106 Дж/моль, Hº2=1192,4∙106 Дж/моль.

Тепловой эффект сгорания воды º3 = 0. По второму следствию закона Гесса:

Hºреакции = Hº1 − Hº2 − Hº3= (−1192,9 + 1192,4 – 0)∙10 6 =

= − 0,5∙106 Дж/моль.

**Ответ:** − 0,5∙106 Дж/моль.

Для химической термодинамики наиболее интересны химические реакции, протекающие с участием газообразных веществ. В этом случае:

(уравнение состояния идеального газа), тогда

,

где *∆n* – изменение числа молей газообразных веществ в процессе реакции,

Т – температура, К,

– универсальная газовая постоянная.

***Пример 2.***

Определить тепловой эффект реакции

Al2O3(корунд) + 3SO3=Al2(SO4)3(кр.)+Hºx

если она протекает в автоклаве при постоянном объеме и T=298К.

**Решение.**

По известному тепловому эффекту реакции при постоянном давлении, используя уравнение определяем :

Значение R = 0,0083143 Дж/Кмоль, =, т.к. конечный продукт Al2(SO4)3 твердый и для продуктов = из исходных веществ Al2O3 тв., SO3 – газ, а рассчитывается только по газообразным веществам.

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении рассчитывается по первому следствию закона Гесса, используя данные справочника:

Hº298, реакции = Hº298(Al2(SO4)3(кр.)) Hº298(Al2O4)3(кр.)) 3Hº298(SO3)

= – 573,4 Кдж/моль.

Тогда тепловой эффект реакции при постоянном объеме будет:

= –573,4 – (–3)0,0083143298 = -573,4 +7,43 = –566,0 Кдж/моль.

**Ответ:** –566,0 Кдж/моль.

Для количественной оценки теплоты, которую получает тело при нагревании, используется понятие теплоемкости.

***Мольная (молярная) теплоемкость* – это количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на один градус.**

Значения *ΔCp* для определенного интервала температур табулированы и рассчитываются по закону Гесса.

Изменение теплового эффекта с температурой равно разности теплоемкостей веществ участников реакции. Эти соотношения представляют уравнение Кирхгофа (1858 ) в дифференциальной форме:

Грубое приближение решения уравнения Кирхгофа имеет место в случае когда *ΔCp = 0*, в этом случае тепловой эффект реакций от температуры не зависит.

Если ΔCp = const , то

***Пример 3.***

Определить тепловой эффект реакции при 500 К и давлении 1,013- 105 Па.

СН3ОН(г)+O2 = СО2 + 2Н2О(г)

**Решение:**

Расчет будем вести по приближению решения уравнения Кирхгофа:

Для решения этого уравнения необходимо знать тепловой эффект реакции при какой-либо температуре. Удобно воспользоваться тепловым эффектом, вычисленным по закону Гесса для T1 = 298К. Тепловые эффекты образования исходных веществ и продуктов реакции берем для веществ, находящихся в газообразном состоянии по справочнику:

Hº298, реакции = Hº298(СO2) Hº298(Н2O) Hº298(O2) Hº298(СН3ОН)= (393,51) +2241,84)0,0 (201,20)=676,00 Кдж/моль.

=(СO2) (Н2O) (O2) (СН3ОН)

(37,134+233,5643,9 (29,36))·103=16,31103 Кдж/моль • град.

Hº500, реакции = (676,00) +16,31∙(500-298)= 672,7 Кдж/моль.

**Ответ:** 672,7 Кдж/моль.

**2. Понятие об энтропии**

Величина изменения энтропии используется для выяснения возможности самопроизвольного протекания процесса (в изолированных системах), а также для расчета химических равновесий.

Рассмотрим изменение энтропии в некоторых часто встречающихся случаях:

1.*Энтропия фазового перехода (плавление, испарение и др.)*

Поскольку Т=const, то

2.*Энтропия сжатия-расширения n молей идеального газа (Т=const)*

***Пример 4.***

При охлаждении 12,0 дм3 кислорода повысилась давление от 105 до 6∙106 кПа. Рассчитайте изменение энтропии процесса, считая кислород идеальным газом.

**Решение:**

= 2,303∙0,54∙8,314= -18,40 Дж/моль∙К

**Ответ:** -18,40 Дж/моль∙К.

3.*Энтропия изобарного процесса*

При р=const , если в данном температурном интервале Ср = const, то

***Пример 5.***

Определите изменение энтропии при нагревании 30 г ледяной уксусной кислоты от 20 °С до 60 °С, Ср=2,194 Дж/моль∙К.

**Решение:**

=2,303∙0,5∙2,194∙=0,139 Дж/моль∙К

**Ответ:** 0,139 Дж/моль∙К.

4.*Энтропия изохорного процесса*

При V=const

5. Если в системе, *состоящей из идеального газа изменяется одновременно несколько параметров*, то

***Пример 6.***

Вычислите изменение энтропии при охлаждении 12 г кислорода от 290 до 233 К и одновременном повышении давления от 1,01∙105 до 60,6∙105 Па, если Ср = 32,9 Дж/моль∙К.

**Решение:**

2,303∙0,375∙32,9– 2,3030,3758,314 = -2,89 Дж/моль∙К

**Ответ:** -2,89 Дж/моль∙К.

6.*Энтропия смешения идеальных газов*

Пусть смешивание идет при p= const и Т= const,

V1–объем одного газа,

V2–объем другого газа.

Энтропия каждого из газов меняется так:

Полное изменение энтропии:

***Пример 7.***

Рассчитайте энтропию смешения 1,5 моль аргона с 2,6 моль азота при р=const и Т=const. Аргон занимает объем 3 л, азот – 5 л.

**Решение:**

= 2,303∙1,5∙8,314 + 2,303∙2,6∙8,314 = 22,39 Дж/моль

**Ответ:** 22,39 Дж/моль.

7. *Изменение энтропии в результате проведения химических реакций* можно рассчитать, зная абсолютные значения энтропии всех участвующих в реакции веществ по следствию закона Гесса

**Цель:** определить тепловой эффект реакции нейтрализации щелочи кислотой

**Задачи работы**

1. Определить постоянную калориметра

2. Определить количество тепла, выделившегося при нейтрализации кислоты щелочью с неизвестной концентрацией

3. Определить теплоту разведения щелочи

**Приборы и реактивы**

1. Учебно – лабораторный комплекс «Общая химия» в комплектации: центральный контроллер; модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (100 мл), изотермической оболочкой, крышкой, термодатчиком и мешалкой

2. Лабораторная посуда (мерный цилиндр объёмом 100 мл, пипетка объёмом 5 мл)

3. Стандартный раствор 0,1М серной кислоты

4. Раствор гидроксида натрия с известной концентрацией

5. Дистиллированная вода

**Обоснование работы**

При взаимодействии моль-эквивалента сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных водных растворах выделяется почти одинаковое количество теплоты ∆Н = – 55,9 кДж ∕ моль при 298 К. Постоянство теплот нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, их ионов Н+, (точнее из ионов гидроксония – Н3О+) кислоты и ионов ОН– основания образуется молекулы воды:

Н+ + СƖ–+Nа+ = ОН– = СƖ– +Nа+ = Н2О(ж)

В тепловой эффект, наблюдаемый при нейтрализации, помимо теплоты нейтрализации входят теплоты разведения кислоты щелочью и щелочи кислотой.

**Порядок выполнения работы**

***1.Определение постоянной калориметра***

В качестве калориметрической жидкости используется дистиллированная вода. Стаканчик в изотермической оболочке с 80 мл дистиллированной воды устанавливается в калориметр и закрывается крышкой с укреплённым в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставляется специальная пробирка, с предварительно насыпанной измельчённой солью КСI (2 г) с известной теплотой растворения.

Модуль «Термостат» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, а контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ–порта. Контроллер включается в сеть.

При включённом контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры).

Для перемешивания раствора во время титрования включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания.

В ходе работы необходимо постоянно измерять температуру раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» 10 с.

После нажатия кнопки «Измерение» начнётся запись данных в банк. Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Через пять минут после начала записи данных (предварительный период), в калориметр вводится соль с известной теплотой растворения, проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании. Через 5 минут после ввода соли эксперимент заканчивают нажатием кнопки «Стоп».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения температуры исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значение варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (Х) «Время», а для оси ординат (у) – требуемый канал (в нашем случае – «1. Термодатчик»).

Для определения изменения температуры раствора в ходе эксперимента используется средство измерения «линия» и «линейка» на панели инструментов. Строятся две линии, представляющие собой аппроксимационные прямые температуры раствора до ввода соли и после ввода. А затем измеряется изменение температуры в ходе эксперимента (по оси ординат).

Графическим методом определяется изменение температуры при растворении соли и рассчитывается постоянная калориметра. Постоянная калориметра в данном случае равна отклонению величины теплоты растворения теоретической для данного количества соли от экспериментального.

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура — t (время), с. Получающийся график имеет следующий вид:

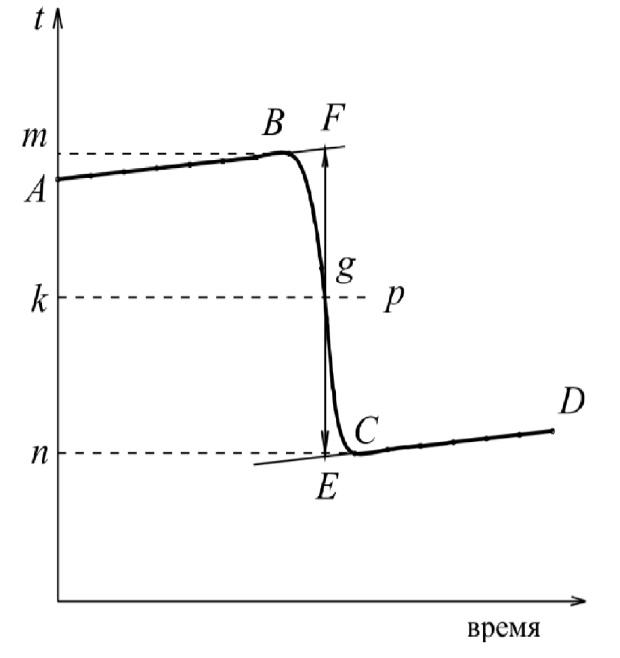


Рис. 1.1 – График для определения действительного изменения температуры

Время, относящееся к участку АВ, называется «начальным периодом», ВС ‒ «главным периодом», CD ‒ «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры AT, проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов АВ и CD. За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода — точку, которая первой ложится на прямую CD. Точки В и С проектируют на ось ординат, находят середину отрезка *mn* и проводят линию *kp*. Через точку *g* проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки АВ и CD до пересечения с вертикалью в точках Е и F. Отрезок EF соответствует изменению температуры AT в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

Крутизна линии ВС зависит от время характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий АВ и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой ABCD можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов. Точность определе­ния изменения температуры за счет теплового процесса является основным фак­тором, определяющим точность конечного результата.

***Пример определения постоянной калориметра***

Определим моляльную концентрацию раствора, образующегося при растворении 5 г КСI*.*

Молярная масса МКСI = 74,5 г/моль. 5 г соли КСI составляет 5/74,5 = 0,0671 моль. В 150 г воды растворилось 0,0671 моль, а в 1 кг растворится 0,447 моль. Следовательно, моляльность полученного раствора *m* = 0,447 моль/кг.

Согласно данным из справочника интегральные теплоты растворения соли *КСI* для моляльности раствора *m* = 0,4 моль/кг составляет 17,50 кДж/моль, а для раствора моляльностью *m* = 0,5 моль/кг составляет 17,43 кДж/моль. Методом линейной интерполяции определяем интегральную теплоту растворения для раствора с моляльностью *m* = 0,447 моль/кг. Изменение при увеличении моляльности на 0,1 моль/кг составит 17,43 – 17,50 = – 0,07 кДж/моль. Тогда изменение на 0,447 – 0,4 = – 0,047 моль/кг равно (– 0,070·0,047/0,1) = – 0,0329 кДж/моль.

Отсюда, интегральная теплота растворения *КСI* при образовании раствора с моляльностью *m* = 0,447 моль/кг равна 17,50 – 0,0329 =17,47 кДж/моль или17,47/74,5 = 234,46 Дж/г.

При растворении 5 г КСI поглотилось *Q* = 234,46·5 = 1172,3 Дж теплоты.

Определим постоянную калориметра с учётом, что теплоёмкость раствора приближённо равна теплоемкости воды Суд = 4,18 Дж/г ∙К, по формуле:

***2 Определение теплоты нейтрализации щелочи***

Для определения теплоты нейтрализации щелочи в качестве калориметрической жидкости используют 0,1 М раствор соляной кислоты.

В стаканчик наливают 80 мл раствора соляной кислоты, устанавливают его в калориметр, и закрывают крышкой с укреплённым в ней датчиком температуры. В специальное устройство наливают пипеткой 4 мл раствор гидроксида натрия и устанавливают его в крышке калориметра.

Модуль «Термостат» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ–порта. Контроллер включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры). Для перемешивания раствора включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания.

В ходе работы необходимо постоянно измерять температуру раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» ‒ 10 с.

После нажатия кнопки «Измерение» начнётся запись данных в банк. Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Через пять минут после начала записи данных (предварительный период), вводится раствор сульфита натрия в калориметр, проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании. Через 5 минут после ввода сульфита натрия заканчивают эксперимент нажатием кнопки «Стоп».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения температуры исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значением варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (х) «Время», а для оси ординат (у) – требуемый канал (в нашем случае – «1. Термодатчик»).

Для определения изменения температуры раствора в ходе эксперимента используется средство измерения «линия» и «линейка» на панели инструментов. Строится две линии, представляющие собой аппроксимационные прямые до ввода щелочи и после его ввода. А затем измеряется изменение температуры в ходе эксперимента (по оси ординат).

Расчет теплового эффекта нейтрализации щелочи проводится по изменению температуры раствора.

***Примечание***

При проведении нейтрализации к большому объёму кислоты прибавляется небольшой объём щелочи, поэтому объём щелочи значительно увеличивается и при расчётах необходимо учитывать теплоту разведения щелочи, вливая раствор щелочи (в таком же объеме, как при нейтрализации) в чистую воду, взятую в таком же объеме, как кислота. Для этого в стаканчик наливают 80 мл дистиллированной воды, устанавливают в калориметр, вставив его предварительно в изотермическую оболочку, закрывают крышкой с укреплённым в ней датчиком температуры. В специальное устройство наливают пипеткой 4 мл щелочи и устанавливают его в крышке калориметра. В течение 5 минут при перемешивании фиксируют температуру «предварительного периода». При вводе щелочи в калориметр проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании.

***Пример расчёта содержания щелочи по тепловому эффекту нейтрализации***

При проведении нейтрализации к большому объёму кислоты прибавляется небольшой объём щелочи, поэтому объём щелочи значительно увеличивается и при расчётах необходимо учитывать теплоту разведения щелочи:

где *Q* – теплота химической реакции,

*Q1* – теплота химической реакции и разведения,

*Q2* – теплота разведения.

Изменение температуры , как для процесса нейтрализация, так и для процесса разведения, определяют графически. Теплоту химической реакции определяют по формуле:

где – масса и теплоёмкость кислоты соответственно,

– масса и теплоёмкость щелочи,

– масса и теплоёмкость воды,

– разность температур при нейтрализации,

– разность температур при разведении,

– постоянная калориметра.

Если принять, что теплоёмкости растворов щелочи и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды (4,18 Дж/г К), то формула расчёта теплоты химической реакции примет вид:

Тогда тепловой эффект нейтрализации щелочи рассчитывается пропорционально количеству выделившейся теплоты:

.

Массы растворов щелочи и кислоты можно определить по их плотности. Для этого необходимо измерить плотность растворов и масса растворов в данном случае рассчитывается по следующей формуле:

= .

Примем теплоёмкость воды равна С = 4,18 Дж/г∙К, масса раствора кислоты = 80 г, = 0,640С, масса щелочи = 4 г, изменение температуры в опыте = 0,070С, а постоянная калориметра К = 36,2 Дж/К, объем добавленной кислоты = 4 мл. Тогда тепловой эффект рассчитывают по формуле:

= (804,18 + 44,18 + 36,2)·(0,07 – 0,64) = – 220,78Дж = – 0,221кДж.

