

Е.А. ВАЙТУЛЕВИЧ, И.А. КУРЗИНА,
Г.В. ЛЯМИНА, О.В. ВОДЯНКИНА

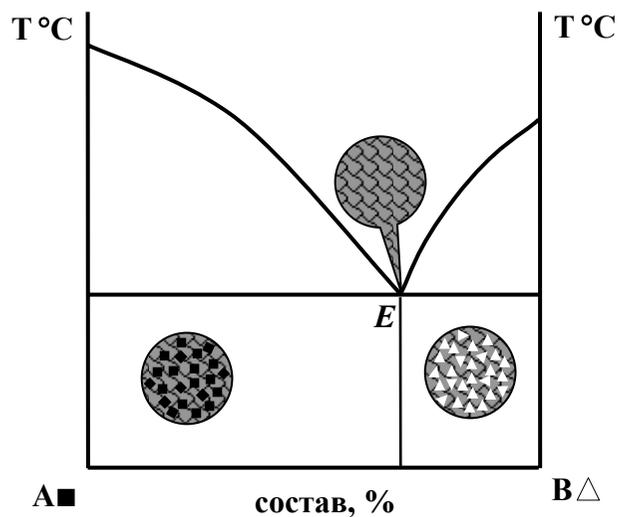
Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Томский государственный архитектурно-строительный
университет»

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ И.А. КУРЗИНОЙ



Томск 2008

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Под редакцией И.А. Курзиной

Томск
Издательство ТГАСУ
2008

Авторы: Е.А. Вайтулевич, И.А. Курзина, Г.В. Лямина,
О.В. Водянкина

УДК 541.1(076.5)
ББК 24.5я7
Л 12

Лабораторный практикум по физической химии
[Текст] / под ред. И.А. Курзиной. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2008. – 72 с. – ISBN 978-5-93057-252-0

В учебном пособии приводятся теоретические сведения по химической кинетике, равновесию, адсорбции, катализу и др. В каждом разделе приведено описание лабораторных работ, включены контрольные вопросы. Учебное пособие может быть рекомендовано для использования как в качестве лабораторного практикума, так и при теоретической подготовке к семинарским занятиям. Предназначено для студентов всех специальностей всех форм обучения.

УДК 541.1(076.5)
ББК 24.5я7

Рецензенты:

к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии,

Н.Н. Судакова, ТГУ;

к.х.н., доцент кафедры аналитической химии,

Т.И. Изаак, ТГУ.

ISBN 978-5-93057-252-0

© Коллектив авторов, 2008
© Томский государственный архитектурно-строительный университет, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Правила работы в химической лаборатории	6
Лабораторная работа № 1. Определение теплового эффекта реакции гидратации соли	8
Лабораторная работа № 2. Исследование кинетики реакции разложения тиосульфата натрия	18
Лабораторная работа № 3. Изучение скорости реакции каталитического разложения пероксида водорода.....	29
Лабораторная работа № 4. Химическое равновесие	35
Лабораторная работа № 5. Диаграмма плавкости системы фенол–нафталин	43
Лабораторная работа № 6. Адсорбция уксусной кислоты углем	48
Лабораторная работа № 7. Определение поверхностного натяжения растворов на границе жидкость–газ	56
Лабораторная работа № 8. Электролитическое получение гидроксида натрия	60
Заключение	68
Библиографический список	69
Приложение	70

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум по физической химии содержит лабораторные работы по основным разделам этой дисциплины. Первая работа «Определение теплового эффекта реакции гидратации соли» относится к разделу «Химическая термодинамика». Раздел «Химическая кинетика» представлен двумя работами «Исследование кинетики реакции разложения тиосерной кислоты» и «Изучение скорости реакции каталитического разложения пероксида водорода». Работы «Химическое равновесие» и «Диаграмма плавкости системы фенол–нафталин» относятся к разделу «Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах». Основы физико-химических процессов на границе двух фаз представлены двумя работами «Адсорбция уксусной кислоты углем» и «Определение поверхностного натяжения растворов на границе жидкость – газ». Последний раздел «Электрохимические процессы» содержит работу «Электролитическое получение гидроксида натрия».

В лабораторном практикуме перед описанием каждой работы приведена теоретическая часть, что позволяет проводить лабораторные занятия независимо от других видов занятий. Студент должен знать последовательность выполнения опыта, почему и как протекает химическая реакция, какие параметры процесса он определяет экспериментально. Включение в описание работ теоретических введений увеличивает их обучающий потенциал и позволяет студентам закрепить знания по некоторым основополагающим вопросам физической химии.

Данное пособие предназначено для студентов второго и третьего курсов по специальностям «Инженерная защита окружающей среды» и «Производство строительных материалов и конструкций». Студенты к этому времени уже имеют навыки проведения лабораторных работ, так как ими выполнена программа изучения химии. Поэтому основное внимание уделено не только обучающему моменту, но и приобретению студента-

ми навыков проведения лабораторных работ, включающих технику обращения с химическими реактивами и оборудованием, способы и методы обработки экспериментальных данных. При этом студенты учатся сопоставлять экспериментальные результаты и теоретические знания, полученные на лекциях, и самостоятельно делать выводы.

После описания каждой работы в пособии приводится перечень контрольных вопросов для проверки знаний, которые студенты получили при подготовке к занятиям и при выполнении работ. Вопросы могут быть использованы как преподавателем при проверке знаний студента по данному разделу, так и самим студентом для проверки усвоенных знаний при подготовке к зачету, экзамену. Особое внимание следует обратить на оформление работы и анализ полученных результатов с точки зрения изучаемых в работах общих физико-химических закономерностей. Каждая работа должна быть закончена краткими выводами.

Таким образом, данное учебно-методическое пособие призвано помочь студентам в освоении основных положений физической и коллоидной химии, приобретении опыта решений типовых задач и проведении экспериментов в химической лаборатории.

При проведении лабораторных работ очень важно соблюдать технику безопасности. Работу с данным учебно-методическим пособием следует начинать со знакомства с основными правилами работы в химической лаборатории.

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Требования безопасности перед началом работы

1. Перед выполнением лабораторной работы необходимо ознакомиться с физико-техническими свойствами применяемых и образующихся в процессе химической реакции веществ, а также с инструкциями и правилами по обращению с ними.

2. Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке. На рабочем столе могут находиться только необходимые приборы и рабочая тетрадь.

Требования безопасности во время работы

1. Приступать к выполнению опыта лишь тогда, когда отчетливо уяснены его цель и задачи, когда обдуманы отдельные этапы выполнения опыта.

2. Работы с ядовитыми, летучими и едкими веществами производить только в вытяжном шкафу.

3. При всех работах соблюдать максимальную осторожность, помня, что неаккуратность и невнимательность могут повлечь несчастный случай.

4. Не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью. Нагреваемую пробирку держать отверстием от себя, так как может произойти выброс жидкости. Прогреть содержимое по всей пробирке, а не только снизу.

5. После пользования реактивом его необходимо сразу ставить на место, чтобы не создавать беспорядка на рабочем месте и не перепутать реактивы при расстановке их в конце занятий.

6. При разбавлении концентрированной серной кислоты вливать кислоту в воду (а не наоборот) небольшими порциями при перемешивании.

7. Воспрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных электроприборов и горящих спиртовок или горелок.

8. Нюхать вещество следует, направляя пары к себе движением руки, а не вдыхая их полной грудью.

9. Нельзя употреблять для опытов вещество из банок, упаковок и капельниц без этикеток или с неразборчивыми надписями.

10. При попадании на кожу кислоты или щелочи необходимо промыть обожженное место большим количеством воды, а затем – при ожогах кислотой – 3 %-м раствором соды, а при ожогах щелочами – 1 %-м раствором борной кислоты.

11. При попадании реактива в глаза следует промыть их струей воды, а при отравлении газами – обеспечить пострадавшему приток свежего воздуха.

12. Во избежание отравлений категорически запрещается хранить и принимать пищу, курить в рабочих комнатах химических лабораторий.

Требования безопасности по окончании работы

Необходимо убрать со стола и пола все пролитое, разбитое и рассыпанное. Привести рабочее место в порядок. Гранулы и кусочки металла не бросать в раковину, а складывать в специальный сосуд и сдавать лаборанту. Никаких веществ из лаборатории нельзя брать домой. После окончания работы нужно вымыть руки. *Обо всех нарушениях правил техники безопасности и непредвиденных ситуациях немедленно сообщать преподавателю.*

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ ГИДРАТАЦИИ СОЛИ

Цель работы: экспериментальным методом определить тепловой эффект химической реакции гидратации сульфата меди, пользуясь первым следствием из закона Гесса.

Оборудование и материалы

1. Калориметр.
2. Технические весы.
3. Мерный цилиндр.
4. Дистиллированная вода.
5. Сульфат меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).
6. Безводный сульфат меди (CuSO_4).

Теоретическая часть

Все химические процессы протекают с выделением или поглощением теплоты. Раздел химической термодинамики, посвященный изучению тепловых эффектов химических реакций, называется *термохимией*.

В термодинамике изменение энергетического состояния системы описывается величиной энтальпии H , изменение которой равно $\Delta H = \Delta H_{\text{кон}} - \Delta H_{\text{исх}}$, где $\Delta H_{\text{кон}}$ – конечное, а $\Delta H_{\text{исх}}$ – исходное энергетическое состояние системы. Положительное значение ΔH получается в том случае, когда $\Delta H_{\text{кон}} > \Delta H_{\text{исх}}$, т. е. когда система поглощает энергию в ходе процесса (эндотермический процесс). В случае, когда система выделяет энергию (экзотермический процесс), т. е. когда $\Delta H_{\text{кон}} < \Delta H_{\text{исх}}$, ΔH имеет отрицательное значение. Количество энергии, выделяемое или поглощаемое системой в ходе реакции, называется *тепловым эффектом реакции* ($\Delta_r H_T^0$, кДж), при условии, что

- а) в системе имеет место только работа расширения;
- б) температура продуктов и исходных веществ одинакова;
- в) $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$.