Справочное значение взаимодействия гидроксида натрия с соляной кислотой в кислой среде составляет ΔН = – 55,9 кДж. Рассчитаем количество вещества:

n = – 0,221 ∕ (– 55,9) = 0,0039 моль,

*=* – 0,22 1∕ 0,0039= – 56,7 кДж ∕моль.

*=* .

*=* ||100 = 1,4%.

**Лабораторная работа № 2.** **Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей**

**Цель:** определить теплоту растворения неизвестной соли

**Задачи**

1. Определить изменение температуры при растворении известной соли

2. Определить интегральную теплоту растворения данной соли (по справочнику)

3. Рассчитать постоянную калориметра

4. Определить изменение температуры (*T*) при растворении неизвестной соли

5. Рассчитать интегральную теплоту растворения неизвестной соли

**Приборы и реактивы**

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:

‒ центральный контроллер;

‒ модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см3), термодатчиком и устройством для размещения навески соли в термостате

2. Навеска соли с известной теплотой растворения (2 г) и навеска неизвестной соли (2 г)

**Обоснование**

При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению. Поэтому взаимодействие растворителя с растворяемым веществом при р=const сопровождается изменением энтальпии

 *H* *H*

где *Н* ‒ полная энтальпия образовавшегося раствора;

и  ‒ энтальпии одного моля растворителя и растворяемого вещества в чистом состоянии;

*n1* и *n2* ‒ числа молей растворителя и растворенного вещества в растворе.

Полное изменение энтальпии при растворении *n2* молей вещества в *n1* молях растворителя, отнесенное к одному молю растворенного вещества, называется интегральной теплотой растворения и обозначается *Hm*:

*Hm==*

Интегральная теплота растворения зависит от температуры и концентрации. Например, при растворении одного моль СuСO2•2Н2О в 8 моль воды поглощается 3,35 кДж теплоты, при растворении того же количества кристаллогидрата в 12 молях воды теплота растворения равна нулю, а при растворении в очень большом количестве воды выделяется 17,67 кДж теплоты. Поэтому при указании значения интегральной теплоты растворения должны также указываться температура и концентрация образующегося при растворении раствора.

Для твердых тел интегральная теплота растворения складывается из тепловых эффектов разрушения кристаллической решетки, сольватации и смешения.

В связи с тем, что на разрушение кристаллической решетки теплота затрачивается, а процесс сольватации сопровождается выделением теплоты, знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным, в зависимости от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине. Величина теплоты смешения значительно меньше теплоты разрушения решетки и теплоты сольватации.

Большой интерес представляет первая теплота растворения ‒ теплота выделяющаяся или поглощающаяся при растворении одного моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя.

Первая теплота растворения определяется расчетным методом. Интегральные теплоты растворения находятся экспериментально.

Исследование зависимости теплот растворения от концентрации позволяет получить много информации о строении растворов.

При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению, поэтому расчет теплоты растворения проводят на основе уравнения теплового баланса

где *mi* ‒ масса составных частей калориметра,

*ci* ‒ теплоемкость составных частей калориметра.

Можно использовать для расчета следующую формулу:

*=*

где m1 и m2 ‒ масса воды, г,

m2 ‒ масса соли, г,

с ‒ теплоемкость образующегося раствора, Дж •г-1 К-1.

Теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы. Так, например, теплоемкости водных растворов с моляльной концентрацией (m) равной 0,278 моль/кг воды для серной кислоты (H2SО4), хлорида калия (KC1), гидроксида калия (КОН), хлорида аммония (NH4C1) и хлорида натрия (NaCl) равны соответственно 4,09; 4,06; 4,04; 4,08; 4,11; 4,09 Дж/(г•К) согласно данным справочника и незначительно отличаются от теплоемкости воды Ср = 4,18 Дж/(г•К). Поэтому теплоемкость раствора с достаточной точностью можно принять равной теплоемкости воды.

Точно определить теплоемкость составных частей калориметра не представляется возможным. Поэтому обозначают символом ***К***, называемым постоянной калориметра и определяют его значение по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной теплотой растворе­ния. Постоянная калориметра *К* ‒ количество тепла, которое необходимо подве­сти к калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы поднять его температуру на 1 °С.

Уравнение теплового баланса в таком случае будет иметь вид:

*H=*

Отсюда

K= (m1+m2) c,

где *H* = ΔНmп2

ΔНm ‒ интегральная теплота растворения соли, Дж• моль-1.

В качестве соли с известной теплотой растворения можно использовать КС1 или NH4C1. Интегральные теплоты растворения солей приведены в работе ранее и взяты из справочника.

Так как при растворении неорганических солей, в случае образования разбавленного раствора, теплоемкость практически не изменяется, то теплота ра­створения будет мало зависеть от температуры.

Теплота растворения соли зависит от концентрации образующегося раство­ра. Поэтому необходимо рассчитать концентрацию раствора, образующегося при растворении соли с известной теплотой растворения и, в соответствии с этим, интерполяцией определить теплоту растворения этой соли для данной концент­рации, а затем рассчитать постоянную калориметра.

Зная постоянную калориметра легко рассчитать теплоту растворения неизвестной соли. Для этого определяют изменение температуры при растворении не­известной соли и рассчитывают ΔН по формуле:

*H=*

Также рассчитывают удельную теплоту растворения неизвестной соли q по формуле:

.

Значение удельной теплоты растворения соли можно использовать (наряду с другими данными) для определения соли. Для этого сравнивают, полученное значение, со справочными значениями удельных теплот растворения различных солей.

**Порядок выполнения работы**

***1. Определение постоянной калориметра***

Для этого стакан, в который налито 70–100 см3 дистиллированной воды, установить в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставить специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г измельченной соли с известной теплотой растворения (КС1 или NH4C1).

Модуль «Термостат» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, а контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ–порта. Контроллер включается в сеть.

При включённом контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры).

Для перемешивания раствора во время титрования включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания.

В ходе работы необходимо постоянно измерять температуру раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» 10 с.

После нажатия кнопки «Измерение» начнётся запись данных в банк. Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Через пять минут после начала записи данных (предварительный период), в калориметр вводится соль с известной теплотой растворения, проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании. Через 5 минут после ввода соли эксперимент заканчивают нажатием кнопки «Стоп».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения температуры исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значение варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (Х) «Время», а для оси ординат (у) – требуемый канал (в нашем случае – «1. Термодатчик»).

Для определения изменения температуры раствора в ходе эксперимента используется средство измерения «линия» и «линейка» на панели инструментов. Строятся две линии, представляющие собой аппроксимационные прямые температуры раствора до ввода соли и после ввода. А затем измеряется изменение температуры в ходе эксперимента (по оси ординат).

***2. Определение изменение температуры при растворении неизвестной соли***

Стакан сполоснуть дистиллированной водой, налить в него такое же, как и в первом опыте, количество дистиллированной воды и установить в калориметр. Затем провести растворение 2 г неизвестной соли аналогично растворению соли с известной теплотой растворения.

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура — время. Получающийся график имеет следующий вид, представленный на рисунке 2.1.

Графическим методом определяют изменение температуры и рассчитывают интегральную теплоту растворения. Постоянная калориметра в данном случае равна отклонению величины теплоты растворения теоретической для данного количества соли от экспериментального.

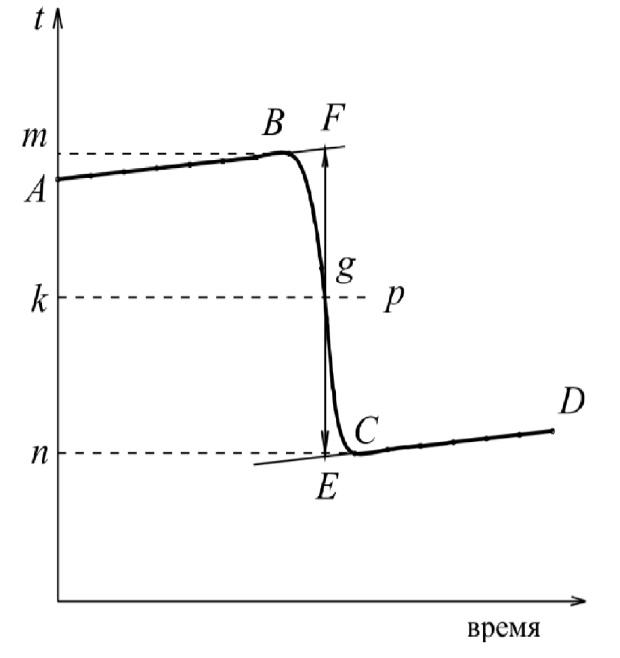


Рис. 2.1 – График для определения действительного изменения температуры

Время, относящееся к участку АВ, называется «начальным периодом», ВС ‒ «главным периодом», CD ‒ «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры AT, проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов АВ и CD. За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода — точку, которая первой ложится на прямую CD. Точки В и С проектируют на ось ординат, находят середину отрезка *mn* и проводят линию *kp*. Через точку *g* проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки АВ и CD до пересечения с вертикалью в точках Е и F. Отрезок EF соответствует изменению температуры AT в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

Крутизна линии ВС зависит от время характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий АВ и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой ABCD можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов. Точность определе­ния изменения температуры за счет теплового процесса является основным фак­тором, определяющим точность конечного результата.

***Пример расчета теплоты растворения неизвестной соли***

При определении постоянной калориметра, в 500 см3 воды растворялось 5г NH4C1. Действительное изменение температуры, определенное графическим методом, составило 0,6 °С. При растворении 5 г неизвестной соли, действительное изменение температуры составило 0,68 °С. Температура воды в опыте 250С.

***Пример определения постоянной калориметра***

Определим моляльную концентрацию раствора, образующегося при растворении 5 г NН4С1.

Молярная масса М (NH4C1) = 53,5 г/моль. Рассчитаем количество вещества соли *n* = 5/53,5 = 0,0935 моль. В 500 г воды растворили 0,0935 моль, а в 1000 г будет растворено 0,187 моль. Следовательно, моляльность m = 0,187 моль кг-1.

Согласно данным справочника интегральные теплоты растворения соли *NH4C1* для моляльности раствора т = 0,1 моль/кг, ΔНт = 15,1 кДж /моль а для раствора с моляльностью т = 0,2, ΔНт составляет 15,19 кДж/ моль. Методом интерполяции определяем интегральную теплоту растворения для раствора с моляльностью m = 0,187 моль/кг. Изменение ΔНт при увеличении моляльности на 0,1 моль/кгсоставляет 15,19 – 15,10 = 0,09 кДж/моль. Для увеличения моляльности на 0,187 – 0,1 = 0,087 моль/кг увеличение ΔНт составит (0,09 • 0,087 / 0,1 ) = 0,0783 кДж/моль. Отсюда, интегральная теплота растворения NH4C1, при образовании раствора с моляльной концентрацией m = 0.187 моль/кг равно 15,1 + 0,0783 = 15,1873 кДж/моль или 15,1873 / 53,5 = 284 Дж/г.

При растворении 5 г NH4C1 поглотилось ΔН = 284•5 = 1,42 кДж теплоты. Теплоемкость раствора приблизительно равна 4,18 Дж /г•К.

K= – – (m1 + m2)∙c = – – (500 + 5)∙4,18 = 255,76.

***Определение теплоты растворения неизвестной соли***

Q = –ΔT= –

Удельная теплота растворения неизвестной соли q = 1609,32/5 =321,86 Дж/г.

В справочнике приведены интегральные теплоты растворения различных солей в кДж/моль. Так как молярная масса соли неизвестна, то пересчитываем молярные интегральные теплоты растворения на удельные.

Для иодида калия (KI) теплота растворения q = 125,5 кДж/г, для хлорида натрия (NaCl) теплота растворения q = 73 кДж/г, для NH4NО3 теплота растворенияq = 321,87 кДж/г.

Сравнивая значение удельной теплоты растворения, определенной экспериментально, с табличными данными, можно предположить, что неизвестная соль ‒ нитрат аммония (NH4NО3).

**Лабораторная работа № 3. Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста**

**1. Неравновесные явления в растворах электролитов**

**2. Электрохимия**

**1. Неравновесные явления в растворах электролитов**

**Удельная электропроводность** раствора − количество электричества, проходящего в 1 сек через 1 см3 раствора, заключенного между параллельными электродами площадью 1 см2 и находящимися на расстоянии 1 см, при градиенте потенциала поля 1 в/см:

**= *i,*  = Е,**



где *I –* сила тока, А,

*l* – длина проводника, см,

S – сечение проводника, см2,

ρ – коэффициент пропорциональности,

*U –* напряжение электрического поля, В.

*Физический смысл эквивалентной электропроводности состоит в следующем: она численно равна электропроводности раствора, содержащего 1 г-экв электролита и заключенного между параллельными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см, при градиенте потенциала поля 1 в/см.*

Эквивалентная и удельная электропроводность связаны между собой соотношением

где φ − разведение раствора.

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении, согласно **закону независимого движения ионов Кольрауша,** равна сумме предельных подвижностей ионов:



Следовательно, отношение электропроводностей будет отвечать степени диссоциации слабых электролитов

Это уравнение называют формулой Аррениуса, на практике его используют для определения степени диссоциации растворов электролитов.

Для слабого электролита, диссоциирующего по схеме АВ↔А+ В–, используя закон разведения Оствальда и учитывая формулу расчета степени диссоциации, можно определить константу диссоциации через эквивалентную электропроводность по формуле:

где С – молярная концентрация электролита, моль/л.

***Пример 1*.**

В 0,01М раствор сульфата двухвалентного металла опущены платиновые электроды. Поверхность каждого электрода составляет 10 см2, расстояние между ними 4 см. Эквивалентная электропроводность раствора равна 100 Ом-1⋅(моль экв)-1⋅см2. Какое напряжение нужно приложить к электродам, чтобы через раствор протекал ток силой 0,1А?

**Решение:**

Определяем удельную электропроводность раствора:

*Ом-1*⋅*см-1.*

Находим сопротивление раствора:

R = 200 Ом,

Падение напряжения на электродах составит:

U = I⋅R = 0,1⋅200 = 20 В.

**Ответ:** 20 В.

***Пример 2.***

В сосуд для измерения электрической проводимости, заполненный 1/32 н раствором уксусной кислоты СН3СООН, помещены электроды площадью *S* = 3·10-4 м2 на расстоянии друг от друга *l* = 2·10-2 м. При напряжении *U* = 10 В при *T* = 298 K через раствор идет ток силой *I* = 4,3058·10-3 А. Определить степень диссоциации, константу диссоциации и *рН* раствора, если при указанной температуре предельные подвижности ионов H+ и CH3COO– соответственно равны: (H+) = 34,982·10-3 См⋅м2⋅моль-экв-1, (СH3COO−) = 4,090·10-3 См⋅м2⋅моль-экв-1.

**Решение:**

, , следовательно



=

= ∙1,769 10-5 .

рН= -

**Ответ:** 1,769 10-5 , рН=

**2. Электродные равновесия**

В общем случае для цепи, где число электронов, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, протекающих на электродах, различно (z1≠ z2)

**(–) *Ме*1 | (a1) || (а2) | Ме2 (+),** уравнение ЭДС будет иметь вид:



,

где *а1* и *а2* — активности потенциалопределяющих ионов в растворе левого и правого электродов,

*b=* 2,303 (RT/F).

*Это основное уравнение ЭДС гальванического элемента составленного из двух металлических электродов, его часто называют уравнением Нернста для определения ЭДС гальванического элемента.*

ЭДС элемента (Е) рассчитывается как разность величины потенциала катода и величины потенциал анода.

Зависимость электродного потенциала металла от активности потенциалопределяющих ионов в растворе дается уравнением электродного потенциала Нернста:

гдестандартный электродный потенциал металла.

Общий случай уравнения Нернста для расчета электродных потенциалов окислительно-востановительных электродов:

***Пример 3.***

Определить активность ионов меди, если ЭДС цепи

Cu2+ | Cu || Cu2+ | Cu

а1=x а2=1

при Т = 289К равна 0,08885В.

**Решение:**

ЭДС цепи равна разности электродных потенциалов:

(φ°Cu2+/Cu + (RT/nF)∙ln a2) – (φ°Cu2+/Cu + (RT/nF)·ln a1) =

= (RT/nF)·ln (a2/a1)= ( )·ln(1/x) = 0,059/2)·ln x = 0,0885.

откуда x = 0,0013.

**Ответ:** а1=0,0013 моль/дм3.

***Пример 4.***

Определить рН раствора, если Т = 298К, ЭДС элемента равна 0,15 В.

Pt | Hg | HgCl2 (т.), KCl || H+, хингидрон | Pt

0,1н. рН = x

Стандартный электродный потенциал хингидронного электрода 0,6994 В, каломельного 0,3369 В.

**Решение:**

Ецепи = φ°хинг – φкал = (φ°хинг + RT/nF · 2,303 lg aH+ – φкал );

2,303 RT **/** F = 0,059, Т = 298К,

рН = (φ°хинг – φкал – Ецепи ) / 0,059 = ( 0,6994 – 0,3369 – 0,15 / 0,059) = 3,602.

**Ответ:** рН =3, 602.

***Пример 5.***

Определить ЭДС цепи при Т = 298К .

Cd | Cd(NO3)2 || AgNO3 | Ag

cІ = 0,01кмоль/м3 cІІ = 0,1кмоль/м3

Стандартные электродные потенциалы серебряного и кадмиевого электрода соответственно равны: φ°Ag+ | Ag  = 0,799 В, φ°Cd2+ | Cd  = − 0,402 В. Средние коэффициенты активности определяют по таблице.

**Решение:**

I = 1/2 ∑(Сi Zi2),

где Сi – концентрация иона,

Zi – заряд иона.

Ионная сила раствора Cd(NO3)2 равна:

**II** = (0,01·12 + 0,02·12 )**/** 2 = 0,03 = 3·10-2.

Для двухвалентного иона при значении ионной силы **II**  = 3·10-2, γ± = 0,53. Ионная сила раствора AgNO3 равна:

**III** = **∑c*II*· z2 =** (0,1·12 + 0,1·12 )**/** 2 = 0,1.

При **I**= 0,1 среднее значение коэффициента активности одновалентного иона γ± = 0,78. Учитывая, что а± = с± γ± , рассчитываем:

Ецепи = (φ°Ag+/ Ag + (RT/nF)·2,303 lg a Ag+) – (φ°Cd2+‌‌/Cd + (RT/nF)·2,303 lg a Cd2+) =

= 0,799 + 0,059∙lg (0,78·0,10) – [– 0,402 + (0,059/2)·lg (0,053·0,01)] =1,1992В.

**Ответ:** Ецепи=1,1992В.

***Пример 6.***

Реакция восстановления трехвалентного железа двухвалентным оловом

2FeCl3 + SnCl2 = 2FeCl2 + SnCl4

при Т = 298 К протекает в гальваническом элементе: Pt | Sn2+, Sn4+ || Fe2+, Fe3+ | Pt

Определить ΔG° и константу равновесия реакции.

**Решение:**

Пренебрегая диффузионными потенциалами, можно сказать, что ЭДС гальванической цепи равна разности электродных потенциалов, зависит от концентрации всех ионов в растворе. При работе в обратимых условиях Е связано с изменением энергии Гиббса соотношением:

ΔG = –n·F·E.

Для этой гальванической цепи ЭДС равно:

Е = ·(ln·Ka – ln·(aSn4+ · a2Fe2+ / aSn2+ · a2Fe3+)).

Стандартные потенциалы электродов этой цепи отвечают равновесию в условиях, когда активности всех ионов равны единице:

aSn2+=aSn4+=aFe2+=aFe3+ = 1.

Из справочника берем следующие значения (при Т = 298 К):

Е°Sn2+, Sn4+ = 0,153 В,

Е°Fe2+, Fe3+ = 0,771.

Стандартная ЭДС цепи равна разности стандартных потенциалов электродов, т.е.

Е° = (R·T / 2·F)·ln Ka = Е°Fe2+,Fe3+ – Е°Sn2+,Sn4+ = 0, 61813,

тогда ΔG = 2·96500·0,618 =119274 Дж,

lg·Ka = 2F·Е° /2,303·R·T=(2·96500·0,618/2,303·8,324·298) = 20,9.

Ka ≈ 1·1023.

Столь высокое значение константы равновесия показывает, что в рассматриваемой реакции равновесие практически целиком смещено в сторону восстановления трехвалентного железа.

**Ответ:** ΔG = 119274 Дж, Ka ≈ 1·1023.

**Работа 3.1 Определение константы диссоциации слабого электролита**

**Цель работы:** определить константу диссоциации слабого и сильного электролитов

**Задачи работы**

1) Определить константу электролитического сосуда

2) Определить удельную электропроводность воды, которую используют для приготовления заданных растворов электролита

3) Определить удельную электропроводность растворов электролитов

**Приборы и реактивы**

1) Растворы разной концентрации стандартного электролита – *КСl,* сильных и слабых электролитов

2) Пробирки

3) Колбы

4) Пипетки

5) Мерный цилиндр

6) Электролитический сосуд

7) Реохордный мост Р–38

***Устройство и принцип работы реохордного моста Р–38***

Определение электропроводности растворов электролитов практически сводится к измерению их сопротивления. Измерение сопротивления может быть проведено с помощью постоянного и переменного тока. Использование переменного тока получило более широкое распространение, так как изменение направления тока уменьшает влияние поляризации на электропроводность и предупреждает электролиз.

Сопротивление растворов определяется с помощью реохордного моста Р–38, работающего на переменном токе (рисунок 3.1а). Прибор предназначается для измерения сопротивлений, а, следовательно, и электропроводности растворов электролитов. Реохордный мост смонтирован в пластмассовом ящике с крышкой, на внутренней стороне которой размещена схема и краткие правила пользования прибором; питание осуществляется от сети переменного тока с напряжением 127 или 220 В. К мосту прилагается электролитическая ячейка для определения удельной электропроводности растворов (рисунок 3.1б).

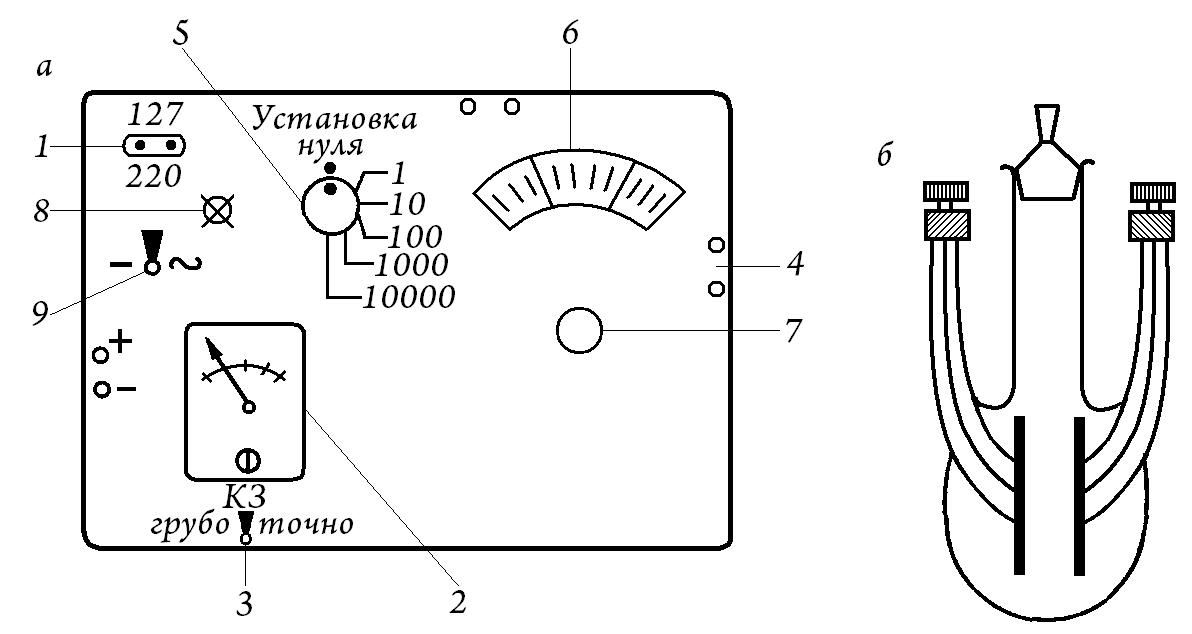
****

Рисунок 3.1 – Прибор для определения сопротивления растворов (реохордный мост Р–38):

**а – схема верхней панели:**

1 –- гнездо для подключения прибора в сеть;

2 – гальванометр;

3 – переключатель гальванометра;

4 – клеммы для подключения сосуда для измерения сопротивления (*Rx*);

5 – переключатель плеча сравнения;

6 – шкала реохорда;

7 – ручка для регулирования величины отношения плеч реохорда;

8 – индикаторная лампочка;

9 – переключатель питания;

**б – электролитический сосуд для измерения электропроводности растворов.**

Электролитическая ячейка представляет собой сосуд, изготовленный из малорастворимого стекла типа «пирекс», в который с помощью платиновых стержней впаяны электроды из листовой платины. Расстояние между электродами жестко фиксировано и не изменяется во время эксплуатации.

Для измерения сопротивления растворов с использованием реохордного моста Р–38:

– прибор подсоединяют к сети переменного тока с напряжением 220 или 127 В при этом загорается индикаторная лампочка 8;

– ставят переключатель «питание» 9 в положение «~»;

– переводят переключатель плеча сравнения 5 в положение «установка нуля»;

– установив переключатель гальванометра 3 в положение «точно», вращением корректора, устанавливают стрелку гальванометра в нулевое положение;

– выключают гальванометр, переводя его переключатель в положение «*К3*»;

– подключают электроды электролитической ячейки к клеммам 4 и приступают к измерению электропроводности раствора;

– переводят переключатель гальванометра в положение «грубо» и уравновешивают мост вращения рукояток плеча сравнения 5 и реохорда 7, устанавливая стрелку гальванометра в нулевое положение;

– переводят переключатель гальванометра в положение «точно» и до уравновешивают мост, затем выключают гальванометр, переводя его переключатель в положение «*К3*»;

– производят отсчет значений сопротивления умножением показания плеча сравнения 5 на показание шкалы реохорда 6.

***Пример***.

Переключатель плеча сравнения установлен в положение *R* = 10, шкала реохорда в положение *m* = 1,3, тогда определяемое сопротивление *R*x равно:

Сопротивление раствора измеряют дважды и берут среднее значение.

После окончания измерений на приборе Р-38:

– выключают гальванометр, переводя его переключатель в   
положение «КЗ»;

– переводят переключатель плеча сравнения в положение   
«установка нуля»;

– подводят шкалу реохорда к нулевому делению;

– выключают прибор вначале тумблером переключателя питания 9, затем из сети переменного тока.

***1. Определение константы электролитического сосуда и измерение удельной электропроводности растворов электролита***

Измерению электропроводности растворов предшествует определение константы электролитического сосуда. Если бы расстояние между электродами точно равнялось 1 см, а площадь каждого электрода была 1 см2 и в проведении тока участвовал бы только раствор, заключенный между этими электродами, то измеренная в таких условиях электропроводность была бы удельной. В действительности измерение электропроводности производят в сосудах различной формы с электродами, площадь, форма которых, а также расстояние между ними могут быть различными.

Сопротивление проводника прямо пропорционально его длине и обратно пропорционально сечению

Отношение для данного электролитического сосуда есть величина постоянная и называется *константой сосуда С*, откуда

Константу сосуда *С* можно легко определить, измерив сопротивление раствора, удельная электропроводность которого, известна. Для определения постоянной сосуда обычно используют 1/50 н и 1/100 н растворы стандартного электролита – *КСl*. Величина удельной электропроводности этих растворов при различных температурах приведена в таблице 2.

**Порядок выполнения работы**

Стандартный раствор готовят из химически чистого *КСl*, прокаленного при температуре темно-красного каления и сохраняемого в эксикаторе над серной кислотой. Воду, используемую для приготовления растворов, очищают двойной дистилляцией.

Таблица 3.1 – Удельная электропроводность водных растворов *КСl*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *t*, °С |  | |
| 1/50 н | 1/100 н |
| 15 | 0,002243 | 0,001147 |
| 16 | 0,002294 | 0,001173 |
| 17 | 0,002345 | 0,001199 |
| 18 | 0,002397 | 0,001225 |
| 19 | 0,002449 | 0,001251 |
| 20 | 0,002501 | 0,001278 |
| 21 | 0,002553 | 0,001305 |
| 22 | 0,002606 | 0,001332 |
| 23 | 0,002659 | 0,001359 |
| 24 | 0,002712 | 0,001386 |
| 25 | 0,002765 | 0,001413 |

Константа сосуда рассчитывается по уравнению:

Следовательно, величина удельной электропроводности раствора любого электролита равна:

***Определение константы сосуда***

Измерение электропроводности проводят в растворах убывающей концентрации. Такие растворы готовят путем последовательного разбавления вдвое исходных растворов. Тщательно промытый дистиллированной водой электролитический сосуд дважды ополаскивают 1/50 н раствором *КСl*. Затем пипеткой наливают в сосуд определенный объем этого раствора так, чтобы уровень жидкости был выше верхнего края электродов на 5–10 мм, например, 50 мл.

При всех измерениях электропроводности объем жидкости в сосуде должен быть одним и тем же, он определяется объемом электролитического сосуда. Сосуд подключают к реохордному мосту и измеряют сопротивление раствора. Затем 1/50 н раствор *КСl* разбавляют вдвое.

Разбавление растворов осуществляют с помощью пипетки, объем которой равен объему электролитического сосуда, т. е. 50 мл при объеме сосуда 50 мл. Этой пипеткой заполняют электролитический сосуд исследуемым раствором. После измерения сопротивления раствор выливают в коническую колбу на 150–200 мл, другой пипеткой добавляют туда 50 мл дистиллированной воды, т. е. раствор разбавляют вдвое. При разбавлении одна пипетка на 50 мл должна быть использована только для исследуемого раствора, другая (также на 50 мл) – для добавления воды. Колбу энергично встряхивают для перемешивания раствора.

Полученным разбавленным раствором ополаскивают 2–3 раза электролитический сосуд, вносят 50 мл раствора и измеряют сопротивление.Результаты измерений сопротивления растворов *КСl* заносят в таблицу 3.2.

После определения постоянной сосуда приступают к измерению сопротивления растворов электролита. Для исследования можно использовать растворы слабых электролитов: муравьиной, уксусной, пропионовой, хлоруксусной, янтарной кислот. Тщательно промыв электролитический сосуд после раствора *КСl* дистиллированной водой, его дважды ополаскивают и заполняют исследуемым раствором электролита, например раствором уксусной кислоты 1/8 н.

Путем последующих разбавлений вдвое готовят растворы с убывающей концентрацией, например 1/16; 1/32; 1/64; 1/128; 1/256 н (т. е. разбавление повторяют 6 раз), и измеряют сопротивления. Результаты всех измерений заносят в таблицу 3.3.

***2. Измерение удельной электропроводности воды***

Опытная величина удельной электропроводности раствора электролита включает в себя собственную электропроводность растворителя. Обычная дистиллированная вода в результате растворения в ней *СО2* и выщелачивания стекла обладает значительной электропроводностью (~1·10–6 ом–1·см–1). При малых концентрациях электролита электропроводность воды становится сравнимой с электропроводностью электролита, поэтому ее необходимо учитывать.

Чтобы найти истинную удельную электропроводность раствора электролита , необходимо определить электропроводность раствора электролита и вычесть из этого значения электропроводность воды:

Перед измерением электролитический сосуд тщательно промывают и заполняют дистиллированной водой. Измеряют сопротивление, данные заносят в таблицу 1. Заменив воду в сосуде, еще раз повторяют измерение сопротивления. Точность полученных значений сопротивления 5–10 % (большей точности добиться трудно).

После окончания измерений отключают электролитический сосуд и оставляют электроды в дистиллированной воде.