Уравнение химической реакции, в котором приведено значение теплового эффекта этой реакции (ΔH) и указаны агрегатные состояния реагентов и продуктов, называется *термохимическим*.

Стандартной теплотой (энтальпией) образования сложного вещества ($\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль) называется количество энергии (теплоты), выделяемое или поглощаемое при образовании одного моля сложного вещества из простых при стандартных условиях ($P = 1,013 \cdot 10^5$ Па и $T = 298$ К). Значения стандартных энтальпий образования веществ приведены в справочниках. Стандартные энтальпии образования простых веществ (O_2 , С, Na, Cl_2 и др.), устойчивых при стандартных условиях, условно приняты равными нулю.

Теплота растворения $\Delta_{\text{sol}} H_{298}^0$ – количество теплоты, выделяемое или поглощаемое при растворении 1 моля вещества в определенном большом объеме растворителя.

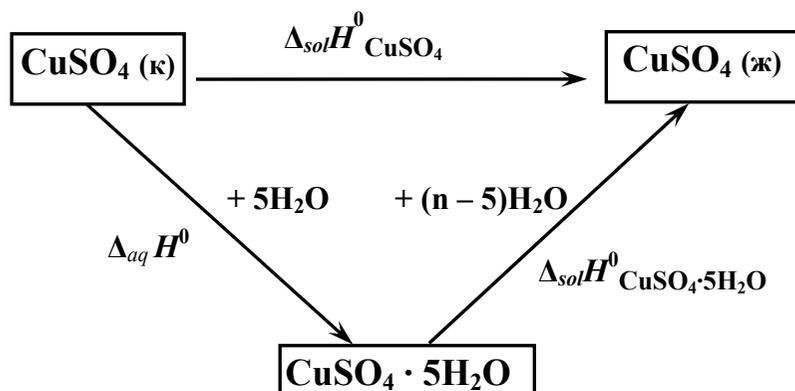
Теплота гидратации $\Delta_{\text{aq}} H_{298}^0$ – количество теплоты, которое выделяет система, присоединяя к 1 молю безводной соли соответствующее количество воды.

В основе термохимических расчетов химических реакций лежит закон Гесса и следствия из него.

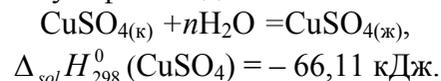
Закон Гесса: *тепловой эффект химической реакции не зависит от того, протекает ли реакция в одну или несколько стадий, а определяется только начальным и конечным состоянием реагирующих веществ.*

Следствие 1-е из закона Гесса: сумма энтальпий двух или более промежуточных стадий при переходе от исходного состояния к конечному состоянию равна энтальпии реакции, которая непосредственно ведет от исходного к конечному состоянию системы.

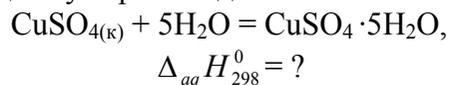
В качестве примера рассмотрим процесс растворения в воде безводного сульфата меди (CuSO_4) и гидратированного сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Безводный сульфат меди растворяется с выделением теплоты (реакция экзотермическая, $\Delta_{\text{sol}}H_{298}^0(\text{CuSO}_4) < 0$). Растворение гидратированного сульфата меди протекает с поглощением теплоты (реакция эндотермическая $\Delta_{\text{sol}}H_{298}^0(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) > 0$). Процесс растворения безводного сульфата меди может протекать по двум маршрутам согласно схеме:



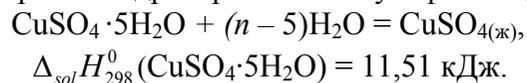
I маршрут – одна суммарная стадия:
растворение сульфата меди:



II маршрут – две последовательно протекающие стадии:
– гидратация сульфата меди:



– растворение гидратированного сульфата меди:



Энтальпию (теплоту) гидратации безводной соли $\Delta_{\text{aq}}H^0$

можно определить из данных по энтальпиям (теплотам) растворения безводной соли и ее кристаллогидрата, пользуясь первым следствием из закона Гесса. Так как начальное и конечное состояния в обоих случаях одинаковы, можно записать:

$$\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{CuSO}_4) = \Delta_{\text{aq}}H^0 + \Delta_{\text{sol}}H^0(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}).$$

Отсюда энтальпия гидратации сульфата меди равна:

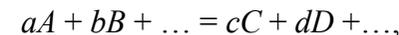
$$\Delta_{\text{aq}}H^0 = \Delta_{\text{sol}}H^0(\text{CuSO}_4) - \Delta_{\text{sol}}H^0(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}),$$

$$\Delta H_{\text{aq}} = -66,11 - 11,51 = -77,62 \text{ кДж.}$$

Следствие 2-е из закона Гесса: тепловой эффект реакции (изменение энтальпии) равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических количеств всех веществ и их агрегатных состояний.

$$\Delta_rH^0 = \sum(n_{\text{прод}} \cdot \Delta_fH^0_{\text{прод}}) - \sum(n_{\text{исх}} \cdot \Delta_fH^0_{\text{исх}}). \quad (1.1)$$

Для реакции



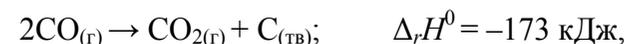
где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты; можно записать:

$$\Delta_rH^0 = (a \cdot \Delta_fH^0_{298}(A) + b \cdot \Delta_fH^0_{298}(B) + \dots) -$$

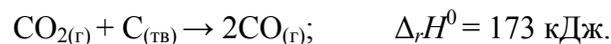
$$- (c \cdot \Delta_fH^0_{298}(C) + d \cdot \Delta_fH^0_{298}(D) + \dots).$$

Таким образом, тепловой эффект любой реакции может быть рассчитан по энтальпиям образования исходных веществ и продуктов реакции на основе закона Гесса. Экспериментально тепловые эффекты реакций измеряют методами калориметрии при постоянном объеме или давлении.

Следствие 3-е из закона Гесса (Закон Лавуазье–Лапласа): тепловые эффекты прямой и обратной реакции (изменение энтальпий) численно равны, но противоположены по знаку. Например, разложение оксида углерода (II) с образованием углекислого газа протекает по уравнению (прямая реакция):



или по уравнению (обратная реакция):



Из вышеприведенного примера видно, что при разложении оксида углерода (II) с образованием углекислого газа поглощается столько же теплоты, сколько выделяется при его образовании.

Экспериментальная часть

Для определения теплоты реакции, протекающей в растворе, можно использовать упрощенный калориметр. Принципиальная схема калориметра с обозначением его деталей изображена на рис. 1.1.

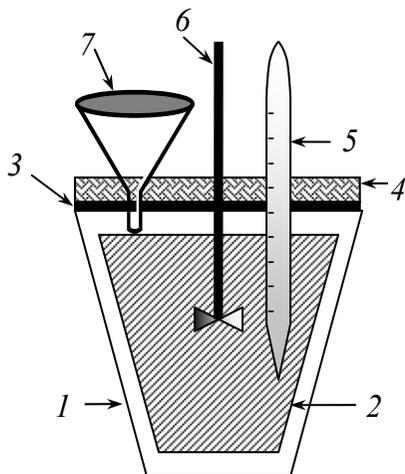


Рис. 1.1. Принципиальная схема калориметра: 1 – наружный стакан; 2 – внутренний стакан; 3 – прокладка; 4 – крышка; 5 – термометр; 6 – мешалка; 7 – воронка

Для того, чтобы рассчитать тепловые эффекты реакций растворения солей, необходимо определить постоянную калориметра (C_K), представляющую собой количество тепла, необ-

ходимое для нагревания калориметра на 1°C (т. е. суммарную теплоемкость всех его составных частей).

$$-\Delta_r H^0_{298} = C_K \Delta T, \quad (1.2)$$

$$C_K = -\Delta_r H^0_{298} / \Delta T, \quad (1.3)$$

где ΔT изменение температуры в ходе реакции.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Определение постоянной калориметра

Для того, чтобы определить постоянную калориметра, можно провести растворение вещества с известным значением теплоты растворения и измерить тепловой эффект данной реакции по уравнениям 1.2 и 1.3.

В табл. 1.1 приведены некоторые вещества, которые обычно используют для этих целей.

Таблица 1.1

Стандартная энтальпия растворения некоторых веществ в воде

Растворяемое вещество	$\Delta_{sol} H^0$, кДж/моль	Растворяемое вещество	$\Delta_{sol} H^0$, кДж/моль
KClO ₃	41,8	NaOH	-42,3
KSCN	25,6	H ₂ SO ₄	-96,0
KNO ₃	35,6	CaCl ₂	-75,5
NaCl	5	CaCl ₂ ·6H ₂ O	19,1
NaNO ₃	20,9	Na ₂ CO ₃	-23,5
NH ₄ Cl	15,5	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	67,8
NH ₄ NO ₃	26,4	Na ₂ S	6,7
KOH	-55,0	Na ₂ S·9H ₂ O	70,0

В калориметр налейте дистиллированной воды, так чтобы до края внутреннего стакана осталось 1,5–2 см. Перелейте эту воду в мерный цилиндр и измерьте ее объем (V , л). Взвесьте выбранное вами вещество, так чтобы концентрация его составила 0,1 моль/л.

Заполните калориметр определенным вами количеством воды с помощью мерного цилиндра. Измерьте температуру воды с точностью до 0,1 °С. Если температура воды не меняется в течение 5 минут, приступайте к растворению вещества. Быстро и аккуратно внесите навеску вещества в калориметрический сосуд с водой через сухую воронку. Непрерывно перемешивая раствор мешалкой, измеряйте температуру через каждые 3 секунды до установления постоянного значения температуры. Если в течение 5 минут температура не меняется, заканчивайте опыт и внесите показания термометра в табл. 1.2.