***Задания:***

1 Занести результаты измерений в таблицы 3.2 и 3.3

Таблица 3.2 – Определение константы электролитического сосуда и удельной электропроводности дистиллированной воды

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наполне  ние  сосуда электролитом | *R* показание плеча сравнения | *m* отсчет по шкале  реохорда | | | | Сопротивле-  ние раствора,  ом | , электропро-водность,  ом–1·см–1 | Констан-  та сосуда *С* |
| 1 | 2 | 3 | Сред  нее |  |  |  |
| 1/50 н *КСl* |  |  | | | |  |  |  |
| 1/100 н *КСl* |  |  | | | |  |  |  |
| Вода |  |  | | | |  |  |  |

Таблица 3.3 – Определение электропроводности растворов электролита ... при температуре опыта ... °С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  п/п | Концентрация, моль/л | *R* | *m* | | | | *Rx*, ом | ,  ом–1·см–1 | , ом–1 | *λ*, ом–1·см2· ·г-экв–1 | λ/λ∞ | *К*дис |
| 1 | 2 | 3 | среднее |
| 1 |  |  |  | | | |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  | | | |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  | | | |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  | | | |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  | | | |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  | | | |  |  |  |  |  |  |

2 На основании полученных данных вычислить:

а) константу электролитического сосуда (по уравнению )

б) удельную электропроводность дистиллированной воды и растворов электролита для 7 разведений (по уравнению )

в) истинную удельную электропроводность растворов электролита (по уравнению )

г) эквивалентную электропроводность растворов

(по уравнению ), используя найденное значение

д) эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении *λ∞* исходя из закона независимого движения ионов Кольрауша (*λ∞=λ+∞+λ–∞*). Значения *λ+∞* и *λ–∞* взять из справочника термодинамических величин;

е) степень электролитической диссоциации (по уравнению )

ж) константу электролитической диссоциации (по уравнению

з) среднее значение константы диссоциации

3 Проверить приложимость уравнения

4 Построить графики:

а) зависимости удельной и эквивалентной электропроводности, степени диссоциации от разведения раствора

б) зависимости эквивалентной электропроводности от квадратного корня из концентрации раствора . Рекомендуемый масштаб при построении графиков: ось абсцисс: 8 см – максимальное разведение раствора, л; ось ординат: 1 см = 1·10-4 или 1·10-3 единиц удельной электропроводности; 1 см = 10 единиц эквивалентной электропроводности; 1 см =0,02 (2 %)

5 Сделать вывод о зависимости степени диссоциации, удельной и эквивалентной электропроводности от разведения раствора

6. Привести графическую зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора по литературным данным и сопоставить с экспериментальными значениями

7. Объяснить причину возрастания эквивалентной электропроводности слабых электролитов при разведении раствора.

8. Выполняется ли закон квадратного корня Кольрауша для слабых электролитов?

**Работа 3.2. Определение коэффициента электропроводности сильного электролита**

Методика определения константы сосуда и измерения сопротивления растворов, ход работы, масштаб для построения графиков приведены в работе 3.1.

**Порядок выполнения работы**

Исследуемый раствор 1–1-валентного электролита (раствор галогенида щелочного металла) и его исходная концентрация указываются преподавателем. Измеряют сопротивление растворов электролита при убывающей концентрации. Операцию разбавления повторяют 6 раз.

Для сильных электролитов отношение *λ/λ∞* характеризует коэффициент электропроводности *fλ*.

**Задания:**

1 Для растворов сильных электролитов привести расчет всех показателей, приведенных в таблицах 1 и 2 (работа 2.1)

2 При обработке экспериментальных данных рассчитать константу диссоциации по закону разведения Оствальда для первого, третьего и пятого разбавления растворов и показать, что закон разведения Оствальда к сильным электролитам не приложим

3 Построить график зависимости коэффициента электропроводности от разведения раствора, а также график зависимости эквивалентной электропроводности от квадратного корня из концентрации

**Лабораторная работа № 4. Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии**

**Цель:** определить константу диссоциации уксусной кислоты

**Задачи работы**

1. Приготовить раствор уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л

2. Методом последовательного разбавления приготовить растворы уксусной кислоты различной концентрации

3. Определить константу диссоциации кислоты по закону разбавления Оствальда

**Приборы и реактивы**

1. Общелабораторный модуль в комплекте со стаканчиком (50 мл), и кондуктометрическим датчиком для измерения электропроводности

2. Стандартный раствор уксусной кислоты 0,1 моль/л

3. Мерные колбы

4. Лабораторная посуда

5. Дистиллированная вода

**Обоснование**

Для растворов слабых электролитов выполняется закон разбавления Освальда. Для уксусной кислоты схема диссоциации описывается уравнением:

CH3COOH↔CH3COO‒ + H+

Если концентрация кислоты CМ, то

= = αCМ ,

где α ‒ степень диссоциации кислоты.

Концентрация недиссоциированной кислоты рассчитывается по формуле:

= (1– α)CМ.

Константа диссоциации кислоты может быть представлена в виде:

Кд = СМ.

Считая, что 1– , получаем выражение для расчета степени диссоциации:

.

Так как электропроводность раствора прямо пропорциональна степени диссоциации, можно сделать предположение, что:

,

где ‒ электропроводность раствора.

Определив электропроводность растворов с различной концентрацией уксусной кислоты, можно определить константу диссоциации, построив график в координатах: , и по тангенсу угла наклона графика к оси абсцисс определить .

**Порядок выполнения работы**

Приготовить раствор уксусной кислоты с заданной преподавателем концентрацией. Делается серия растворов уксусной кислоты методом последовательного разбавления соответственно в 10,100 и 1000 раз.

Далее определяется проводимость каждого из растворов. Для этого в стакан наливают 40 мл раствора и опускают в раствор кондуктометрический датчик так, чтобы нижний его край был ниже уровня его воды на 5–10 мм.

Общелабораторный модуль включается в сеть. Для входа в меню необходимо нажать любую клавишу. Затем выбирается тип эксперимента «Таймер» (нажатием клавиш «▲» и «▼» ), выбор подтверждается нажатием клавиши «ENTER».

После нажатия клавиши «2» появляется окно, в котором необходимо установить интервал измерения «Таймер 00:05». Изменение значения производится нажатием клавиш «▲» и «▼». Для этого необходимо навести рамку на численное значение параметра, и после нажатия клавиши «ENTER», изменить выбранное значение. После установки выбор необходимо подтвердить нажатием клавиши «ENTER». Данные записываются в первый банк данных («Nэ: 1»).

Для начала измерения проводимости первого из приготовленных растворов нажимается клавиша «ENTER», при наведенной на слово «Пуск» рамке. Рамка наводится при помощи клавиш «▲» и «▼». Проводится измерение показателя кислотности через 5 с после нажатия кнопки «Пуск».

Затем измеряется проводимость растворов, полученных путем разбавления исходного раствора в 10, 100 и 1000 раз.

Для просмотра данных эксперимента, многократным нажатием клавиши «►» выбирается окно «Просмотр результатов». В этом окне выбирается номер эксперимента, например, «N эксп.: 1». Для просмотра точек измерений необходимо навести рамку на слово «N точки:», при нажатии клавиши «ENTER» номер точки будет изменяться.

По окончании измерений строится график зависимости электропроводности растворов от концентрации в координатах и по тангенсу угла наклона определяется . Затем сравнивается полученное значение константы диссоциации с табличным.

**Лабораторная работа 5*.* Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом**

**Цель:** определить константу гидролиза карбоната натрия, хлорида аммония

**Задачи работы**

1. Приготовить растворы карбоната натрия и хлорида аммония с концентрацией 0,1 моль ∕л

2. Методом последовательного разбавления приготовить растворы солей различной концентрации (например, разбавлением в 10,100 и 1000 раз)

3. Определить константу гидролиза солей

**Приборы и реактивы**

1. Общелабораторный модуль в комплекте со стаканчиком (50 мл), двумя электродами для потенциометрических измерений (стеклянный электрод и хлорсеребряный), термодатчик.

2. Стандартный растворы карбоната натрия и хлорида аммония с концентрацией 0,1М

3. Мерные колбы

4. Лабораторная посуда

5. Дистиллированная вода

**Обоснование работы**

Гидролиз – обратимое взаимодействие солей с водой. В большинстве случаев гидролиз при обычных условиях протекает по первой ступени. Степень гидролиза растет с уменьшением концентрации соли в растворе (при увеличении разбавления раствора). С учетом того, что степень гидролиза для большинства солей не превышает 1 – 3%, тогда:

,

где ‒ степень гидролиза соли,

константа гидролиза соли,

молярная концентрация.

Кроме того, степень гидролиза можно определить как отношение концентрации ионов водорода или гидроксид-ионов к концентрации растворенной соли, считая, что процесс гидролиза ограничивается в основном первой ступенью. Тогда:

Зная значение рН при заданной температуре и концентрацию растворенной соли легко определить константу диссоциации. Для этого необходимо построить график в координатах Отрезок, осекаемый графиком на оси ординат равен Кг.

**Порядок выполнения работы**

Готовят растворы солей с заданной преподавателем концентрацией. Далее делается серия растворов методом последовательного разбавления соответственно в 10 раз, 100 раз и 1000 раз.

Далее определяется рН каждого из растворов. Для этого в стакан наливают 40 мл раствора и опускают в раствор электрода для потенциометрии так, чтобы нижний их край был ниже уровня воды на 5-10 мм.

Общелабораторный модуль включается в сеть. Для входа в меню необходимо нажать любую клавишу. Затем выбирается тип эксперимента «Таймер» (нажатием клавиш «▲» и «▼»), выбор подтверждается нажатием клавиши «ENTER».

После нажатия клавиши «2» появляется окно, в котором необходимо установить интервал измерения «Таймер 00:05». Изменение значения производится нажатием клавиш «▲» и «▼». Для этого необходимо навести рамку на численное значение параметра, и после нажатия клавиши «ENTER», изменить выбранное значение. После установки значения выбор необходимо подтвердить нажатием клавиши «ENTER». Данные автоматически записываются в первый банк данных («N эксп.:1»).

Для начала измерения рН первого из приготовленных растворов нажимается клавиша «ENTER», при наведённой на слово «Пуск» рамке. Рамка наводится при помощи клавиш «▲» и «▼». Проводится измерения показателя кислотности через 5 с после нажатия кнопки «Пуск»

Затем измеряется рН растворов, полученных путем разбавления исходного раствора в 10 раз, 100 раз и 1000 раз.

Для просмотра данных эксперимента необходимо нажатием клавиши «5» выбрать окно «Просмотр результатов». В этом окне выбирается номер эксперимента, например, «N эксп.: 1». Для просмотра данных необходимо навести рамку на слово «N точки:», при нажатии клавиши «ENTER» номер точки будет изменяться.

Затем строится график в координатах рН –и по отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяется константа диссоциации (на оси ординат отсекается отрезок *Кс*).

Для расчета значения константы гидролиза гидрокарбоната натрия используется формула:

где ‒ константа диссоциации воды,

‒ константа диссоциации кислоты по второй ступени.

Для хлорида аммония:

*,*

где ) ‒ константа диссоциации гидроксида аммония

Расчетные значения сравнивают с экспериментальным и делаются соответствующие выводы.

**Лабораторная работа 6.Определение среднего коэффициента активности электролита методом потенциометрии**

**Цель:** определить значения среднего коэффициента активности растворов соляной кислоты методом потенциометрии

**Задачи**

1. Измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из стеклянного и хлоридсеребряного электродов, с растворами соляной кислоты различной концентрации

2. Способом графической экстраполяции определить значение стандартной ЭДС, используемого гальванического элемента

3. Рассчитать значения среднего коэффициента активности растворов соляной кислоты различной концентрации

**Приборы и реактивы**

1. Учебно-лабораторный комплекс "Химия" в следующей комплектации:

— центральный контроллер;

— модуль «Электрохимия» в комплекте со стаканчиком (50 см3), датчиком температуры, стеклянным и серебряным электродами и шнурами для подсоединения электродов

2. Раствор соляной кислоты с известной концентрацией (0,1 М)

3. Дистиллированная вода

4. Раствор AgNО3 (примерно 0,01 М)

5. Две пипетки на 10 см3

6. Лабораторная посуда

**Обоснование**

Для определения среднего коэффициента активности электролита необходимо составить элемент, состоящий из электродов обратимых относительно катиона и аниона исследуемого электролита. Кроме того, чтобы исключить возникновение диффузионного потенциала, элемент не должен содержать жидкостной границы. Для определения среднего коэффициента активности раствора соляной кислоты можно использовать гальванический элемент, состоящий из хлорсеребряного и стеклянного электродов

Ag | AgCl | HCl(aq) | стекло | НС1(0,1 М) | AgCl | Ag,

ЭДС этого гальванического элемента можно выразить формулой:

где ‒ потенциал стеклянного электрода,

‒ потенциал хлорсеребряного электрода,

‒ стандартные электродные потенциалы электродов,

‒ активности ионов.

Учитывая, что *–*

где ‒ универсальная газовая постоянная,

Т ‒ температура, К,

‒ активности ионов,

‒ коэффициент активности,

‒ стандартные электродные потенциалы электродов,

‒ молярная концентрация соляной кислоты.

После небольших преобразований получим:

Для предельно разбавленного раствора

Обозначим *E – .*

Согласно теории Дебая ‒ Хюккеля для разбавленных растворов должна наблюдаться прямолинейная зависимость в координатах (*y–c*1/2).

Таким образом, экстраполируя зависимость до нулевой концентрации, мы можем определить значение стандартной ЭДС используемого гальванического элемента.

Зная значение Е0 можно рассчитать средний коэффициент активности раствора соляной кислоты.

**Порядок выполнения работы**

Перед проведением первого опыта поверхность серебряного электрода осторожно, но тщательно очищают лезвием от оксидов или сульфидов серебра, которые могли образоваться при хранении электродов. Вместо механической очистки можно обработать электрод концентрированным раствором аммиака (несколько минут).

Тщательно вымытый стаканчик на 50 см3 устанавливают в штатив модуля и помещают в него с помощью пипетки 20 см3 раствора соляной кислоты. В стаканчик вносят несколько капель раствора нитрата серебра для создания раствора насыщенного относительно ионов серебра (I) (это необходимо для получения хлорсеребряного электрода, обратимого относительно хлорид-ионов). Далее в стаканчике устанавливают: серебряный и стеклянный электроды и один термодатчик.

Подключение электродов и термодатчика производят согласно приложению.

После установления равновесия (3-5 минут) производят измерение ЭДС гальванического элемента и заносят полученное значение в таблицу.

Производят разбавление раствора соляной кислоты в два раза. Для этого, отбирают пипеткой 10 см3 раствора и помещают вместо него 10 см3 дистиллированной воды (целесообразно использовать две пипетки − одну для раствора, другую для воды). После установления равновесия (3-5 минут) производят измерение ЭДС гальванического элемента и заносят полученное значение в таблицу.

Повторяют разбавление с последующим измерением ЭДС 2-3 раза.

Далее строят график в координатах***y–c*1/2**и экстраполируя зависимость до нулевой концентрации определяем значение Е°.

Вычисляют значения lnf± и f± для различных концентраций раствора НС1 и данные заносят в таблицу:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *c*HCl, M | *E*, B | *y* | lnf± | f± |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |

Сделать выводы по работе.

**Лабораторная работа 7. Определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов методом титрования**

**Цель работы:** определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов

**Задачи работы**

1 Определить аналитическую концентрацию соляной и уксусной кислот в растворах различной концентрации

2 Определить рН растворов электролитов и рассчитать активность ионов водорода в анализируемых растворах

**Приборы и реактивы**

1. Растворы соляной и уксусной кислот

2. Дистиллированная вода

3. Раствор фенолфталеина

4. Химические стаканы

5. Колбы

6. Пипетки

7. рН-метр

8. Установка для титрования

9. Индикаторный (стеклянный) электрод

10. Электрод сравнения (хлорсеребряный)

**Обоснование**

Метод измерения ЭДС приложим для определения коэффициентов активности как сильных, так и слабых не полностью диссоциированных электролитов, у которых *a* значительно < 1.

Согласно теории Дебая-Хюккеля, сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциируют на ионы в растворах любой концентрации (*α* = 1). Поэтому концентрация ионов в растворах сильных электролитов равна аналитической (общей) концентрации электролита в растворе (моль/л).

В растворах слабых электролитов концентрация ионов зависит от степени диссоциации электролита. Например, в 1 М растворах одноосновных кислот сильного (*НСl*) и слабого (*СН3СООН*) электролитов аналитическое титрование покажет одинаковое содержание кислотного водорода – 1 моль/л. Однако содержание ионов водорода в этих растворах сильно различается. В 1 М растворе уксусной кислоты степень диссоциации при 25°С 0,0042, поэтому концентрация ионов водорода в этом растворе, согласно уравнению , равна моль/л.

Степень диссоциаций слабого бинарного электролита определяется исходя из закона разведения Оствальда. Для разбавленного раствора α<<1 и закон разведения описывается уравнением откуда

Тогда при 25°С для 1 М раствора *СН3СООН*:

.

Концентрацию ионов водорода в растворе слабой кислоты НА также можно вычислить, если дана общая концентрация кислоты, исходя из константы диссоциации. Из уравнения реакции диссоциации кислоты *НА ↔ Н+ + А–*, согласно закону действия масс, имеем:

Так как степень диссоциации мала, то концентрация молекул кислоты при равновесии *С*НА фактически равна общей концентрации   
кислоты *Скисл*. Из уравнения реакции диссоциации следует, что , поэтому можно записать уравнение константы диссоциации в следующем виде:

откуда:

Так в 1 М растворе *СН3СООН* концентрация ионов водорода при25°С равна:

моль/л.

В растворах слабых электролитов из-за незначительного числа ионов в растворе не может возникнуть ионная атмосфера, поэтому электростатическое взаимодействие ионов практически отсутствует и коэффициент активности без большой ошибки может быть принят равным единице. Тогда активность ионов водорода равна их концентрации в растворе или с учетом уравнения , имеем:

В растворе соляной кислоты вследствие полной диссоциации концентрация ионов водорода равна аналитической концентрации кислоты () и, казалось бы, эта концентрация ионов водорода в растворе должна определять активную кислотность раствора. Однако если определять свойства 1 М раствора *НСl* или любого сильного электролита, то он ведет себя так, будто свободных ионов в растворе меньше их общего количества, что объясняется межионным взаимодействием. Поэтому активность *а*± ионов в растворе определяется уравнением (). Условно считая, что

и , получим:

моль/л.

Так как в растворе соляной кислоты, которая диссоциирует на один катион и один анион () следует:

.

В настоящее время для характеристики содержания ионов водорода в растворе используют водородный показатель - рН. Ни один из методов измерения рН – ни потенциометрический, ни индикаторный не дает значения концентрации ионов водорода, а указывает на активность водородных ионов:

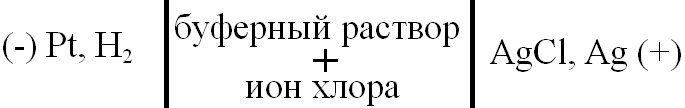
.

Величина , представляющая активность ионов водорода, равна произведению концентрации ионов водорода на коэффициент активности, следовательно,

Водородный показатель – характеристика условная вследствие того, что в его понятие входит активность отдельного иона (иона водорода), тогда как в растворе мы имеем ионы противоположных знаков. Изолировать же ионы одного знака невозможно, поэтому нельзя определить и активность одного иона.

Широкое распространение для массовых определений водородного показателя получает способ стандартизации его практических измерений по различным буферным растворам, имеющим постоянное значение рН. Наиболее точным методом является потенциометрический, основанный на измерении ЭДС гальванических элементов. Для этой цели пользуются так называемыми индикаторными электродами, потенциал которых зависит от активности ионов водорода в растворе. В качестве рН-индикаторных электродов могут быть использованы водородный, стеклянный, хингидронный, или сурьмяный.

Определять рН лучше всего с помощью цепей без переноса. Американское национальное бюро стандартов рекомендует использовать для этой цели цепь типа:



Измерения с такими цепями применяются для определения рН стандартов, используемых для калибровки рН-метров (приборов, применяемых для определения рН растворов).

**Порядок выполнения работы**

Для определения аналитической концентрации кислот используют растворы соляной и уксусной кислот примерно следующих нормальностей: 0,1; 0,01; 0,001.

При аналитическом определении концентрации кислот в три пронумерованные конические колбы переносят определенное количество исходного раствора, например по 5 мл приблизительно   
0,1 н раствора *НСl*, добавляют 3 капли фенолфталеина и быстро титруют 0,05 н раствором щелочи до появления малинового окрашивания. Обычно при стоянии раствора окраска быстро исчезает. Это происходит вследствие нейтрализации избытка щелочи углекислым газом воздуха.

При работе с разбавленными растворами объем проб для титрования полезно увеличить объемы растворов кислот, необходимые для титрования, указаны в таблице 1. Соответственно, следует увеличить объемы колб, применяемых для титрования. Среднее значение трех параллельных титрований всех исходных растворов соляной и уксусной кислот заносят в таблице 1.

Чтобы определить активность ионов водорода (или рН растворов), составляют гальваническую цепь из индикаторного (стеклянного или хингидронного) электрода и электрода сравнения (хлорсеребряного или каломельного) с устойчивым хорошо известным электродным потенциалом.

Перед работой нужно ознакомиться с методикой потенциометрического определения рН растворов. В данной работе в качестве индикаторного электрода удобнее применять стеклянный, а в качестве электрода сравнения - хлорсеребряный и пользоваться рН-метром рН-121.

Наливают в стаканчик 15–20 мл исходного раствора, составляют гальванический элемент, который подключают к измерительному прибору, и определяют рН раствора.

Затем в чистый стаканчик наливают следующий раствор   
(15–20 мл), электроды промывают дистиллированной водой, осушают фильтровальной бумагой. Снова измеряют рН и т.д. Результаты измерений заносят в таблицу 1.

Таблица 7.1 – Определение аналитической концентрации и активности ионов водорода в растворах соляной и уксусной кислот

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Электролит | *НСl* | *СН3СООН* | *НСl* | *СН3СООН* | *НСl* | *СН3СООН* |
| Приблизительная концентрация растворов кислот, н | 0,1 | 0,1 | 0,01 | 0,01 | 0,001 | 0,001 |
| Объемы растворов кислот, необходимые для титрования, мл | 5 | 5 | 20 | 20 | 50 | 50 |
| Объемы 0,05 н раствора *NaOH*, пошедшие на титрование, *V* мл (среднее значение) |  |  |  |  |  |  |
| Аналитическая концентрация кислот *С*, моль/л |  |  |  |  |  |  |
| рН |  |  |  |  |  |  |
| Активность ионов водорода, |  |  |  |  |  |  |
| Коэффициент активности |  |  |  |  |  |  |
| Коэффициент активности , вычисленный по предельному закону Дебая-Хюккеля |  |  |  |  |  |  |
| Концентрация ионов водорода в растворе *СН3СООН* (рассчитанная) |  |  |  |  |  |  |

**Задания:**

1 Заполнить таблицу 1. Рассчитать аналитическую концентрацию растворов кислот по уравнению:

2 Указать, с помощью какого индикаторного электрода проводилось определение рН растворов кислот. Назвать электрод сравнения и записать электрохимическую схему гальванического элемента

3 Исходя из значений рН, рассчитать активность и коэффициент активности ионов водорода в растворах соляной и уксусной кислот. Сделать вывод, как изменяется с разбавлением раствора *НСl*. Рассчитать в растворах *НСl* по ПЗДГ и сопоставить эти значения с экспериментальными

4 Рассчитать концентрацию ионов *Н+* в растворах *СН3СООН* различной концентрации по уравнению . Сопоставить концентрацию и активность ионов водорода в растворах *СН3СООН*; сделать вывод о величине коэффициента активности. Сопоставить активность ионов водорода в растворах сильной (*НСl*) и слабой (*СНзСООН*) кислот с их аналитической концентрацией. Сделать вывод по итогам эксперимента и результатам расчета.

**Лабораторная работа8.Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ»**

**1. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ**

Адсорбционное уравнение Гиббса имеет следующий вид:

(моль/см2),

где С – концентрация ПАВ (моль/л);

R – универсальная газовая постоянная; 8,32∙107 эрг/моль∙К

T – абсолютная температура, К;

– поверхностная активность вещества (названа по предложению Ребиндера).

При малых концентрациях *ПАВ* в растворе *dC ≈ ΔC ≈ C* и уравнение Гиббса имеет вид:

где *∆σ = σ0 − σ* – поверхностное или двумерное давление.

После определения величины предельной адсорбции Г∞ графическим способам можно рассчитать площадь, приходящуюся на 1 молекулу *ПАВ* в поверхностном слое S0 и толщину адсорбционного слоя *l*∞ по формулам:

Б.А. Шишковский опытным путем вывел зависимость поверхностного натяжения от концентрации жирных кислот в водных растворах:

где σ0 – поверхностное натяжение воды;

*σ* – поверхностное натяжение растворов кислот;

с – концентрация, моль /л;

а и b – эмпирические константы.

***Пример 1.***

При изучении адсорбции стеариновой кислоты *С17Н35СООН* на поверхности водного раствора определено, что максимальная величина адсорбции *Г*∞=7,465·10-10 моль·см-2. Плотность кислоты 0,85 г·см-3. Найти площадь поперечного сечения молекулы *S* и длину молекулы *l*.

**Решение:**

Площадь, занимаемая одним молем кислоты при образовании мономолекулярного слоя, есть величина, обратная *Г*∞:

= 1,340 109 моль-1·см2.

Тогда площадь, занимаемая одной молекулой, или же площадь поперечного сечения молекулы:

S = = 22,2 ∙10-16 см2.

Объем одного моля кислоты равен отношению молярной массы к плотности:

ρ = = см∙моль-1.

Если молекулы кислоты расположены в виде монослоя, то высота монослоя или же длина молекулы определяется из соотношения:

*V* = *S* ·*l* ·*N A*.

отсюда *l*·= =25∙10-16 см.

Следует отметить, что впервые в истории химии размеры молекулы были определены на основании уравнений Гиббса и Ленгмюра, а впоследствии подтверждены и другими методами.

**Ответ:** S = 22,2 ∙10-16 см2, *l*·=25∙10-16 см.

***Пример 2.***

Изменение поверхностного натяжения σ водных растворов масляной кислоты С3Н7СООН с концентрацией **С** при температуре 200С подчиняется эмпирическому уравнению Шишковского, где *b*=0,0298 Н·м-1 и *а*=19,84 л·моль-1. Поверхностное натяжение чистой воды при 200С равно *σ0* = 0,007275 Н·м-1. Найти поверхностное натяжение и величину адсорбции для 0,01М раствора кислоты. Рассчитать предельное значение адсорбции *Г∞*.

**Решение:**

По уравнению Шишковского находим значение *σ* для 0,01 молярного раствора кислоты:

= 00,07275 − 0,0298⋅ lg (1+19,84 ⋅ 0,01) = 0,07041*Н* ⋅ *м*−1.

Величину адсорбции Г находим по уравнению Гиббса:

.

Производная при С=0,01 моль·л-1 равна:

= − Н∙л∙м-1∙моль-1.

Таким образом, адсорбция равна:

= = = 8,789 ∙10-7 моль∙м-2.

При больших концентрациях: 1+ *a* ⋅*С* ≈ *а* ⋅*С* ,

= = = 5,31 10-6 моль∙м-2.

**Ответ:** = 5,31 10-6 моль∙м-2.

**Работа 8.1 Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера**

**Цель работы:** определить поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей

**Задачи работы**

1. Определить константу сосуда

2. Рассчитать поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей и сопоставить с табличными значениями

**Приборы и реактивы**

1. Прибор Ребиндера

2. Дистиллированная вода

3. Этиловый спирт

4. Бензол

5. Толуол

6. Глицерин

7. Центрифужные пробирки

8. Конические колбы

**Обоснование работы**

Для практических измерений поверхностного натяжения удобно пользоваться прибором, разработанным П. А. Ребиндером. Он состоит из сосуда Ребиндера 1, манометра 2 и водного аспиратора 3, создающего в установке разряжение (рисунок 1).

Размер сосуда Ребиндера: высота 6 см, диаметр 1,5–2 см. Он может быть заменен центрифужной пробиркой, при этом капилляр с пробкой вставляется по центру пробирки. Основной частью сосуда Ребиндера является трубка *а* с капиллярным кончиком, который должен иметь острые, ровные края. Если трубку с капиллярным кончиком опустить в жидкость, а затем в установке создать разряжение, то при некотором давлении *р* из капилляра выскочит пузырек воздуха. Это происходит тогда, когда избыток внешнего давления оказывается достаточным для преодоления поверхностного натяжения жидкости.

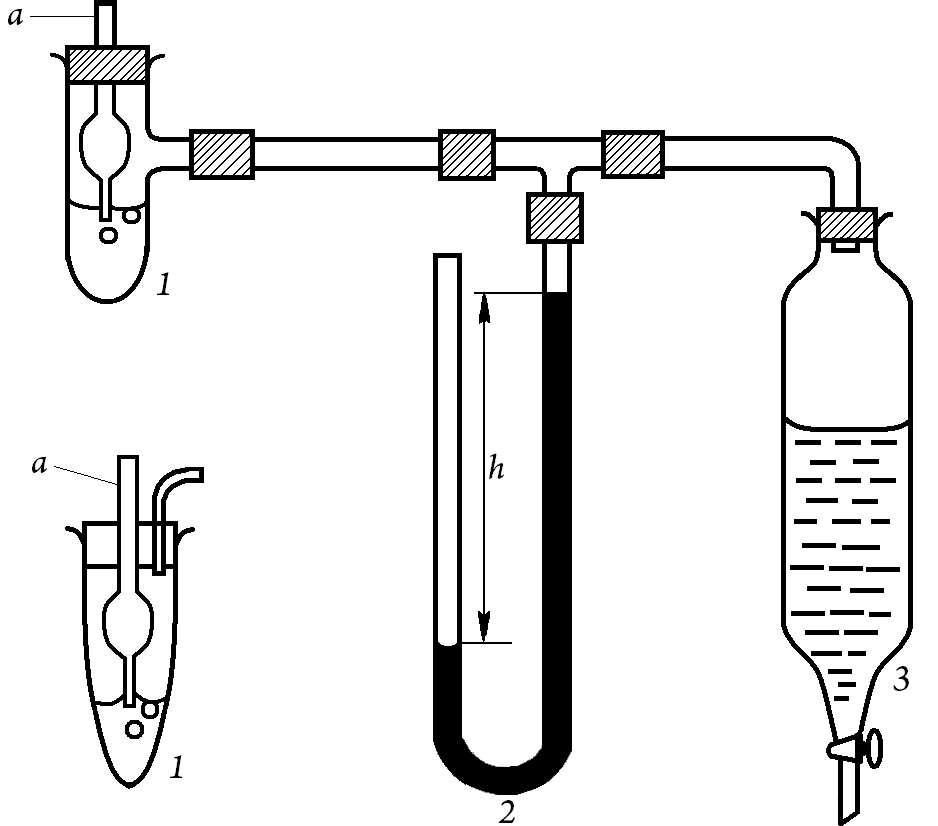
**

Рисунок 8.1 – Установка Ребиндера для определения поверхностного натяжения жидкостей по методу наибольшего давления газовых пузырьков:

1 – сосуд Ребиндера; 2 – манометр; 3 – водяной аспиратор

Показание манометра в момент проскока пузырька зависит не только от поверхностного натяжения испытуемого раствора, но и от размеров капиллярного кончика. Максимальное давление в пузырьке равно силе поверхностного натяжения жидкости в капилляре с радиусом *r*.

где *К* – константа, зависящая от размеров капиллярного кончика,

– поверхностное натяжение,

– давление жидкости в пузырьке.

Значение *К*, определяют, используя стандартную жидкость с известным поверхностным натяжением *σ0*, для чего берут дистиллированную воду, тогда

Для двух жидкостей с поверхностным натяжением *σ0* и *σ* при определении давления с одним и тем же капилляром имеем:

Следовательно:

Тогда:

В манометрической трубке (*h* миллиметров водяного столба):

Отношение есть величина постоянная – константа капилляра *K*:

,

откуда

.

Рекомендуется работать с капиллярами, для которых .

**Порядок выполнения работы**

Перед началом работы сосуд Ребиндера и трубку с капилляром промывают хромовой смесью и дистиллированной водой, так как малейшее загрязнение этой части прибора приводит к ошибке в измерениях. Из капилляра оставшуюся жидкость удаляют путем легкого прикосновения к фильтровальной бумаге.

Определение константы капилляра производят следующим образом. В сосуд Ребиндера наливают столько дистиллированной воды, чтобы в плотно закрытом резиновой пробкой сосуде капилляр только касался поверхности воды, слегка приподнимая ее (рис. 8.1). Если воды в сосуде немного больше и капилляр погружен глубоко, то, передвигая трубку *а* в пробке, добиваются касания капилляром поверхности воды или ее избыток отбирают пипеткой.

Открывая кран аспиратора, создают такое разряжение внутри установки, чтобы через капиллярный кончик пузырьки воздуха проходили со скоростью примерно по одному два в секунду. Нельзя допускать образования устойчивых гроздьев пузырьков или слишком медленного их возникновения.

Перед измерением установку обязательно проверяют на герметичность. Для этого в приборе создают разряжение и закрывают зажим аспиратора; если установка герметична, то разность уровней манометрической жидкости не должна изменяться.