Таблица 1.2

1		2		3		4	
$\tau, \text{с}$	$T, \text{°C}$						

Постройте график $T = f(\tau)$, отметив по оси ординат температуру, а на оси абсцисс – время. Примерный ход экспериментальной зависимости для реакции, идущей с поглощением теплоты, представлен на рис. 1.2.

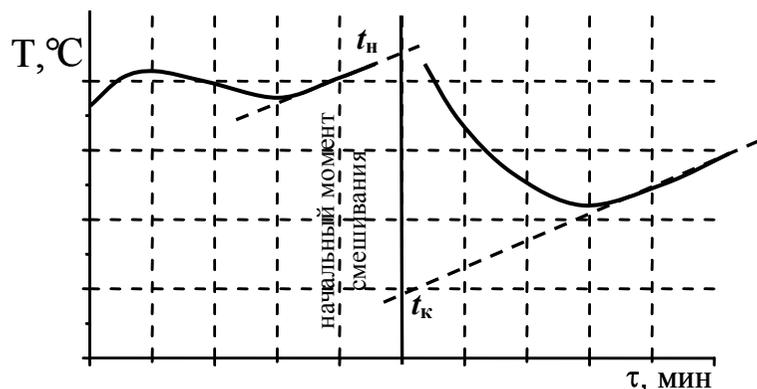


Рис. 1.2. Изменение температуры при растворении вещества

В результате проведения данного опыта необходимо определить ΔT_1 – изменение температуры реакционной смеси при растворении вещества.

Для эндотермической реакции ($\Delta H > 0$) график зависимости температуры системы от времени имеет вид, представленный на рис. 1.2. За начальный момент смешивания считают то время (t_n), при котором наблюдали самую высокую температуру реакционной среды. За t_k принимаем то время, при котором наблюдали самую низкую температуру реакционной среды. Чтобы его определить, проводим экстраполяцию плавного линейного хода температуры конечного периода к моменту начала реакции (рис. 1.2).

Если реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$), то за начальный момент смешивания считают то время (t_n), при котором наблюдали самую низкую температуру реакционной среды, а за t_k принимаем время, при котором наблюдали самую высокую температуру реакционной среды, найденное так же, как на рис. 1.2.

ΔT_1 определяют, экстраполируя прямые линии графика на прямую линию, соответствующую моменту смешивания,

$$\Delta T_1 = t_k - t_n.$$

Постоянную калориметра рассчитывают с учетом числа молей, участвующих в реакции:

$$C_k = \frac{-\Delta_{sol} H_{298}^0 \cdot n_1}{\Delta T_1} = \frac{-\Delta_{sol} H_{298}^0 \cdot m_1}{\Delta T_1 \cdot M_1},$$

где m_1 – масса вещества, г;

M_1 – молярная масса, г/моль;

$\Delta_{sol} H_{298}^0$ – станд. энтальпия растворения вещества, кДж/моль.

Опыт 2. Определение теплоты растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Взвесьте $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, так чтобы концентрация его составила 0,1 моль/л. Опыт 2 проведите так же, как опыт 1, вводя в калориметр с водой сульфат меди. Результаты изменения температуры при растворении соли занесите в табл. 1.3.

Таблица 1.3

1		2		3		4	
$\tau, \text{с}$	$T, \text{°C}$						

Постройте график $T = f(\tau)$, отметив по оси ординат температуру, а на оси абсцисс – время. В результате проведения данного опыта необходимо определить ΔT_2 – изменение температуры реакционной смеси при растворении $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. t_k и t_n определяем, как в опыте 1, путем экстраполяции прямых линий графика на прямую, соответствующую моменту смешивания,

$$\Delta T_2 = t_k - t_n.$$

Теплоту растворения соли рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{sol} H^0(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -\frac{C_k \cdot \Delta T_2}{n} = -\frac{C_k \cdot \Delta T_2 \cdot M_2}{m_2},$$

где m_2 – масса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г;

M_2 – молярная масса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/моль;

C_k – постоянная калориметра, Дж/моль·град.

Опыт 3. Определение теплоты растворения CuSO_4

Взвесьте CuSO_4 так, чтобы концентрация его составила 0,1 моль/л. Опыт 3 проведите так же, как опыт 1, вводя в калориметр с водой безводный сульфат меди. Результаты изменения температуры при растворении соли занесите в табл. 1.4.

Таблица 1.4

1		2		3		4	
$\tau, \text{с}$	$T, \text{°C}$						

Постройте график $T = f(\tau)$, отметив по оси ординат температуру, а на оси абсцисс – время. В результате проведения данного опыта необходимо определить ΔT_3 – изменение температу-

ры реакционной смеси при растворении CuSO_4 – так же, как в первом опыте.

$$\Delta T_3 = t_k - t_n.$$

Теплоту растворения безводного сульфата меди рассчитывают по формуле

$$\Delta_{sol} H^0(\text{CuSO}_4) = -\frac{C_k \cdot \Delta T_3}{n} = -\frac{C_k \cdot \Delta T_3 \cdot M_3}{m_3},$$

где m_3 – масса CuSO_4 , г;

M_3 – молярная масса CuSO_4 , г/моль;

C_k – постоянная калориметра, Дж/моль·град.

Теплоту гидратации сульфата меди рассчитывают по формуле

$$\Delta_{aq} H^0 = \Delta_{sol} H^0(\text{CuSO}_4) - \Delta_{sol} H^0(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

Сравните $\Delta_{aq} H^0$, $\Delta_{sol} H^0(\text{CuSO}_4)$ и $\Delta_{sol} H^0(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$, определенные в ходе опытов 2 и 3, с теоретическими значениями и определите ошибку опытов (П):

$$П_1(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \left| \frac{\Delta_{sol} H^0_{\text{теор}} - \Delta_{sol} H^0_{\text{эксп}}}{\Delta_{sol} H^0_{\text{теор}}} \right| 100\% ;$$

$$П_2(\text{CuSO}_4) = \left| \frac{\Delta_{sol} H^0_{\text{теор}} - \Delta_{sol} H^0_{\text{эксп}}}{\Delta_{sol} H^0_{\text{теор}}} \right| 100\% ;$$

$$П_2(\text{CuSO}_4) = \left| \frac{\Delta_{aq} H^0_{\text{теор}} - \Delta_{aq} H^0_{\text{эксп}}}{\Delta_{aq} H^0_{\text{теор}}} \right| 100\% .$$

По полученным данным сделайте вывод по работе.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение теплоты растворения и энтальпии растворения.
2. Какие реакции называются экзо – и эндотермическими?
3. Как рассчитываются тепловые эффекты химических реакций в стандартных и в нестандартных условиях?
4. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ТИОСЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Цель работы: определить порядок и энергию активации реакции разложения тиосерной кислоты.

Оборудование и материалы

1. Пробирки.
2. Штатив-подставка.
3. Термостат.
4. Секундомер.
5. Бюретки для растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SO_4 , дистиллированной воды.
6. Растворы: 0,2 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в бюретке), 0,2 М H_2SO_4 (в бюретке), дистиллированная вода (в бюретке).

Теоретическая часть

В задачи химической кинетики входит исследование скоростей и механизмов реакций, а также зависимость скорости от различных факторов. Результатом этих исследований является определение порядка, константы скорости и энергии активации реакции, а также числа и характера промежуточных продуктов. Эти знания позволяют на практике управлять химическим процессом.

Средняя скорость для гомогенной химической реакции при постоянном объеме определяется как изменение концентрации одного (i) из исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени:

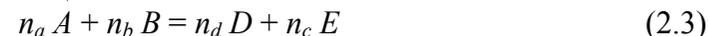
$$v_{\text{cp}} = \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta \tau} \quad (2.1)$$

Предел этой средней скорости при $\Delta \tau \rightarrow 0$ называется *истинной* скоростью химической реакции в определенный момент времени τ :

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dC_i}{d\tau} \quad (2.2)$$

Если скорость реакции рассчитывается по изменению концентраций исходных веществ, в выражение (2.2) ставится минус, если по изменению продуктов реакции – плюс.

Зависимость скорости химической реакции от концентраций реагентов определяется следующим законом: скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ C_i в некоторых степенях n_i , определяемых экспериментально. Например, зависимость скорости элементарной химической реакции



от концентраций реагирующих веществ описывается следующим уравнением:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C_A^{n_a} \cdot C_B^{n_b}, \quad (2.4)$$

которое называют *кинетическим уравнением химической реакции*, где \bar{k} – коэффициент пропорциональности, C_A и C_B – концентрации веществ A и B соответственно, выраженные в единицах моль/л, n_a и n_b – определяемые экспериментально коэффициенты. Если реакция (2.3) является обратимой, аналогично можно записать кинетическое уравнение и для обратной реакции.

Коэффициент пропорциональности \bar{k} в уравнении (2.4) называется *константой скорости* химической реакции, n_a – это экспериментально определяемый показатель степени при концентрации компонента A , который называется *частным кинетическим порядком* реакции по компоненту A .

Для элементарных реакций частные порядки совпадают с коэффициентами перед реагентами в химическом уравнении реакции, а общий порядок равен сумме коэффициентов в левой части уравнения реакции. Существуют реакции нулевого, первого, второго и третьего порядков. Сумма всех коэффициентов $\sum n_i$ в левой части уравнения называется суммарным порядком, или просто порядком реакции. Для реакции 2.3 общий порядок реакции равен $(n_a + n_b)$.

Для сложной реакции общий кинетический порядок не совпадает с коэффициентами перед реагентами в химическом уравнении. Кинетический порядок реакции определяют экспериментально с использованием интегрального и дифференциального методов.

Константа скорости химической реакции зависит от температуры. Эту зависимость определяет уравнение Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.5)$$

где E_a – энергия активации процесса (Дж/моль), A – предэкспоненциальный множитель, величина которого (как и E_a) характерна для каждой реакции; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К.

Энергия активации как кинетическая характеристика очень важна. Когда значение E_a мало (не более 25 Дж/моль), это значит, что процесс протекает с диффузионным контролем, т. е. диффузия – самая медленная стадия всего процесса. Если значение E_a больше 45 Дж/моль, можно сделать вывод, что самой медленной стадией является сама химическая реакция.

Если скорость химической реакции зависит от концентрации только одного компонента и порядок ее по этому компоненту имеет небольшое целочисленное значение, для обработки экспериментальных данных часто пользуются уравнением скорости химической реакции, полученным интегрированием выражения:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC^n. \quad (2.6)$$

Для реакции первого порядка ($n = 1$) получаем:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k\tau \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (2.7)$$

где C_0 – исходная концентрация вещества, по которому определяется порядок реакции, моль/л; C – концентрация вещества в момент времени τ , моль/л; k – константа скорости данной реакции.

Если все значения k , вычисленные в различные моменты времени по формуле (2.7), одинаковы, то исследуемая реакция имеет действительно первый порядок.

Наряду с константой скорости реакции для характеристики скорости реакции первого порядка часто пользуются временем, или периодом полупревращения $t_{1/2}$. *Период полупревращения* – это промежуток времени, в течение которого прореагирует половина исходного количества вещества.

Подставив в уравнение (2.7) $\tau = t_{1/2}$ и $C = C_0/2$ и решив его относительно $t_{1/2}$, получим, что период полураспада связан с константой скорости реакции первого порядка соотношением

$$t_{1/2} = 0,69/k. \quad (2.8)$$

Определение порядков реакции

Реакции первого порядка редко встречаются в реальных химических системах. Гораздо чаще кинетика химической реакции описывается уравнением, в котором порядок реакции не является целым числом и скорость реакции зависит от концентрации не одного, а нескольких реагентов. Для такой реакции кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = k \cdot C_A^{n_a} \cdot C_B^{n_b} \cdot C_C^{n_c} \dots, \quad (2.9)$$

где $n_a, n_b, n_c \dots$ – порядки реакции по компонентам A, B и C .

Исследование таких реакций затруднено тем, что концентрации всех реагирующих веществ изменяются во времени. В то же время, для того чтобы определить порядок реакции, нужно наблюдать зависимость скорости реакции от концентрации каждого реагента по отдельности. Этого можно добиться, если все реагенты, кроме одного, будут находиться в реакционной смеси в большом избытке (в 10 и более раз). Тогда расходом их в процессе реакции можно пренебречь и считать постоянными. В этом случае уравнение (2.9) упрощается до (2.10):

$$v = k^1 \cdot C_A^{n_a}, \quad (2.10)$$

где $k^1 = k \cdot C_B^{n_b} \cdot C_C^{n_c} \dots$.

Логарифмирование уравнения (2.10) дает уравнение прямой в координатах $\ln v - \ln C_A$:

$$\ln v = \ln k^1 + n_a \cdot \ln C_A. \quad (2.11)$$

Тангенс угла наклона этой прямой к оси равен порядку реакции по веществу A (рис. 2.1 и прил.).

Подобным же образом можно определить порядки реакции по остальным реагентам.

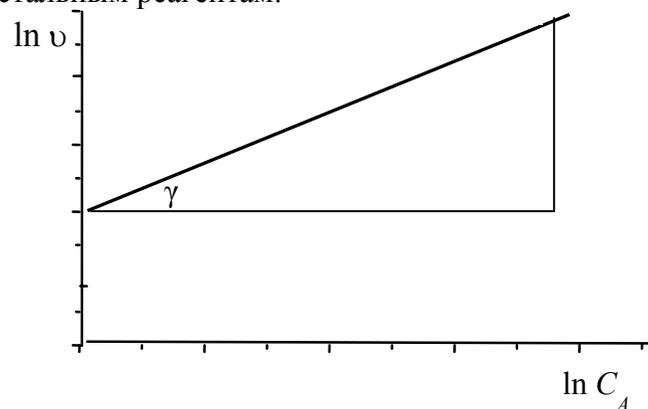


Рис. 2.1. График для определения порядка реакции по компоненту A .

Определение энергии активации

Определение энергии активации реакции проводят путем исследования зависимости константы скорости реакции от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса (2.5). Логарифмированием его преобразуют к виду

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (2.12)$$

то есть к уравнению прямой в координатах $\ln k - 1/T$, угловый коэффициент которой (тангенс угла наклона) равен E_a/R (рис. 2.2 и прил.).

Согласно уравнению (2.9) при постоянных концентрациях реагентов константа скорости и скорость реакции прямо пропорциональны друг другу. Это означает, что энергию активации химической реакции можно определить графически из зависимости $\ln v$ от $1/T$.

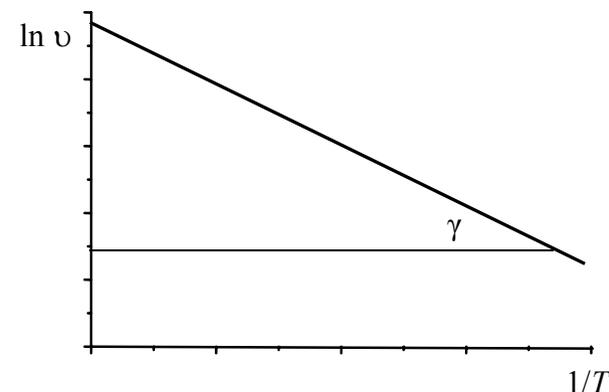


Рис. 2.2. График для определения энергии активации

Другой способ определения энергии активации заключается в интегрировании уравнения (2.12) в пределах $T_1 - T_2$:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{8,314} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (2.13)$$

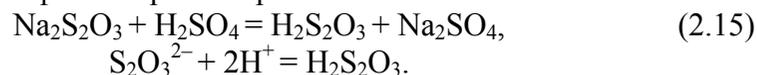
Зная значения констант скоростей при двух определенных температурах, по уравнению 2.13 можно вычислить энергию активации.

Экспериментальная часть

Так как тиосульфатная кислота неустойчива и самопроизвольно разлагается с образованием свободной серы по реакции



ее получают непосредственно в эксперименте при взаимодействии тиосульфата натрия с серной кислотой:



Реакция (2.15) протекает мгновенно и на скорость реакции разложения тиосерной кислоты не влияет. Тогда средняя скорость исследуемой реакции (2.14) может быть рассчитана по уравнению

$$v = -\frac{\Delta C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\Delta \tau} = k C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}^n. \quad (2.16)$$

Концентрацию в этом уравнении можно определить по исходной концентрации тиосульфата натрия с учетом изменения объема реакционной смеси (вследствие добавления H_2O и H_2SO_4). О количестве разложившейся $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\Delta C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$) удобно судить по плотности образовавшейся суспензии серы.

В начале опыта раствор является полностью прозрачным. После появления суспензии серы жидкость постепенно мутнеет. Если во всех опытах отсчет времени проводить до одинаковой плотности суспензии серы, то изменение концентрации тиосерной кислоты $\Delta C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ в них можно считать постоянным. Вследствие этого при графическом определении порядка и энергии активации вместо скорости реакции можно воспользоваться пропорциональной ей величиной $\frac{1}{\Delta \tau}$ и представлять экспери-

ментальные данные в координатах $\ln \frac{1}{\Delta \tau} - \ln C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ при определении порядка реакции, и в координатах $\ln \frac{1}{\Delta \tau} - \frac{1}{T}$ при определении энергии активации.

Для удобства определения координат точек по оси $1/T$ их численные значения следует умножать на постоянный множитель 1000 и строить график в координатах $\ln \frac{1}{\Delta \tau} - \frac{1000}{T}$.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Определение порядка реакции разложения тиосерной кислоты

Раствор тиосульфата натрия необходимо готовить непосредственно перед опытом, так как он неустойчив и быстро разлагается на свету.

1.1. С помощью бюретки налейте в чистую пробирку 3 мл 0,2 М раствора тиосульфата натрия, а во вторую пробирку – 3 мл 0,2 М раствора серной кислоты. Быстро перелейте раствор серной кислоты в пробирку с раствором тиосульфата натрия. В момент сливания растворов включите секундомер и перемешайте раствор трубочкой, опустив ее 2–3 раза до дна пробирки. Выньте трубочку из раствора.

Наблюдайте за прозрачностью раствора. В момент, когда раствор перестает быть прозрачным, остановите секундомер. Время опыта занесите в табл. 2.1.

Пробирку и трубочку тщательно промойте и ополосните дистиллированной водой.

1.2. Повторите эксперимент 1.1 с концентрацией $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ меньшей в 0,3 раза. Для этого в пробирку перенесите 2,5 мл раствора тиосульфата натрия и 0,5 мл дистиллированной воды. Количество кислоты возьмите то же. Результаты опыта занесите в табл. 2.1.

1.3. Повторите эксперимент 1.1 с концентрацией $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ меньшей в 1,5 раза. Для этого в пробирку перенесите 2 мл раствора тиосульфата натрия и 1 мл дистиллированной воды. Количество кислоты возьмите то же. Результаты опыта занесите в табл. 2.1.

1.4. Повторите эксперимент 1.1 с концентрацией $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ меньшей в 2 раза. Для этого в пробирку перенесите 1,5 мл раствора тиосульфата натрия и 1,5 мл дистиллированной воды. Количество кислоты возьмите то же. Результаты опыта занесите в табл. 2.1.

1.5. Повторите эксперимент 1.1 с концентрацией $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в 3 раза меньшей. Для этого возьмите 1 мл 0,2 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 2 мл дистиллированной воды. Результаты опыта занесите в табл. 2.1.