Установив определенную частоту проскакивания пузырьков воздуха, производят по манометру не менее трех отсчетов максимальной разности уровней манометрической жидкости в левом и правом колене манометра *h* (миллиметров водяного столба). Отсчет *h0* производят в момент проскока пузырьков воздуха, так как разность уровней манометрической жидкости все время колеблется. При образовании пузырька устанавливается определенное давление, когда пузырек лопается, давление сразу падает и затем опять начинает повышаться вследствие возникновения нового пузырька. Рассчитывают константу капилляра по уравнению (). Значение поверхностного натяжения воды *σ0* при комнатной температуре находят в справочнике. Затем определяют поверхностное натяжение индивидуальных веществ (этилового спирта, бензола, толуола, глицерина) при комнатной температуре.

Бензол наливают в сосуд Ребиндера под тягой, остатки его после измерений выливают в склянку для отходов бензола, находящуюся в вытяжном шкафу.

Для определения поверхностного натяжения при определенной температуре сосуд Ребиндера с исследуемой жидкостью помещают в водяной термостат и спустя 10 мин приступают к измерению.

При определении поверхностного натяжения, индивидуальных жидкостей сосуд Ребиндера и трубку *а* обязательно промывают спиртом-ректификатом и осушают струей воздуха с помощью резиновой груши. Жидкость наливают в чистый сухой сосуд Ребиндера, закрывают пробкой с трубкой *а* и приступают к определению максимальной разности уровней манометрической жидкости в момент проскока пузырьков воздуха *h*.

Поверхностное натяжение рассчитывают по уравнению и сопоставляют полученные данные с табличными величинами. Убедившись в правильности определения поверхностного натяжения, приступают к выполнению второй работы.

**Задания**

1 Заполнить таблицу 8.1

2 Рассчитать поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей и сопоставить с табличными значениями

3 Сделать вывод по результатам эксперимента

Таблица 8.1 – Определение поверхностного натяжения индивидуальных жидкостей и сопоставление полученных данных с табличными значениями

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | *t°* опыта = ... *°С*  Константа капилляра *К* = ... | | | | | |
| Разность уровней манометра *h*, мм | | | | *σ*, эрг/см2 | |
| 1 | 2 | 3 | среднее | опыт | таблица |
| Вода |  |  |  |  |  |  |
| Этиловый спирт |  |  |  |  |  |  |
| Бензол |  |  |  |  |  |  |
| Глицерин |  |  |  |  |  |  |

**Работа 8.2 Определение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ» по изменению поверхностного натяжения растворов**

**Цель работы:** определить адсорбцию ПАВ на границе раздела «жидкость-газ»

**Задачи работы:**

1 Определить поверхностное натяжение водных растворов ПАВ различных концентраций

2. Построить изотерму поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ

3. Рассчитать по уравнению Гиббса, исходя из изотермы поверхностного натяжения, величину адсорбции

4. Построить изотерму адсорбции ПАВ на границе раздела «раствор-воздух»

5. Рассчитать площадь *S0*, занимаемую одной молекулой ПАВ, и толщину адсорбционного слоя *l∞* на границе раздела раствор-воздух

**Порядок выполнения работы**

Исследование адсорбции ПАВ на границе раздела раствор-воздух методом измерения поверхностного натяжения выполняют следующим образом. Для работы могут быть использованы следующие исходные растворы ПАВ: 2 М раствор этилового спирта; 1,5 М растворы пропилового и изопропилового спирта; 0,5 М раствор бутилового спирта; 0,2 М раствор изоамилового спирта; 0,1 М раствор амилового спирта; 2 М раствор уксусной кислоты; 1 М раствор пропионовой кислоты; 0,5 М раствор масляной кислоты; 0,01 М раствор n валерьяновой кислоты.

Из исходного раствора ПАВ готовят растворы различной концентрации посредством разбавления вдвое. Берут шесть сухих пронумерованных конических колб объемом 50–100 мл. В пять колб № 2–6 наливают пипеткой по 10 мл дистиллированной воды. Переносят пипеткой по 10 мл исходного раствора в первую и вторую колбы. Перемешивают путем встряхивания разбавленный вдвое раствор во второй колбе и ополаскивают несколько раз пипетку, заполняя ее раствором и выливая обратно в колбу. Затем этой же пипеткой отбирают 10 мл приготовленного раствора из второй колбы и добавляют его в следующую колбу, перемешивают и т. д. до тех пор, пока не получат шесть растворов различной концентрации.

Измерение *σ* приготовленных растворов ПАВ начинают с наиболее разбавленного раствора и постепенно переходят к растворам большей концентрации. Перед измерением поверхностного натяжения *σ* сосуд Ребиндера и трубку дважды ополаскивают исследуемым раствором, удаляя из капиллярного кончика оставшуюся жидкость прикосновением капилляра к фильтровальной бумаге.

Таблица 8.2 – Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ ... в зависимости от концентрации и адсорбция ПАВ на границе раздела раствор-воздух

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *t* опыта = ... °С | | | | | | Константа капилляра *К* – ... | | |
| №  п/п | *С*,  моль/л | *h*, мм | | | | *σ*,  эрг/см2 | *z*,  эрг/см2 | *Г*,  моль/см2 |
| 1 | 2 | 3 | среднее |
| 1 |  |  | | | |  |  |  |
| 2 |  |  | | | |  |  |  |
| 3 |  |  | | | |  |  |  |
| 4 |  |  | | | |  |  |  |
| 5 |  |  | | | |  |  |  |
| 6 |  |  | | | |  |  |  |

**Задания:**

1 Заполнить таблицу 8.2, рассчитать по вышеприведенному уравнению поверхностное натяжение *σ* водных растворов ПАВ, значения которых занести в таблицу

2 На границе раздела водный раствор ПАВ - воздух, исходя из значений поверхностного натяжения σ, построить графики и произвести расчеты:

а) вычертить на миллиметровой бумаге изотерму поверхностного натяжения . Масштаб для построения изотермы: если исходная концентрация ПАВ 0,5 или 1,5–2 моля, то на оси абсцисс надо ваять соответственно 80 мм или 120 мм, а на оси ординат 2 эрга – 10 мм. Изотерма поверхностного натяжения падает с увеличением концентрации сначала быстро, а затем падение замедляется, и изотерма приближается к некоторой прямой параллельной оси абсцисс, так как поверхностное натяжение достигает наименьшего значения и не изменяется с увеличением концентрации ПАВ вследствие достижения предела адсорбции;

б) рассчитать величину адсорбции ПАВ. Зависимость адсорбции и равновесной концентрации ПАВ *С* дает уравнение Гиббса:

Это уравнение позволяет по изотерме поверхностного натяжения вычислить величину адсорбции. Такое вычисление удобно производить графическим методом. Крутизна наклона изотермы, определяемая тангенсом угла наклона, характеризует поверхностную активность *G* (уравнение ). К изотерме поверхностного натяжения в разных точках (рисунок 7.2), отвечающих взятым концентрациям, строят касательные до пересечения их с осью ординат. Например, точка *а* на изотерме соответствует поверхностному натяжению 0,25 М раствора ПАВ: через нее проводят касательную *аb* и линию, параллельную оси абсцисс *ad*, определяют тангенс угла наклона , следовательно, .

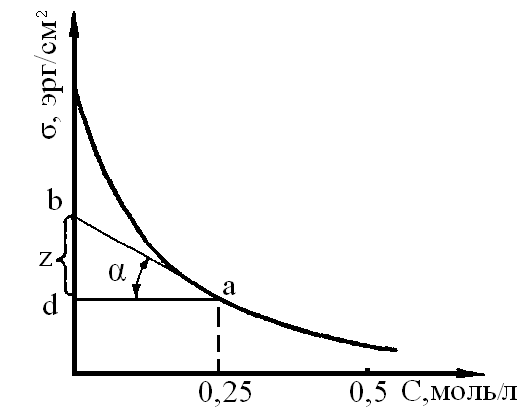


Рисунок 8.2 – Расчет адсорбции графическим методом по изотерме поверхностного натяжения

Подставив длину отрезка *bd*, выраженную в единицах поверхностного натяжения, обозначенную через *z*, в уравнение Гиббса получают:

При расчетах *R* выражают в эргах (*R* = 8,32·107 эрг/моль-град). Таким способом рассчитываются величины адсорбции для тех концентраций, для которых в соответствующих точках на кривой построены касательные

3 Исходя из изотермы Гиббса поверхностного натяжения, графически определить *z* и по уравнению рассчитать адсорбцию для всех исследуемых растворов ПАВ. Полученные значения величин *z* и адсорбции *Г* занести в таблицу 1:

а) построить изотерму адсорбции , откладывая на оси opдинат адсорбцию (моль/см2), на оси абсцисс – концентрацию (моль/л);

б) зная максимальную адсорбцию ПАВ *Г∞* рассчитать площадь *S0*, приходящуюся на одну молекулу ПАВ в поверхностном слое, по уравнению:

где *N0* – число Авогадро.

в) рассчитать толщину адсорбционного слоя *l∞* по уравнению:

где *M* – молекулярная масса

*d* – плотность ПАВ.

г) сделать вывод об изменении поверхностного натяжения, величины адсорбции с увеличением концентрации ПАВ в растворе

**Лабораторная работа № 9 Изучение процессов сорбции ионов металлов на ионообменных смолах**

**Цель:** определить ионно-обменную емкость смолы КУ-2-8 по отношению к ионам меди

**Задачи**

1. Определить максимальную ионно-обменную емкость по ионам меди

2. Построить изотерму сорбции

**Приборы и реактивы**

1. Учебно-лабораторный комплекс «Общая химия» в следующей комплектации: центральный контроллер, модуль «Фотоколориметр»

2. Раствор сульфата меди 0.5 М (стандартный раствор №1)

3. Раствор сульфата меди 0.005 М (стандартный раствор №2)

4. Аммиак, 12 %-ный раствор

5. Ионно-обменная смола КУ-2-8

6. Дистиллированная вода

7. Конические колбы

8. Мерные колбы емкостью 25 мл и 50 мл

9. Пипетки градуированные емкостью 1 мл, 2 мл и 5 мл

10. Набор кювет*,* толщина 3см

11. Весы

**Обоснование**

Адсорбция – процесс концентрирования вещества на поверхности адсорбента. Наиболее распространённым адсорбентом, широко используемым в различных технологических процессах, является активированный уголь. Равновесие адсорбционных процессов, как правило, описывается изотермой адсорбции, показывающей зависимость количество адсорбированного вещества, отнесённого к массе адсорбента от равновесной концентрации адсорбата. Существуют различные типы изотерм адсорбции, но наиболее часто используемые являются изотермы Ленгмюра:

*,*

где *К* – константа адсорбции,

*С* – равновесная концентрация адсорбата,

*А* – количество адсорбированного вещества, моль/г.

Ипользуется также изотерма Френдлиха:

*,*

где *К* – константа адсорбции,

*С* – равновесная концентрация адсорбата,

*А* – количество адсорбированного вещества, моль/г,

1/n – эмпирический показатель.

Описание процесса адсорбции соответствует описанию мономолекулярной адсорбции и имеет некоторые ограничения, т.к. процесс адсорбции не всегда носит мономолекулярный характер адсорбированного слоя. Изотерма Френдлиха, как правило, используется при описании реальных технологических процессов и носит эмпирический характер.

Для определения количества адсорбированного вещества необходимо знать исходную концентрацию адсорбата в растворе, его равновесную концентрацию (конечную) и массу адсорбента. В данном случае количество адсорбированного вещества определяется как:

*,*

где ‒ количество адсорбированного вещества,

‒ исходная концентрация адсорбата в растворе,

‒ равновесная (конечная) концентрация адсорбата в растворе,

‒ масса адсорбента,

‒ объем раствора.

При определении типа изотермы сорбции проводится линеризация измерений в координатах: для изотермы Френдлиха*: «InA–InC»*, для изотермы Ленгмюра: «*1/А–С»*.

Одной из разновидностью процесса сорбции является ионообменные процессы с участием, так называемых, ионно-обменных смол. Принцип их действия можно описать следующей схемой: на поверхности ионообменника имеется большое количество ионов, как правило, ионов щелочных металлов. При контакте с раствором, содержащим ионы других металлов, происходит обмен ионами, так как ионы находящиеся в растворе обладают большим сродством к поверхности, чем ионы щелочных металлов. В результате реакции обмена происходит процесс обогащения поверхности ионами из раствора и выходом ионов щелочных металлов в раствор. Условно реакция может быть описана по схеме:

Na2X + Cu2+ = CuX + 2Na+

где *Х –* органическая часть ионно-обменных смол.

Данный метод получил большое распространение при очистке сточных вод от ионов тяжёлых металлов, умягчении воды.

Метод определения концентрации катионов *Сu2+* основан на оценке взаимодействия растворённого вещества со светом определённой длины волны. Для проведения фотоколориметрического анализа необходимо проведение следующих операций:

1. Определение оптимальной длины волны. Для этого готовится стандартный раствор сульфата меди (II). Добавляется раствор аммиачной воды для получения насыщенного синего раствора аммиачного комплекса меди и проводится измерение оптической плотности раствора в зависимости от длины волны проходящего света. Длина волны в данном случае выбирается такая, при которой отмечается наибольшая оптическая плотность раствора, то есть для которой наблюдается наибольшее взаимодействие вещества и света.

2. Построение калибровочного графика зависимости оптической плотности от концентрации растворённого вещества с использованием длин волны определённой в пункте 1. Для построения калибровочного графика готовятся стандартные растворы с различной концентрацией растворённого вещества. После чего проводятся измерения их оптических плотностей. Затем строится калибровочный график. При определении концентрации метиленового синего используется только та часть графика, где наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации. Определение содержания метиленового синего в рабочих растворах возможно только в пределах, определяемых калибровочным графиком.

3. При оценке концентрации рабочих растворов необходимо провести первичную оценку раствора, т.к. человеческий глаз наиболее чувствительный метод определения цвета раствора и его насыщенности. Для этого необходимо сравнить цвет раствора и его интенсивность с растворами, приготовленными для построения калибровочного графика. Если цветовая насыщенность рабочего раствора выше, чем у стандартного раствора самой высокой концентрации, то необходимо провести его разбавление.

**Порядок проведения работы**

Готовится серия растворов сульфата меди с концентрацией 0,005 М; 0,001 М; 0,02 М; 0,03 М; 0,04 М; 0,05 М; 0,06 М. Для этого в шесть мерных колб вместимостью 50,0 мл вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мл стандартного раствора меди №1.

Готовим 7 навесок адсорбента по 0,1 г. Приготовленные навески помещаются в конические колбы и заливаются 20 мл раствора сульфата меди с различной концентрацией. Процесс сорбции проводится в течение 24 часов.

После сорбции проводится оценка равновесной концентрации адсорбата в растворе. Для этого раствор фильтруют, полученный раствор анализируется фотоколориметрически.

***Построение градуировочного графика***

Готовится 5 эталонных растворов с содержанием меди (II) 0.0005М; 0,002М; 0,004М; 0,006М; 0,008М. Для этого в пять мерных колб вместимостью 25,0 мл вноситься 0,25; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мл стандартного раствора меди №2. В каждую из колб добавляется по 3 мл раствора аммиака. Растворы разбавляются дистиллированной водой до меток. В качестве раствора сравнения используется дистиллированная вода. Раствор сравнения помещается в кювету толщиной 3,0 см. Ручкой установки длин волн устанавливается длина волны λ = 620 нм. В кюветное отделение модуля «Фотоколориметр» устанавливается кювета с раствором сравнения.

Модуль «Фотоколориметр» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, а контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ–порта. Контроллер включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Фотоколориметр». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливаются галочки напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появятся текущие значения интенсивности светового потока в условных единицах). Далее необходимо установить значение силы тока в столбце «Исполнительные устройства» так, чтобы значение интенсивности соответствовало значению близкому к максимальному. Полученное значение интенсивности I0будет использовано при расчёте оптической плотности. Остальные опции в столбце «Использованные устройства» должны быть отключены.

Помещают стандартный раствор в кювету толщиной 3,0 см, начиная с наименьшей концентрации. Кювету устанавливают в кюветное отделение модуля «Фотоколориметр». Длину волны и силу тока оставляют прежней.

В ходе работы изменяется концентрация раствора, поэтому устанавливается режим измерения по варьируемому параметру. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» отключается пункт «Автоматический режим» (необходимо снять галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: для всех работ рекомендуется проводить измерения через 10 с. Для этого в поле «Интервал измерений» выставляется значение «10».

Далее в соответствующих полях вводится значение параметра: концентрация фотометрируемого раствора. Для каждого стандартного раствора производится измерение интенсивности светового потока путём нажатия кнопки «Измерение». Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения интенсивности передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график нажатием кнопки с видом графика на панели инструментов. Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Выбирается для оси абсцисс (х) «Варьируемый параметр», а для оси ордина (у) – требуемый канал, в нашем случае –«1. ЭДС».

Для того чтобы оценить значение оптической плотности и построить градуировочный график необходимо передать полученные значения интенсивности на результирующий график путём нажатия «Все точки на рез.график». Далее необходимо оценить значение оптической плотности как А = Ig(I0/I). Для этого в закладке «Результат» необходимо ввести формулу для пересчёта оси Y в правом нижнем углу (например, Iog10(5,0375/у)) и нажать кнопку «Расчёт».

Для нахождения уравнения прямой, описывающей градуировочный график методом МНК необходимо нажать кнопку (вставить из fig 5). Далее произвести расчёт параметров уравнения прямой с помощью кнопки «Расчёт».

Для определения концентрации ионов меди в растворе после сорбции в мерную колбу вместимостью 25 мл вводится аликвота анализируемого раствора (5 мл) и разбавляется водой до метки. Раствор фотометрируется в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика. Перед фотометрированием анализируемого раствора определение I0 повторяется, сила тока остаётся прежней. Затем рассчитывается значение оптической плотности исследуемого раствора по формуле . По значению с помощью уравнения прямой градуировочного графика находится соответствующее ему значение концентрации.

Затем строится изотерма сорбции А = f(С0), определяется максимальная ионообменная ёмкость по меди Аmax. Определяется тип полученной изотермы, путём построения зависимости в координатах «InA –InC» и «I/А –С». Делается вывод о механизме сорбции.

**2.2 Задания к лабораторным работам**

**2.2.1 Задания к лабораторной работе № 1 «Определение тепловых эффектов реакций ионного обмена» и лабораторной работе № 2 «Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей»**

**Вопросы и задачи**

1. Объясните, почему внутренняя энергия изолированной термодинамической системы величина постоянная?

2. Что называется тепловым эффектом химической реакции?

3. Что называется теплотами образования и сгорания веществ?

5. Докажите, что закон Гесса – частный случай первого закона термодинамики.

6. Как рассчитывается тепловой эффект химических реакций по теплотам образования и сгорания при стандартных условиях?

7. Какова взаимосвязь между *Qv* и *QP*для химических реакций, протекающих в газовой фазе?

8. Приведите уравнение Кирхгофа в интегральной форме и поясните, для каких практических целей оно используется.

9. При каких условиях тепловой эффект реакции не зависит от температуры?

10. Какой физический смысл величины *ΔНо* в   
выражении *ΔН=ΔНо + ∫ΔСрdТ*?

11. Найти разность между и при температуре 25°С для следующих химических реакций:

а) N2 + 3Н2 ↔ 2NH3,

б) 2С(т) + О2 → 2СО,

в) 2SО2 + О2 ↔2SO3,

г) NH4Cl(т) ↔ NH3 + НСl.

12. Тепловой эффект реакции N2 + 3Н2 ↔ 2NH3 при постоянном давлении = 46,26 кДж/моль при температуре 25°С. Определить для этой же реакции при стандартной температуре.

13. Тепловой эффект сгорания нафталина до диоксида углерода и воды (в жидком состоянии) при постоянном объеме и 18°С равен 5162кДж/моль. Определить тепловой эффект сгорания нафталина при постоянном давлении и той же температуре.

14. Определить тепловой эффект химической реакции:

С2Н5ОН +3 О2 → 2СО2 + 3Н2О(ж)

исходя из следующих термохимических данных:

1 С + О2 → СО2 ∆Н1 = −394 кДж/моль;

2 Н2 + O2 → Н2О(ж) ∆Н2 = −285 кДж/моль;

3 2С + 3Н2 + O2 → C2H5ОН ∆H3 = −278,2 кДж/моль.

15**.** Определить теплоту образования нафталина

10С + 4Н2 → С10Н8

при постоянном давлении и температуре 18°С, если известны теплоты следующих химических реакций:

1) С10Н8 + 12О2 → 10СО2 + 4Н2О(ж) ∆H1 = −5162кДж/моль;

2) С + О2 → СO2 ∆Н2 = −394кДж/моль;

3) H2 + O2 → H2O(ж) ∆Н3 = −285кДж/моль.

16. Какие формулировки второго закона термодинамики вам известны.

17. Что обозначает постулат «вечный двигатель второго рода» невозможен.

18. Сформулируйте второй постулат Клаузиуса. Поясните физический смысл теплоемкости и энтропии.

19. Рассмотрите принцип расчета изменения энтропии *∆S* в различных равновесных процессах.

20. Как рассчитать изменение энтропии *∆S* фазовых превращений веществ, процессов изотермического сжатия – расширения идеального газа, процессов смешения идеальных газов?

21. Как изменяется энтропия вещества при его нагревании и охлаждении?

22. Рассмотрите объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы.

23. В чем состоит сущность тепловой теоремы Нернста и постулата Планка?

24. В Каких случаях постулат Планка справедлив и на какие системы он не распространяется?

25. Каким образом можно рассчитать величину абсолютной энтропии *S* веществ?

26. Каким образом рассчитывается изменение энтропии *ΔS* химической реакциипри стандартных условиях и для каких целей используется это значение?

27. В чем состоит статистический характер второго закона термодинамики?

28. Поясните статистический смысл энтропии и ее связь с термодинамической вероятностью.

**2.2.2 Задания к лабораторной работе № 3 «Определение константы диссоциации слабого и сильного электролитов методом измерения электропроводности растворов с использованием реохордного моста», лабораторной работе № 4 «Определение константы диссоциации слабых кислот методом кондуктометрии с использованием лабораторного комплекса», лабораторной работе № 5 «Определение константы гидролиза солей потенциометрическим методом», лабораторной работе № 6 «Определение среднего коэффициента активности электролита методом потенциометрии» и лабораторной работе № 7 «Определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов методом титрования»**

**Вопросы и задачи**

1. Выразите константу равновесия реакции, протекающей в растворе через концентрации и активности. Отличаются ли эти константы друг от друга?

2. Что такое активность электролитов, ионов, коэффициент активности и как они могут быть определены?

3. Что такое ионная сила раствора? Рассчитайте величину ионной силы для 0,01М раствора сульфата аммония.

4. В чем заключается сущность закона ионной силы?

5. Сформулируйте основные положения теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Какие допущения используются при выводе основного уравнения этой теории?

6. Рассмотрите уравнение первого, второго и третьего приближений теории Дебая-Хюккеля, поясните их.

7. Какие модифицированные уравнения были предложены для расширения концентрационных пределов теории Дебая-Хюккеля?

8. Рассмотрите основное расчетное уравнение в теоретической модели Робинсона-Стокса. Какие дополнительные слагаемые вводятся в это уравнение по сравнению с теоретическим уравнением Дебая-Хюккеля?

9. Введите понятие об электропроводности растворов электролитов.

10. Что называется удельной электропроводностью? Постройте график зависимости удельной электропроводности от концентрации и разведения для сильных и слабых электролитов?

11. Что называется эквивалентной электропроводностью? Как зависит эквивалентная электропроводность от разведения растворов электролитов?

12. Рассмотрите связь электропроводности со скоростью движения и подвижностью ионов.

13. Сформулируйте закон Кольрауша, оцените возможности его применения.

14. Рассмотрите зависимость эквивалентной электропроводности от корня квадратного из концентрации для сильных и слабых электролитов в водных растворах.

15. Как рассчитать степень диссоциации ***α*** и константу диссоциации ***Кдис*** на основе данных по электропроводности растворов?

16. Почему подвижности ионов H+ и OH– резко отличаются от подвижностей остальных ионов?

17. Рассмотрите принцип действия стеклянного электрода.

18. Назовите условия превращения химической энергии в электрическую и с помощью каких химических реакций это можно осуществить.

19. Рассмотрите примеры электродов, обратимых относительно катионов и анионов.

20. Что такое стандартный электродный потенциал? Каким образом они могут быть измерены?

21. Рассмотрите принцип работы элемента Якоби–Даниэля и химические процессы, протекающие при его работе.

22. Что такое электрохимические цепи с переносом и без переноса? Приведите примеры.

23. Рассмотрите уравнение Нернста для расчета ЭДС элемента Якоби-Даниэля.

24. Приведите вывод уравнения Нернста.

25. Как рассчитать ЭДС концентрационной цепи?

26. Как влияет активность KCI на величину электродного потенциала каломельного и хлорсеребряного электродов?

27. Охарактеризуйте гальваническую цепь, которая может быть использована для определения pH среды.

28. Рассмотрите сущность методов потенциометрии и ионометрии, классификацию ионоселективных электродов.

29. Электродвижущая сила хингидронно-коломельной цепи при 25°C равна 0,337 В. Вычислить рН раствора.

30. Определить ЭДС медной концентрационной цепи при 180С, если концентрации Сu2+ в растворах равны 1 моль/л и 0,1 моль/л. Коэффициенты активности в растворах этих концентраций соответственно равны 0,05 и 0,16.

31. Определить активность BaCI2 в 0,1М растворе, если γ±=0,501.

Кислотность раствора (рН) равна 5,2. Вычислить активность ионов Н+ в растворе в моль на литр. Чему равна активность гидроксид – ионов? Рассмотреть методы определения рН.

32. Определить степень и константу электролитической диссоциации 0,05н раствора СН3СООН, удельная электропроводность которого при 180С равна 3,25·10-4Ом-1·см-1.

33. Рассмотреть физический смысл эквивалентной электропроводности. Вычислить эквивалентную электропроводность 0,125М раствора СН3СООН, удельная электропроводность которого при 180С 0,00054 Ом-1 см-1. Чему равна степень диссоциации? Предельные подвижности ионов Н+ и СН3СОО- найти в справочнике. Вычислить константу диссоциации.

34. Удельная электропроводность 0,05 н. раствора уксусной кислоты СН3СООН равна 3,24·10-4, 0,0001 н. раствора CH3COONa – 7,75·10-6. Подвижности ионов водорода и натрия соответственно равны 314,9 и 43,5. Определить константу диссоциации СН3СООН, считая соль полностью дисоциированной.

35. Константа диссоциации NH4OH равна 1,79 ∙10-5. Определить концентрацию NH4OH, при которой степень диссоциации будет равна 0,01 и эквивалентную электропроводимость раствора, если подвижности ионов NH4+ иOH- соответственно равна 73,7 и 200.

36. Удельное сопротивление 0,05М раствора С3Н7СООН (масляной кислоты) 2,77∙103 Ом∙см. Предельные подвижности катиона и аниона соответственно равны 349,8 и 33,2 Ом-1 см2∙г-экв-1. Вычислить эквивалентную электропроводность, степень диссоциации и константу диссоциации С3Н7СООН.

37. При 25°С удельная электропроводность раствора этиламина С2Н5NH2 при разведении 16л 1,321 ∙ 10-3 Ом-1∙см-1, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении 232,6 Ом-1∙см2 г-экв. Найти степень и константу диссоциации.

38. Константа диссоциации NH4OH равна 1,79·10-5. Определить концентрацию NH4OH, при которой степень диссоциации будет равна 0,01 и эквивалентную электропроводимость раствора, если подвижности ионов NH4+ и OH- соответственно равна 73,7 и 200.

**2.2.3 Задания к лабораторной работе № 8 «Определение поверхностного натяжения жидкостей методом Ребиндера. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ» и лабораторной работе № 9 «Изучение процессов сорбции ионов металлов на ионообменных смолах»**

**Вопросы и задачи**

1. Что представляют собой поверхностные явления, происходящие на границе раздела фаз жидкость – газ?

2. Поясните сущность поверхностного натяжения жидкостей. В каких единицах оно выражается?

3. Перечислите важнейшие виды сорбционных процессов. Дайте определение понятий «сорбция», «абсорбция», «адсорбция», «хемосорбция».

4. На какие группы делятся растворенные в жидкостях вещества по их влиянию на величину поверхностного натяжения? Охарактеризуйте эти вещества.

5. Что такое дифильные молекулы? Приведите примеры химических соединений с дифильными молекулами.

6. Напишите уравнение Гиббса, постройте изотерму адсорбции, поясните ее.

7. Как рассчитать площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ в насыщенном поверхностном слое и толщину адсорбционного слоя?

8. Сформулируйте правило Траубе-Дюкло, поясните при каких условиях оно справедливо.

9. Рассмотрите уравнения Шишковского, объясните смысл эмпирических констант в уравнении Шишковского

10. Каким образом используется уравнение Шишковского для проверки возможности применения правила Траубе-Дюкло к отдельным классам органических соединений?

11. В чем состоит отличие адсорбции на твердой поверхности от адсорбции на поверхности жидкости?

12. Что такое физическая и химическая адсорбция, в чем их сущность?

13. Как рассчитать величину адсорбции в системе твердое – жидкость?

14. На каких принципах основана теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра?

15. Приведите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Что такое предельная адсорбция?

16. Рассмотрите уравнение Фрейндлиха. В каких условиях и для каких систем оно применимо?

17. Объясните принцип графического определения констант адсорбции по уравнению Фрейндлиха?

18. Рассчитать количество уксусной кислоты, адсорбированное 100 г почвы, если равновесная концентрация СН3СООН в растворе   
равна 15,5 ммоль/л, а константы уравнения Фрейндлиха равна  
К = 0,95 и 1/n = 0,22.

19. При адсорбции yкcycной кислоты почвой равновесная концентрация равнялась 3,5 моль/л, константы уравнения Фрейндлиха К и 1/n равны 9,5 и 0,22. Рассчитать адсорбированное количество уксусной кислоты в ммоль/100 г почвы.

20. При адсорбции СН3СООН на угле получены следующие данные:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Равновесная концентрация, моль/л | 0,018 | 0,031 | 0,062 | 0,126 | 0,471 |
| Адсорбция, моль/г | 0,467 | 0,624 | 0,801 | 1,11 | 2,04 |

Определить значения констант в уравнении Фрейндлиха.

21. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов пентилового спирта (С5Н11ОН) от концентрации при 25 °С выражается следующим образом:

|  |  |
| --- | --- |
| Концентрация, моль/л | Поверхностное натяжение, G, эрг/см2 |
| 0 | 72,0 |
| 0,015 | 61,7 |
| 0,030 | 55,3 |
| 0,060 | 46,6 |
| 0,120 | 38,0 |

Определить адсорбцию ПАВ при *Сспирта* = 0,060 моль/л.

**3 Контроль знаний**

3.1 Перечень вопросов к зачету

1. Тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов, их взаимосвязь

2. Термохимия, закон Гесса и его сущность.

3. Следствия из закона Гесса, их роль в термохимических расчетах.

4. Зависимость тепловых эффектов реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа.

5. Понятие об энтропии, расчет изменения энтропии в различных равновесных процессах.

6. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы.

7. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка.

8. Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа.

9. Константа равновесия реальных химических процессов.

10. Зависимость констант равновесия от температуры и давления.

11. Температуры замерзания и кипения растворов.

12. Второй закон Рауля, применение. Криоскопия и эбулиоскопия.

13. Осмос и осмотическое давление.

14. Влияние природы реагирующих веществ на скорость реакций. Основной постулат химической кинетики.

15. Зависимость скорости химических реакций от температуры. Энергия активации, уравнение Аррениуса.

16. Катализ и катализаторы. Механизмы действия катализаторов.

17. Понятие об электропроводности растворов.

18. Удельная, эквивалентная электропроводность, их зависимость от концентрации.

19. Подвижность ионов, закон Кольрауша.

20. Механизм влияния ионов атмосферы на электропроводность растворов, закон квадратного корня Кольрауша.

 21. Электроды первого и второго рода.

22. Газовые электроды, редокси-электроды.

23. Классификация и характеристика электрохимических цепей.

24. Стеклянный электрод, строение и функции.

25. Электроды сравнения, электрометрическое измерение рН среды.

26. Поверхностно активные (ПАВ) и инактивные вещества, уравнение Гиббса, анализ, применение.

27. Правило Траубе-Дюкло, применение.

28. Уравнение Шишковского, применение.