1.6. Эксперимент 1.1 повторите еще раз, уменьшив концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в 4 раза. Для этого в пробирку перенесите 0,75 мл раствора тиосульфата натрия, 2,25 мл дистиллированной воды и 3 мл кислоты. Результаты опыта занесите в табл. 2.1, отметив температуру.

Таблица 2.1

№	V растворов, мл			V _{общ.} , мл	C _{H₂S₂O₃} , моль/л	ln C _{H₂S₂O₃}	ρ = Δτ, с	1/Δτ	ln 1/Δτ
	0,2 М Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ O	0,2 М H ₂ SO ₄						
1	3	0	3	6					
2	2,5	0,5	3	6					
3	2	1	3	6					
4	1,5	1,5	3	6					
5	1	2	3	6					
6	0,75	2,25	3	6					

Δτ – промежуток времени до помутнения раствора, в секундах.

На основе данных табл. 2.1 постройте график в координатах $\ln \frac{1}{\Delta\tau} - \ln C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ при постоянной температуре.

Определите по графику порядок реакции разложения тиосерной кислоты по тангенсу угла наклона этой прямой к оси. Сделайте заключение (вывод) о порядке реакции.

Опыт 2. Определение энергии активации реакции разложения тиосерной кислоты

2.1. Налейте в пробирку 1,5 мл приготовленного 0,2 М раствора тиосульфата натрия и 1,5 мл воды; в другую пробирку

– 3 мл раствора серной кислоты. Быстро перелейте раствор серной кислоты в пробирку и перемешайте его трубочкой, опустив ее 2–3 раза до дна пробирки. В момент сливания растворов включите секундомер. Отметьте время, когда раствор перестает быть прозрачным, и запишите его в таблицу 2.2. Запишите в таблицу 2.2 комнатную температуру.

2.2. Подготовьте пробирку 1,5 мл 0,2 М раствора тиосульфата натрия и 1,5 мл воды и пробирку с 3 мл раствора серной кислоты, как в эксперименте 2.1. Поместите пробирки в термостат, нагретый до ~30 °С на 5–7 мин. Не вынимая пробирку с тиосульфатом натрия из термостата, перелейте в нее раствор из пробирки с серной кислотой и перемешайте. Одновременно включите секундомер и отметьте время помутнения раствора. Температуру и время запишите в табл. 2.2.

2.3. Повторите эксперимент 2.1 при температуре ~40 °С. Занесите результат в табл. 2.2.

2.4. Повторите эксперимент 2.1 при температуре ~50 °С. Время и температуру опыта внесите в табл. 2.2.

Таблица 2.2

№	t, °С	1000/T, K ⁻¹	Δτ, с	v = 1/Δτ	ln v
2.1					
2.2					
2.3					
2.4					

Определите энергию активации и предэкспоненциальный множитель реакции, построив график зависимости скорости реакции (ln v) от обратной температуры (1/T) на основе данных табл. 2.2.

Определение энергии активации проведите двумя методами:

1. По уравнению (2.12), используя формулу

$$E_a = -R \frac{b}{a},$$

где b – отрезок прямой на оси ординат, a – отрезок прямой на оси абсцисс.

2. По экспериментальным значениям двух соседних точек, используя уравнение (2.13)

$$E_{a1} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} \right),$$

$$E_{a2} = \frac{R \cdot T_3 \cdot T_2}{T_3 - T_2} \ln \left(\frac{\tau_3}{\tau_2} \right),$$

где T_1, T_2, τ_1, τ_2 – значения двух пар соседних точек, найдите среднее значение энергии активации:

$$E_a = \frac{E_{a1} + E_{a2}}{2}.$$

Предэкспоненциальный множитель определите по формуле

$$\ln A = b; A = e^b.$$

Сделайте заключение по полученным данным.

Контрольные вопросы

1. Дайте понятие истинной, средней скорости реакции.
2. Дайте понятие кинетического уравнения, порядка реакции.
3. Для каких реакций частные порядки по реагентам в кинетическом уравнении совпадают со стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции?
4. Какой физический смысл константы скорости химической реакции? От чего она зависит?
5. Дайте понятие «молекулярность» реакции. Для каких реакций порядок и молекулярность совпадают?
6. В чем сущность интегрального и дифференциального метода определения порядка реакции?
7. В чем физико-химический смысл энергии активации? Какие существуют методы определения энергии активации?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Цель работы: изучение кинетики разложения пероксида водорода на гетерогенном катализаторе и расчет константы скорости процесса.

Оборудование и материалы

1. Прибор для измерения объема газов (рис. 3.1).
2. Мерный цилиндр на 5 мл.
3. Стеклянная палочка.
4. Стакан на 100 мл (для горячей воды).
5. Фильтровальная бумага.
6. Водяная баня.
7. Термометр.
8. Исследуемые реактивы: 3 %-й раствор пероксида водорода, 0,2 н. раствор йодистого калия.

Теоретическая часть

Катализатор – вещество, которое увеличивает скорость реакции, само оставаясь по окончании реакции химически неизменным. Наличие в системе *катализатора* может изменять константу скорости химического процесса и его скорость при заданных концентрациях реагентов.

В зависимости от того, находится ли катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, или представляет собой самостоятельную фазу, различают соответственно *гомогенный* и *гетерогенный* катализ. Катализаторами при гомогенном катализе обычно служат кислоты, основания, соли и прежде всего соли *d*-элементов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др.). Скорость реакции в

присутствии гетерогенного катализатора зависит от полезной поверхности его взаимодействия с реакционной средой. В качестве катализатора при гетерогенном катализе часто применяют переходные металлы и их оксиды.

Катализаторы отличаются избирательностью (селективностью) действия. Катализатор одинаково ускоряет и прямую, и обратную реакции, поэтому он не влияет на истинное химическое равновесие, т. е. не меняет константу равновесия и равновесные концентрации. Катализатор лишь изменяет время его достижения, оно тем меньше, чем активнее катализатор.

Действие катализатора основано на том, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных продуктов и тем самым направляет процесс по новому реакционному пути. В результате меняется механизм процесса, что сопровождается изменением энергии активации.

Скорость реакции при гомогенном катализе зависит от количества катализатора, так как его механизм включает в себя стадию образования промежуточного продукта с его участием.

Экспериментальная часть

В настоящей работе предлагается изучить скорость реакции разложения пероксида водорода при комнатной температуре. Это цепная радикальная реакция, которая идет в несколько стадий. Суммарное уравнение реакции имеет вид:



Так как по данным различных экспериментальных работ суммарный порядок реакции разложения пероксида водорода варьируется от 0,8 до 1,2, ее можно рассматривать как реакцию первого порядка.

В обычных условиях скорость реакции разложения пероксида водорода невелика, поэтому проводить ее следует в присутствии катализатора – диоксида марганца MnO_2 .

Измерение скорости разложения пероксида водорода основано на определении объема выделившегося в реакции ки-

слорода. При этом необходимо учесть, что объем всего выделившегося в процессе реакции кислорода V_k соответствует количеству пероксида водорода, имеющемуся в начале реакции (C_0, τ_0), а разница между объемом всего выделившегося кислорода и его объемом, выделившимся к определенному моменту времени (τ) ($V_k - V_\tau$), – количеству не распавшегося к этому моменту времени пероксида водорода (C, τ). Заменив в формуле (2.7) для расчета константы скорости реакции первого порядка отношение концентраций C_0/C пропорциональными им величинами V_k и $(V_k - V_\tau)$, получим:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_k}{V_k - V_\tau}. \quad (3.1)$$

При выполнении эксперимента необходимо иметь в виду, что константа скорости реакции зависит от количества катализатора, дисперсности катализатора и от других факторов. Поэтому она будет различной в разных опытах, но в каждом отдельном опыте для реакции первого порядка константа скорости постоянна и не зависит от времени реакции.

Опыт 1. Определения порядка реакции разложения пероксида водорода

Соберите прибор, как показано на рис. 3.1, а.

1.1. Через уравнительный сосуд 3 заполните бюретку 1 водой. Проверьте, чтобы в резиновой трубке, соединяющей уравнительный сосуд и бюретку, не было воздуха. Для этого несколько раз поднимите и опустите сосуд 3.

1.2. Уравнительный сосуд 3 укрепите так, чтобы уровень воды в нем находился в таком положении, как это показано на рис. 3.1, а. Уровень воды в бюретке 1 должен быть примерно на нулевой отметке. В этом случае вытесняемая кислородом вода будет заполнять уравнительный сосуд, а не выливаться через его край.

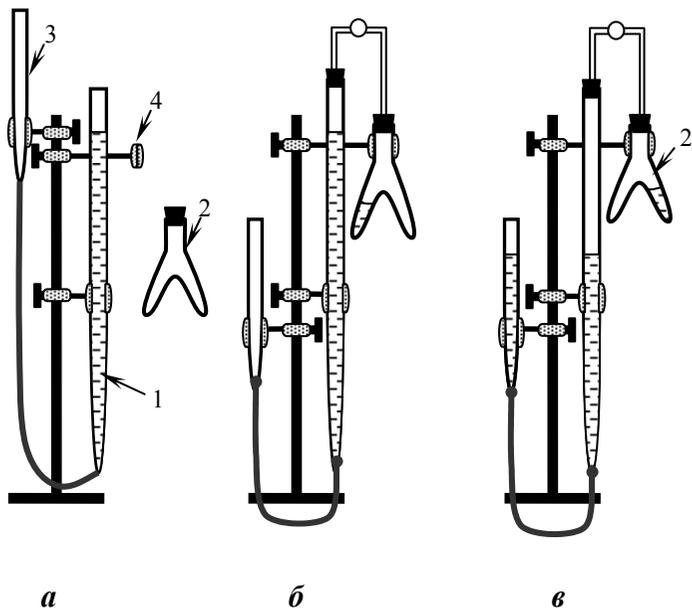


Рис. 3.1. Прибор для изучения скорости разложения пероксида водорода: *а, б* – до начала опыта; *в* – в конце опыта. 1 – бюретка, 2 – двухколенная пробирка (пробирка Оствальда), 3 – уравнильный сосуд, 4 – зажим

1.3. Проверьте прибор на герметичность. Для этого присоедините двухколенную пробирку и плотно вставьте пробки. Затем опустите уравнильный сосуд 3 на 15–20 см. Уровень воды в бюретке в первый момент несколько снизится и останется без изменения, если прибор герметичен. Если уровень воды при опущенном уравнильном сосуде будет понижаться непрерывно – прибор негерметичен. Найдите причину негерметичности и устраните ее.