29. Адсорбция на твёрдых поверхностях, физическая и химическая адсорбция, их особенности.

30. Теория молекулярной адсорбции, уравнение Ленгмюра, анализ, применение.

31. Уравнение Фрейндлиха, применение.

**3.2 Критерии оценок по дисциплине**

**10 баллов - десять:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы, а также по основным вопросам, выходящим за ее пределы;

- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;

- безупречное владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;

- выраженная способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации;

- полное и глубокое усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку, использовать научные достижения других дисциплин;

- творческая самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, активное участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

**9 баллов - девять:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;

- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;

-владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;

- способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации в рамках учебной программы;

-полное усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;

- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, творческое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

**8 баллов - восемь:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы;

- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;

- владение инструментарием учебной дисциплины (методами комплексного анализа, техникой информационных технологий), умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;

- способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы;

- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку с позиций государственной идеологии (по дисциплинам социально-гуманитарного цикла);

- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, систематическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

**7 баллов - семь:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;

- использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), лингвистически и логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;

- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;

- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;

- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

**6 баллов - шесть:**

- достаточно полные и систематизированные знания в объеме учебной программы;

- использование необходимой научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;

- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;

- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;

- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;

- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, периодическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

**5 баллов - пять:**

- достаточные знания в объеме учебной программы;

- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать выводы;

- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;

- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;

- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;

- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

**4 балла - четыре, ЗАЧТЕНО:**

- достаточный объем знаний в рамках образовательного стандарта;

- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- использование научной терминологии, стилистическое и логическое изложение ответа на вопросы, умение делать выводы без существенных ошибок;

- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении стандартных (типовых) задач;

- умение под руководством преподавателя решать стандартные задачи в рамках учебной программы;

- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им оценку;

- работа под руководством преподавателя на практических, лабораторных занятиях, допустимый уровень культуры исполнения заданий.

**3 балла - три, НЕЗАЧТЕНО:**

- недостаточно  полный объем знаний в рамках образовательного стандарта;

- знание части основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- использование научной терминологии, изложение ответа на вопросы с существенными лингвистическими и логическими ошибками;

- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;

- неумение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплины;

- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

**2 балла - два, НЕЗАЧТЕНО:**

- фрагментарные знания в рамках образовательного стандарта;

- знание отдельных литературных источников, рекомендованных учебной программой дисциплины;

- неумение использовать научною терминологию, наличие в ответе грубых стилистических и логических ошибок;

- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;

- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

**1 балл - один, НЕЗАЧТЕНО:**

- отсутствие знаний и компетенций в рамках образовательного стандарта или отказ от ответа.

**4 Вспомогательный раздел**

**4.1 Учебная программа дисциплины**

**Учреждение образования**

**«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»**

**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по учебной работе

УО «ГГУ им. Ф. Скорины»

\_\_ \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ И.В. Семченко

(подпись)

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

(дата утверждения)

Регистрационный № УД-\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_/баз.

**физическая химия**

**Учебная программа для специальности**

**1-31 01 01-02 Биология (научно-педагогическая деятельность)**

**2014**

**СоставителИ:**

**Макаренко Т.В. -**  доцент кафедры химии УО «ГГУ им. Ф. Скорины»; к.б.н., доцент

**Рецензенты***:*

**А.С. Неверов** — заведующий кафедрой химии УО «Белорусский государственный университет транспорта», доктор химических наук, профессор;

**Н.И. Дроздова** — доцент кафедры хими УО «ГГУ им. Ф. Скорины», кандидат химических наук, доцент

**РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:**

Кафедрой химии УО «ГГУ им. Ф. Скорины»

(протокол № \_\_ от \_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 20\_\_\_);

Научно-методическим советом

УО «ГГУ им. Ф. Скорины»

(протокол № \_\_ от \_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 20\_\_\_);

Ответственный за редакцию: Макаренко Т.В.

Ответственный за выпуск: Макаренко Т.В.

**ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА**

Физическая химия является теоретическим фундаментом современной химии. Курс физической химии является необходимой базой для успешного изучения как химических (аналитическая, органическая, неорганическая и биологическая химия), так и специальных дисциплин.

Основная задача курса – раскрыть физический смысл основных физических законов, научить студентов видеть области применения этих законов и четко понимать их принципиальные возможности при решении конкретных научных проблем. Программа составлена на основе требований образовательного стандарта в соответствии с современным методологическим и научным содержанием курса физической химии.

Основными целями изучения курса физической химии являются:

1. Изучение основ химической термодинамики, термохимии, учений о химическом и фазовом равновесиях, скоростях и механизмах химических реакций, их взаимосвязи с электрическими явлениями;
2. Применение теоретических законов физической химии к решению различных теоретических и практических задач, проведение расчетов выхода продуктов химических реакций, использование различных диаграмм для предсказания свойств многокомпонентных материалов.
3. Расширение и углубление знаний студентов об особенностях строения и реакционной способности важнейших природных и синтетических соединений, условиях их синтеза, поведении их в растворах.
4. Сформировать умения и навыки по качественному выполнению химического эксперимента, анализу полученных данных с учетом современных достижений химической науки.
5. Развить у студентов научно-исследовательские качества, умения планирования, постановки, выполнения и обобщения экспериментальных исследований по выбранной программе.

В результате изучения дисциплины студент должен **иметь представления:**

– об основных методах физической химии;

– об основах химической термодинамики, теории растворов, электрохимии, химической кинетики и катализа;

– о возможностях применения фундаментальных законов химии и физики для объяснения свойств и поведения сложных многоатомных систем, включая биологические объекты;

– о химических и биологических методах исследования.

**знать и уметь использовать:**

– теоретические основы и методы физической химии;

– навыки решения расчетных физико-химических задач;

– химические основы формирования целостного естественнонаучного представления об окружающем мире и верных знаний о рациональном использовании богатств природы.

**владеть:**

– основами естественнонаучных и специальных химических дисциплин;

– основами теоретической и прикладной физической химии для успешного овладения специальными дисциплинами;

– физико-химическими методами исследования, создающими углубленную базу знаний по специализации;

– умениями и навыками работы с использованием современного оборудования и приборов.

**иметь опыт:**

– самостоятельно принимать решения, разрабатывать и вести научную и методическую документацию по физической химии;

– прививать обучаемым навыки нестандартного мышления для работы в смежных областях науки – биологии, биофизике, биохимии, физиологии и др.;

– использовать методы физической химии при анализе современных естественнонаучных процессов и природных объектов.

Для организации самостоятельной работы студентов по курсу используются современные информационные технологии.

Лабораторные занятия предусматривают освоение техники выполнения химического эксперимента, методики приготовления растворов, проведения химического анализа, проведения исследовательского эксперимента, математическую обработку результатов.

Эффективность самостоятельной работы студентов проверяется в ходе текущего и итогового контроля знаний в форме устного опроса, коллоквиумов, тестового контроля по темам и разделам курса. Для общей оценки качества усвоения студентами учебного материала используется рейтинговая система.

Общее количество часов – 60; аудиторное количество часов — 34/10, из них: лекции — 18/6, лабораторные занятия — 16/4. Форма отчётности — зачет.

**Содержание учебного материала**

**Раздел 1 Химическая термодинамика**

***Тема 1.1* Термохимия**

Теплоемкость, средняя и истинная теплоемкость. Соотношения между СР и СV. Следствия, вытекающие из первого закона термодинамики. Тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов, их взаимосвязь.

Термохимия. Теплота и тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики. Формулировки закона Гесса и следствий из него. Стандартное состояние и стандартные условия. Стандартные теплоты (энтальпии) образования химических соединений. Базисная (стандартная) энтальпия образования элементов. Стандартные теплоты сгорания и их определение. Стандартные энтальпии химических реакций, их обозначения. Уравнение Кирхгофа.

***Тема 1.2* Понятие об энтропии**

Энтропия – мера необратимого рассеяния энергии. Обоснование существования энтропии как функции состояния системы. Статистический характер второго закона термодинамики, формула Больцмана. Вычисление изменения энтропии в различных обратимых и необратимых процессах. Изменение энтропии при изобарно-изотермическом смешении идеальных газов. Третий закон термодинамики, постулат Планка. Абсолютные энтропии. Вычисление изменение энтропии в химических реакциях.

Фундаментальные уравнения термодинамики. Характеристические функции. Фундаментальное уравнение термодинамики (уравнение Гиббса) для простых и сложных систем. Независимые переменные фундаментального уравнения термодинамики, их характеристики. Внутренняя энергия как термодинамический потенциал.

***Тема 1.3* Химические равновесия**

Условия химического равновесия. Закон действующих масс. Термодинамическая константа равновесия, другие виды констант равновесия и связь между ними. Изменение энергии Гиббса химической реакции (уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа). Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции и его связь с термодинамической константой равновесия. Химические равновесия в гетерогенных системах и растворах. Особенности гетерогенных реакций с участием фаз постоянного состава. Принцип смещения равновесия Лешателье–Брауна, его термодинамическая трактовка. Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Влияние давление на химические равновесия.

Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Расчеты выхода продуктов химических реакций различных типов.

***Тема 1.4* Термодинамика растворов**

Растворы. Определение понятия «раствор». Классификация растворов. Специфика растворов, роль межмолекулярного и химического взаимодействий, понятие о сольватации. Термодинамические условия образования растворов. Закон Рауля, идеальные растворы. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри. Общее давление насыщенного пара идеального раствора как функция состава раствора и состава насыщенного пара. Диаграммы равновесия жидкость – пар. Температура кипения идеальных растворов, физико-химические основы перегонки растворов. Неидеальные растворы, виды отклонения от закона Рауля, энергия взаимообмена и размерный фактор. Законы Гиббса-Коновалова, азеотропные растворы. Коллигативные свойства растворов. Криоскопия, криоскопическая константа растворителей, изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Практическое использование криоскопии. Эбулиоскопия, повышение температуры кипения растворов нелетучих веществ. Осмотические явления и их роль в биологии. Уравнение Вант-Гоффа, область его применимости.

**Раздел 2 Химическая кинетика и катализ**

***Тема 2.1* Теории химической кинетики**

Закон действия масс – основной постулат химической кинетики. Область применения закона действия масс. Константа скорости химической реакции, ее физический смысл и размерность для реакций различных порядков.

Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов.

Зависимость скорости реакции от температуры.Эмпирическое правило Вант–Гоффа и область его применимости. Уравнение Аррениуса. Истинная и кажущаяся энергия активации.

Катализ*.* Основные понятия и теории катализа. Особенности механизма и энергетический профиль гомогенных и гетерогенных каталитических процессов. Роль катализаторов в химии и биологии. Важнейшие классы промышленных катализаторов.

**Раздел 3 Электрохимия**

***Тема 3.1* Неравновесные явления в растворах электролитов**

Электропроводность растворов электролитов. Удельная, эквивалентная и молярная электропроводность растворов электролитов. Зависимость электропроводности сильных и слабых электролитов от концентрации и температуры. Физический смысл электрофоретического и релаксационного эффектов. Методы измерения электропроводности.

Подвижность ионов. Природа аномальной подвижности ионов водорода и гидроксила в водных растворах. Закон Кольрауша. Механизм влияния ионов атмосферы на электропроводность растворов, закон квадратного корня Кольрауша.

Применение метода измерения электропроводности для экспериментального определения предельной подвижности ионов, степени и константы диссоциации слабых электролитов, произведения растворимости труднорастворимых соединений. Понятие о числах переноса ионов и их зависимости от концентрации и температуры.

Представление о механизме проводимости неводных растворов, ионных расплавов и твердых электролитов.

***Тема 3.2* Электродные равновесия**

Элемент Якоби-Даниэля и принцип его работы. Уравнение Нернста. Равновесие в электрохимической цепи. ЭДС равновесной электрохимической цепи, ее связь с изменением энергии Гиббса электрохимической реакции. Стандартный электродный потенциал. Экспериментальное измерение потенциала отдельного электрода и ЭДС гальванического элемента. Международная конвенция об ЭДС и электродных потенциалах.

Классификация электродов. Электроды первого рода, обратимые по катиону и аниону, амальгамные электроды. Элемент Вестона. Электроды второго рода, насыщенный каломельный электрод. Окислительно-восстановительные и газовые электроды. Стандартный водородный электрод. Мембранные электроды. Стеклянный электрод.

Классификация электрохимических цепей. Физические, химические и концентрационные цепи. Простые и сложные цепи. Электрохимические цепи с переносом и без переноса. Термодинамика гальванического элемента.

Практическое применение метода измерения ЭДС гальванических элементов для определения термодинамических характеристик потенциалобразующих реакций, рН растворов, произведения растворимости труднорастворимых солей, средней ионной активности и среднего ионного коэффициента активности, констант равновесия ионных реакций.

**Раздел 4 Поверхностные явления**

***Тема 4.1* Адсорбция на границе раздела жидкость-газ**

Адсорбция как самопроизвольный процесс концентрирования компонентов на границе раздела фаз. Природа сил адсорбционного взаимодействия. Физическая адсорбция и хемосорбция. Поверхностное натяжение. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Классификация поверхностно-активных веществ по их строению и механизму действия. Правило Дюкло-Траубе. Уравнение Шишковского.

***Тема 4.2* Адсорбция из растворов на твёрдых поверхностях**

*Количественная характеристика адсорбции*, зависимость величины адсорбции от температуры и давления. Адсорбция электролитов на твердых поверхностях. Правило Пескова-Фаянса. Уравнение адсорбции Гиббса. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Уравнение адсорбции Ленгмюра. Полимолекулярная адсорбция.

*Адгезия и когезия*. Смачивание. Гидрофильные и гидрофобные поверхности. Практическое значение явлений капиллярности и смачивания.

**4.2 Перечень рекомендуемой литературы**

## Литература

Основная

1. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. – М.: ГЭОТАР–МЕД, 2002. – 232с.
2. Мушкамбаров Н.Н.Элементы математики и физической химии для биологов. - М: ГЭОТАР - МЕД, 2001. – 178с.
3. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – М.; Мир, 1976. – 211с.
4. Тиноко, И. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках / И. Тиноко, К. Зауэр, Дж. Вэнг, Дж. Паглиси. ‒ М.: Техносфера, 2005. ‒ 221 с.
5. Семиохин, И.А. Физическая химия: Учебник / И.А. Семиохин. ‒ М.: МГУ, 2001. ‒ 272 с.
6. Малинская, В.П. Физическая и коллоидная химия в вопросах и ответах: Учебное пособие. / В.П. Малинская, Р.М. Ахметханов. ‒ Уфа : Башгосуниверситет, 2010. ‒ 120 с.
7. Основы физической химии. Теория и задачи: учебное пособие для ВУЗов / В.В. Еремин [и др.]. ‒ М.: Экзамен, 2005. ‒ 480 с.
8. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; под. ред. А.Г. Стромберга. ‒ М.: Высш.шк., 2001. ‒527 с.
9. Физическая химия для биологов в задачах, вопросах и ответах / О.Н. Рыжова [и др.] ; под общ. ред. Н.Е. Кузьменко. ‒ М.: Московск. ун-т, 2004. ‒ 59 с.
10. Малахова, А.Я. Физическая и коллоидная химия / А. Я Малахова. – Мн.: Вышэйшая школа, 1981. ‒ 303 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

1. Кутолин, С.А. Элементарный курс физической химии (Конспект лекций для студентов технических ВУЗов) / С.А. Кутолин, Г.М. Писиченко. ‒ Новосибирск : Chem. Lab. NCD., 2001. ‒ 104 с.
2. Салем, Р.Р. Физическая химия. Термодинамика / Р.Р. Салем. ‒ М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. ‒ 352 с.
3. Леванов, А.В. Введение в химическую кинетику / А.В. Леванов, Э.Е. Антипенко. ‒ М.:МГУ, 2006. ‒ 51 с.
4. Чанг, Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам/ Р. Чанг. – М.: Мир, 1980. – 188с.
5. Пролесковский, Ю.А., Практическое пособие по курсу «Физколлоидная химия» для студентов II и IV курсов биологического факультета : учеб. пособие / Ю.А. Пролесковский, Т.В. Макаренко, В.А. Филиппова ; Гом. гос. ун-т им.– Гомель:, 1998 – 32 с.
6. Химическая термодинамика и электрохимия: практическое пособие для студентов специальности 1-31 01 01-02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)» / Ю.А. Пролесковский [и др.] ; М-во образования РБ, Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. ‒ Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2012. ‒ 48 с.