1.4. Отмерьте цилиндром 4 мл 3 %-го раствора пероксида водорода и перелейте его в одно из колен пробирки Оствальда.

1.5. Самый кончик стеклянной палочки диаметром 0,5–0,6 см и длиной примерно 3 см (стеклянная палочка должна легко

проходить в одно из колен пробирки Оствальда) опустите в раствор коллодия. Дайте стечь его избытку и прикоснитесь к поверхности тонко измельченного порошка MnO_2 так, чтобы конец стеклянной палочки покрылся тонким слоем катализатора. Дайте просохнуть (5–7 мин).

1.6. Поместите палочку с MnO_2 в свободное колено пробирки Оствальда.

1.7. Присоедините пробирку к прибору, еще раз проверьте его герметичность и запишите по нижнему краю мениска первоначальный уровень воды в бюретке с точностью до 0,02 мл.

1.8. Поверните пробирку Оствальда таким образом, чтобы раствор пероксида водорода перелился в то колено пробирки, где находится катализатор, и одновременно включите секундомер.

1.9. Измеряйте объем кислорода, выделяющегося в процессе реакции разложения пероксида водорода. Во время измерений постоянно совмещайте уровни воды в бюретке и уравнильном сосуде, для того чтобы давление внутри прибора было равно атмосферному. В течение первых 4–5 мин проводите измерения через 15 с, затем 5–6 мин через 30 с, после чего интервал можно увеличить до 1–2 мин. Занесите результаты измерений в табл. 3.1.

Таблица 3.1

τ , с	Уровень воды в бюретке, мл	Объем выделенного кислорода, V_t	$\frac{V_k}{V_k - V_t}$	$\ln \frac{V_k}{V_k - V_t}$	k	$k_{ср}$

Измерения можно прекратить, когда изменение уровня воды в бюретке в течение 2–3 мин перестанет быть заметным.

Чтобы определить объем кислорода V_k , выделившегося при практически полном разложении пероксида водорода, опустите колено пробирки Оствальда с реакционной смесью в стакан с горячей водой. Повышение температуры ускорит разло-

жение пероксида водорода. После окончания реакции выньте пробирку из стакана с горячей водой, дайте ей остыть до комнатной температуры (на это требуется около 10 мин), приведите давление в бюретке к атмосферному и измерьте уровень воды в бюретке. Данные занесите в табл. 3.1.

По формуле (3.1) рассчитайте константу скорости для каждого опыта. Если рассчитанные величины близки, то опыты выполнены верно.

Вычислите время полураспада пероксида водорода по формуле (2.8).

На основе данных табл. 3.1 постройте два графика:

а) график в координатах $V_{\tau} - \tau$.

На основании графика определите период полураспада пероксида водорода $\tau_{1/2}$ и рассчитайте k_1 . Сравните полученное значение с $k_{\text{ср}}$;

б) график в координатах $\ln \frac{V_{\kappa}}{V_{\kappa} - V_{\tau}} - \tau$.

Из графика по тангенсу угла наклона прямой определите значение константы скорости k_2 реакции, сравните его с $k_{\text{ср}}$:

$$\Pi = \left| \frac{k_2 - k_{\text{ср}}}{k_2} \right| 100 \%$$

Рассчитайте по формуле (2.8) период полураспада пероксида водорода и сравните его значение с $\tau_{1/2}$, полученным из

первого графика: $\Pi = \left| \frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_2} \right| 100 \%$.

Сделайте вывод по полученным и вычисленным данным.

Контрольные вопросы

1. Дайте понятие катализатора и ингибитора.
2. Дайте понятие гомогенного и гетерогенного катализа.
3. Каков механизм действия катализатора?
4. Что такое селективность и активность катализатора?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель работы: практическое знакомство с различными факторами, влияющими на химическое равновесие.

Оборудование и материалы

1. Пробирки.
2. Химический стакан.
3. Штатив-подставка.
4. Раствор фенолфталеина.
5. Концентрированный раствор аммиака.
6. Дистиллированная вода.
7. Горелка.
8. 0,1 н. раствор FeCl_3 .
9. Концентрированный раствор FeCl_3 .
10. 0,1 н. раствор KCN .
11. Твердый KCl .
12. 1 %-й раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
13. Концентрированный раствор щелочи.
14. Концентрированный раствор серной кислоты.
15. Раствор K_2CrO_4 .

Теоретическая часть

Многие химические реакции могут самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Такие реакции называются обратимыми. В обратимом процессе через некоторое время устанавливается химическое равновесие.

Равновесным состоянием называется такое термодинамическое состояние системы, когда при постоянных внешних условиях параметры системы (состав, давление и др.) не изменяются во времени, причем стабильность характеристик системы не обусловлена протеканием какого-либо процесса с участием внешней среды.

Истинное равновесие является динамическим. Это значит, что постоянство свойств системы обусловлено не отсутствием процессов на молекулярном уровне, а одинаковой скоростью прямого и обратного процессов. Т. е. в химической кинетике состоянием химического равновесия называется такое состояние, при котором скорость прямой реакции становится равной скорости обратной. Истинное (устойчивое) равновесие характеризуется следующими признаками: а) при отсутствии внешних воздействий состояние системы остается неизменным во времени; б) при наличии внешних воздействий, сколь бы малы они ни были, система реагирует на эти изменения, переходя в другое состояние равновесия. При изменении условий, в которых находится система (температуры, давления, концентрации), химическое равновесие нарушается. Если внешнее воздействие прекращается, система вновь возвращается в исходное состояние. Переход из одного равновесного состояния в другое называется сдвигом или смещением равновесия. При истинном равновесии между действием (изменение температуры, давления и т. п.) и его результатом существует однозначная количественная связь; в) состояние системы будет одинаковым независимо от того, с какой стороны она подходит к равновесию.

Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия, которая может быть выражена через равновесные концентрации C , парциальные давления. Для некоторой реакции $aA + bB = mM + nN$, соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_C = \frac{C_M^m \cdot C_N^n}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (4.1)$$

$$K_P = \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b}. \quad (4.2)$$

Константа равновесия есть характерная величина для каждой обратимой реакции; величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

Выражение для константы равновесия для элементарной реакции может быть выведено из кинетических представлений.

Рассмотрим процесс установления равновесия в системе, в которой в начальный момент времени присутствуют только исходные вещества A и B . Скорость прямой реакции \vec{v} в этот момент максимальна, а скорость обратной \bar{v} равна нулю:

$$\vec{v} = \vec{k} C_A^a C_B^b, \quad (4.3)$$

$$\bar{v} = \bar{k} C_M^m C_N^n. \quad (4.4)$$

По мере уменьшения исходных веществ концентрация продуктов реакции увеличивается; соответственно, скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной увеличивается. Очевидно, что через некоторое время скорости прямой и обратной реакций сравняются, после чего концентрации реагирующих веществ изменятся, т. е. установится химическое равновесие.

Приняв, что $\vec{v} = \bar{v}$, можно записать:

$$\vec{k} C_A^a C_B^b = \bar{k} C_M^m C_N^n, \quad (4.5)$$

$$\frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} = K_C. \quad (4.6)$$

Таким образом, константа равновесия есть отношение констант скорости прямой и обратной реакции. Отсюда вытекает физический смысл константы равновесия: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Связь константы равновесия и термодинамических характеристик при $T = \text{const}$ выражается *изотермой* химической реакции.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b}, \quad \text{где } \Delta G^0 = -RT \ln K_P, \quad (4.7)$$

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b}, \quad \text{где } \Delta F^0 = -RT \ln K_C. \quad (4.8)$$

Соответственно

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} - \ln K_P \right), \quad (4.9)$$

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} - \ln K_C \right). \quad (4.10)$$

Уравнения (4.9, 4.10) показывают связь константы равновесия со стандартными изменениями свободной энергии (энергии Гиббса ΔG , энергии Гельмгольца ΔF) в ходе реакции. Уравнение изотермы химической реакции связывает величины реальных концентраций (давлений) реагентов в системе, стандартного изменения термодинамического потенциала в ходе реакции и изменения термодинамического потенциала при переходе из данного состояния системы в равновесное. Знак ΔG (ΔF) определяет возможность самопроизвольного протекания процесса в системе. При этом ΔG^0 (ΔF^0) равно изменению свободной энергии системы при переходе из стандартного состояния в равновесное. Уравнение изотермы химической реакции позволяет рассчитать величину ΔG^0 (ΔF^0) при переходе из любого состояния системы в равновесное, т. е. ответить на вопрос, будет ли химическая реакция протекать самопроизвольно при данных концентрациях реагентов C или давлений P . Если изменение энергии Гиббса, энергии Гельмгольца меньше нуля, процесс в данных условиях будет протекать самопроизвольно.

При постоянстве внешних условий система может находиться в состоянии равновесия сколь угодно долго. Если изменить эти условия (т. е. оказать на систему внешнее воздействие), равновесие нарушается. Рассмотрим, как влияют на равновесие некоторые факторы.

1. Влияние давления и концентрации

В систему добавлено исходное вещество. В этом случае

$$\frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} < K_P; \quad \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} < K_C.$$

По уравнению изотермы химической реакции получаем: ΔG (ΔF) < 0 . В системе возникает самопроизвольный химический процесс, направленный в сторону расходования исходных веществ и образования продуктов реакции (химическое равновесие смещается вправо).

В систему добавлен продукт реакции. В этом случае

$$\frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} > K_P; \quad \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} > K_C.$$

Согласно уравнению изотермы химической реакции, ΔG^0 (ΔF^0) > 0 . Химическое равновесие будет смещено влево (в сторону расходования продуктов реакции и образования исходных веществ).

2. Влияние температуры

Повышение либо понижение температуры означает приобретение либо потерю системой энергии и, следовательно, должно изменять величину константы равновесия.

Запишем уравнение (4.7) в следующем виде:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -RT \ln K_P, \quad (4.11)$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}. \quad (4.12)$$

Продифференцировав выражение (4.12) по температуре, получаем для зависимости константы равновесия от температуры уравнение – *изобару Вант-Гоффа*:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}. \quad (4.13)$$

Рассуждая аналогичным образом, для процесса, происходящего в изохорных условиях, можно получить *изохору Вант-Гоффа*:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta_r U^0}{RT^2}. \quad (4.14)$$

Изобара и изохора Вант-Гоффа связывают изменение константы химического равновесия с тепловым эффектом реакции в изобарных и изохорных условиях соответственно. Очевидно, что чем больше по абсолютной величине тепловой эффект химической реакции, тем сильнее влияет температура на величину константы равновесия. Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то константа равновесия не зависит от температуры.

Экзотермические реакции $\Delta_r H^0 < 0$ ($\Delta_r U^0 < 0$).

В этом случае согласно (4.13, 4.14) температурный коэффициент логарифма константы равновесия отрицателен. Повышение температуры уменьшает величину константы равновесия, т. е. смещает равновесие влево.

Эндотермические реакции $\Delta_r H^0 > 0$ ($\Delta_r U^0 > 0$).

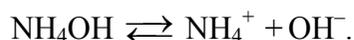
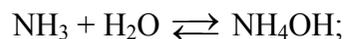
В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия положителен; повышение температуры увеличивает величину константы равновесия (смещает равновесие вправо).

Действие рассмотренных нами факторов (давления, концентрации и температуры), равно как и любых других, на систему, находящуюся в состоянии равновесия, обобщает *принцип Ле Шателье*: если на систему находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то в системе возникает самопроизвольный процесс, компенсирующий данное воздействие.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Влияние температуры на состояние химического равновесия

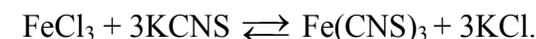
В пробирку налейте 5 мл воды и добавьте 1–3 капли раствора фенолфталеина и несколько капель концентрированного раствора аммиака. В растворе наблюдается равновесие



Нагрейте полученную смесь. Напишите наблюдения, объясните наблюдаемое смещение. Запишите наблюдения. Рассчитайте $\Delta_r H^0$, используя табличные данные, $\Delta_r H^0$. Сделайте вывод.

Опыт 2. Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие

Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие исследуем на примере реакции:



Красное окрашивание роданида железа позволяет следить за сдвигом равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ.

В стакан налейте 10 мл 0,1 н. раствора FeCl_3 и добавьте 10 мл 0,1 н. раствора KCNS . Разделите раствор из стакана в четыре пробирки, одну из которых оставьте в качестве контрольной. В первую пробирку введите несколько капель концентрированного раствора KCNS , во вторую – концентрированного раствора FeCl_3 , в третью насыпьте твердого KCl и встряхивайте несколько раз, чтобы ускорить растворение соли.

Сравните интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона. Запишите изменения цвета, произошедшие в трех пробирках, в табл. 4.1.

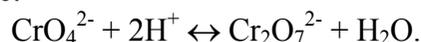
Таблица 4.1

Состав раствора	эталон	+ $\text{KCNS}_{\text{конц}}$	+ $\text{FeCl}_{3\text{конц}}$	+ KCl
Цвет раствора				
Смещение равновесия				

Укажите, в каком направлении смещается равновесие реакции в каждом случае. Напишите выражение для константы равновесия этой реакции, K_C . Сделайте вывод.

Опыт 3. Влияние среды раствора на равновесие

В растворах, содержащих шестивалентный хром, имеет место равновесие:



хромат ион желтый, бихромат ион оранжевый

Изменение концентрации ионов водорода смещает равновесие.

В химический стакан налейте несколько мл 1 %-го раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. К этому раствору по каплям добавьте концентрированный раствор щелочи.

Когда раствор станет желтым, добавьте по каплям концентрированную серную кислоту.

Повторите опыт в двух пробирках с раствором хромата калия (K_2CrO_4), добавив несколько капель раствора серной кислоты до изменения окраски раствора. Одну пробирку оставить для сравнения, а в другую добавить раствор щелочи до изменения окраски раствора. Запишите наблюдения.

Напишите молекулярные и ионные уравнения перехода хромата в дихромат и обратного процесса. Напишите выражение для константы равновесия этой реакции, K_C . Сделайте вывод.

Контрольные вопросы

1. Термодинамическое и кинетическое условия химического равновесия.
2. Дайте понятие химического равновесия.
3. Изобара и изотерма обратимых реакций.
4. Смещение равновесия по принципу Ле Шателье. Если система находится в равновесии, то какие внешние воздействия вызовут его смещение?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ ФЕНОЛ–НАФТАЛИН

Цель работы: ознакомиться с методом термического анализа. Построить диаграмму плавкости системы фенол–нафталин.

Оборудование и материалы

1. Набор пробирок смесей различного состава.
2. Термометры.
3. Водяная баня.
4. Электроплитка.
5. Фенол, нафталин.

Теоретическая часть

Гетерогенными системами называются системы, в которых однородные части отделены друг от друга поверхностью раздела. Примерами таких систем служат жидкость – пар; фенол – нафталин и др.

Общим законом для описания гетерогенных систем, в которых совершаются процессы перехода компонентов из одной фазы в другую (фазовые переходы), является закон равновесия фаз (правило фаз Гиббса). Основными понятиями правила фаз являются фазы, компоненты и степень свободы.

Фазой (Ф) называется однородная во всех точках по химическому составу и физическим свойствам часть системы, отделенная от других гомогенных частей системы поверхностью раздела.

Компонентами (К) называются независимые составные части системы, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз равновесной системы.

Под *степенью свободы (С)* понимаются термодинамические параметры (P – давление, T – температура, C – концентра-

ция и др.), определяющие состояние системы, которые можно произвольно менять в определенных пределах без изменения числа фаз.

Правило фаз Гиббса связывает число фаз Φ , число компонентов K и число степеней свободы C в данной равновесной системе:

$$C = K - \Phi + 2, \quad (5.1)$$

где цифрой 2 учитывается температура и давление.

Если один из параметров, характеризующий систему, принять постоянным, то число независимых переменных уменьшается на единицу, и правило фаз для двухкомпонентной системы запишется так:

$$C = 2 - \Phi + 1 \text{ или } C = 3 - \Phi. \quad (5.2)$$

В методе термического анализа широко используется изучение зависимости температуры плавления или кристаллизации от состава (диаграмма плавкости). Для построения диаграммы плавкости предварительно получают кривые охлаждения.

На оси абсцисс кривых охлаждения откладывается время, а на оси ординат откладывается температура. Охлаждают расплавы индивидуальных веществ и их смесей и наблюдают изменение температуры во времени (рис. 5.1 *a*). Переход чистых компонентов из расплавленного состояния в твердое происходит при определенной температуре – температуре плавления (кривая I). Изменение температуры смесей компонентов во времени имеет более сложный характер. Например, в случае механической смеси двух компонентов температура кристаллизации плавно изменяется от начальной (температура ликвидуса — t_C , кривая II) до конечной (температура солидуса — t_E). В точке t_E (кривая III) составы жидкой и твердой фаз становятся одинаковыми, а температура кристаллизации постоянной. После завершения кристаллизации температура системы снова понижается.

Оси ординат на кривых охлаждения (рис. 5.1, *a*) и диаграммы плавкости (рис. 5.1, *б*) одного масштаба. Точки M и N на рис. 5.1, *б* соответствуют температурам кристаллизации чис-

тых компонентов A и B . Состав жидкой фазы в зависимости от состава смеси изменяется по кривой MEN , которая называется линией ликвидуса. Ниже этой линии в системе существует две фазы – кристаллическая A или B и расплав.

Температура, при которой оба вещества в системе кристаллизуются одновременно, называется *эвтектической*, а состав смеси – *эвтектикой*. Область выше линии MEN отвечает жидкому расплаву ($C = 3 - \Phi = 2$). Точка пересечения кривых ME и EN называется точкой эвтектики. Эвтектика представляет собой смесь двух фаз определенного состава. Линия $E'E''$ называется линией солидуса, она отвечает окончанию кристаллизации всех смесей (или началу плавления). Область ниже линии солидуса соответствует двум кристаллическим фазам A и B .

Итак, диаграмма плавкости рассмотренного типа (диаграмма с простой эвтектикой) состоит из пяти областей: 1 – расплав, 2 и 3 – расплав переменного состава и твердых компонент A и B , 4 и 5 – смесь кристаллов A и B .

Порядок выполнения работы

1. Пробирки с готовыми чистыми веществами и их смесями определенного состава, указанными в табл. 5.1, закрытые пробками, в отверстия которых вставлены термометры, поочередно опустите в стакан с водой (водяная баня), нагретой на 10–15 °С выше температуры плавления нафталина (80 °С). Когда содержимое пробирки расплавится и несколько прогреется, пробирку выньте из воды, вытрите насухо и перенесите в более широкую пробирку (воздушная рубашка).

Таблица 5.1

№ пробирки	1	2	3	4	5
Фенол, масс. %	100	75	50	25	0
Нафталин, масс. %	0	25	50	75	100

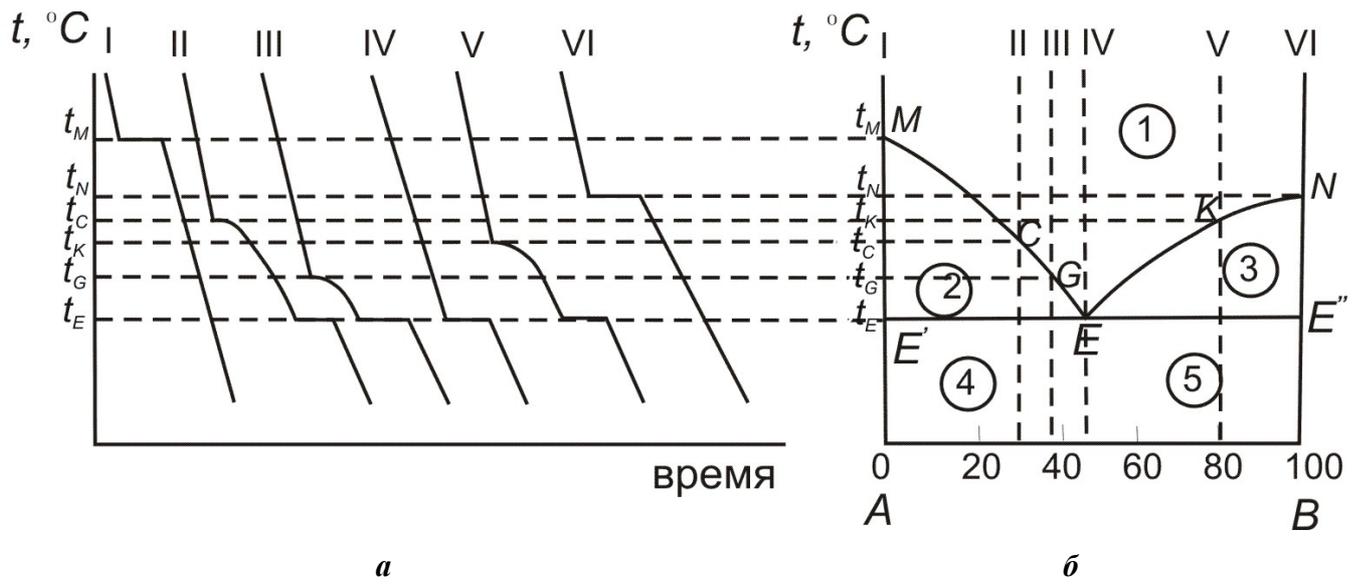


Рис. 5.1. Кривые охлаждения (а) и фазовая диаграмма плавкости системы А – В (б)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

АДСОРБЦИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ УГЛЕМ

Цель работы: определить величину адсорбции уксусной кислоты углем и рассчитать исходя из уравнения Фрейндлиха – Бедеккера значения эмпирических коэффициентов k и $1/n$.

Оборудование и материалы

1. 6 конических колбочек по 100 мл.
2. 0,8 н. раствора уксусной кислоты.
3. Дистиллированная вода.
4. 0,1 н. раствора гидроксида натрия.
5. Раствор фенолфталеина.
6. Активированный уголь.
7. Фильтровальная бумага.
8. Пипетки.
9. Бюретка.
10. Мерные пипетки.

Теоретическая часть

У поверхности раздела двух фаз, например жидкость–твердое тело, происходит самопроизвольное концентрирование растворенного в жидкой фазе вещества. Этот процесс называется *адсорбцией*. Процесс адсорбции может протекать на любой границе раздела фаз: жидкость-жидкость, жидкость-газ, твердое тело-газ и т.п. Если адсорбция протекает на границе раздела твердое тело-газ или твердое тело-жидкость, то вещество, на поверхности которого происходит процесс адсорбции, называется *адсорбент*, а адсорбирующееся вещество – *адсорбат*.

Адсорбцией какого-либо компонента на границе раздела двух фаз называется разность между фактическим количеством этого компонента в системе и тем его количеством, которое было бы в системе, если бы концентрации в обеих сосуществующих фазах были постоянны вплоть до некоторой гео-

2. Для построения кривых охлаждения через каждые 30 с отмечайте температуру и записывайте показания термометра. Измерения температуры проводите при непрерывном осторожном встряхивании пробирки со смесью.

3. Для чистых веществ наблюдения за температурой можно прекратить после температурной остановки Ж для смесей – после затвердевания эвтектики (вторая температурная остановка). Если температура кристаллизации эвтектики близка к комнатной, то пробирки опускайте в холодную воду. Результаты заносите в табл. 5.2.

4. По температурным данным табл. 5.2 постройте кривые охлаждения (рис. 5.2, а), определите температуру начала кристаллизации по температурным остановкам и эвтектическую температуру смесей – по вторым температурным остановкам.

5. По кривым охлаждения постройте диаграмму плавкости (рис. 5.2, б) системы фенол–нафталин.

6. Определите состав эвтектики.

Таблица 5.2

Время от начала опыта, мин	Температура смесей, °С				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5

Сделайте вывод по выполненной работе.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте правило фаз Гиббса, понятие фазы, компоненты и степени свободы.
2. Фазовые диаграммы. Метод физико-химического анализа.
3. Дайте понятие эвтектики, линии солидуса, линии ликвидуса.
4. Проанализируйте диаграмму плавкости двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.
5. Дайте понятие правила рычага.

метрической поверхности, разделяющей их.

В настоящее время пользуются упрощенной формулировкой:

Адсорбция – изменение концентрации вещества на границе раздела фаз по сравнению с объемом.

Адсорбция обозначается буквой Γ и имеет размерность моль/м² или моль/г. В молях измеряют количество адсорбата, а в м² (г) площадь (массу) адсорбента.

Различают два типа адсорбции: хемосорбция и физическая адсорбция. *Хемосорбция – поглощение газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями, сопровождающееся образованием химических соединений. Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия; она, как правило, является обратимой.* Косвенным критерием определения типа адсорбции является величина теплоты адсорбции. Теплота адсорбции Q – теплота, выделяющаяся в процессе адсорбции, отнесенная к 1 молю адсорбата. Если $Q < 30\text{--}40$ кДж/моль, говорят о физической адсорбции, при $Q > 40$ кДж/моль – о хемосорбции.

Концентрирование вещества в поверхностном слое идет самопроизвольно, процесс сорбции характеризуется отрицательным значением $\Delta G_{\text{адс}}$, при этом изменение энтропии при физической адсорбции всегда отрицательно, а при хемосорбции может быть положительным. Поэтому энтальпия ($\Delta_{\text{адс}}H^0$) физической адсорбции всегда отрицательна, а при хемосорбции бывает положительной.

Уравнение адсорбции Гиббса

Величина адсорбции зависит от природы компонентов (адсорбента и адсорбата), концентрации адсорбата и величины поверхностного натяжения (σ).

Поверхностным натяжением (σ) называется величина работы, которую необходимо затратить на увеличение поверхности на 1 см² (или на образование этой поверхности), выраженная в н/м и численно равная свободной поверхностной энер-

гии на 1 см² поверхности.

Поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается. Если процесс адсорбции происходит на границе раздела жидкость–пар, то при повышении температуры в критической точке поверхность раздела исчезает и поверхностное натяжение равно нулю. Если процесс адсорбции происходит на границе раздела жидкость–жидкость, то чем меньше σ на границе раздела двух жидкостей, тем выше их взаимная растворимость друг в друге.

Если для чистых индивидуальных веществ величина σ имеет определенное значение, то для растворов σ зависит не только от природы жидкости-растворителя, второй граничащей среды, температуры, но и от природы и количественного содержания растворенного вещества. Для ряда систем величины поверхностного натяжения рассчитаны при различных температурах и приведены в справочниках.

Уравнение, связывающее величину адсорбции с концентрацией и поверхностным натяжением, называется уравнением адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da} \quad \text{– для реального раствора,}$$
$$\Gamma = -\frac{f}{RT} \frac{d\sigma}{df} \quad \text{– для реального газа,}$$
(6.1)

где Γ – избыток массы растворенного вещества в пограничном слое по сравнению с массой его внутри объема жидкости, отнесенной к 1 см² (1 г) поглощающей поверхности; R – газовая постоянная; σ – поверхностное натяжение раствора; a – активность адсорбата в объеме раствора при равновесии; T – температура (К); $\frac{d\sigma}{da}$ – поверхностная активность, характеризующая способность адсорбата понижать поверхностное натяжение адсорбента; f – коэффициент активности газа.

При бесконечно малом содержании адсорбата уравнение

Гиббса преобразуется:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \text{ — для разбавленного раствора,}$$

$$\Gamma = -\frac{P}{RT} \frac{d\sigma}{dP} \text{ — для разреженного газа,}$$
(6.2)

где C – концентрация адсорбата; P – давление адсорбата.

Адсорбционное равновесие

При описании процесса адсорбции возникает ряд проблем: во-первых, достаточно сложно определить величину поверхностного натяжения твердых тел, во-вторых, поверхность адсорбента может быть энергетически неоднородной. Монослойную адсорбцию на энергетически однородной поверхности твердого тела описывают с помощью изотермы Ленгмюра. Адсорбцию на энергетически неоднородной поверхности описывают с помощью эмпирического уравнения Фрейндлиха – Бедеккера.

1. Изотерма Ленгмюра

Ленгмюр описал процесс монослойной адсорбции газов на поверхности твердого тела исходя из предположения, что все адсорбционные центры энергетически однородны и равномерно распределены по поверхности. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра имеет вид:

$$a = \frac{a_{\infty}kp}{(1+kp)},$$
(6.3)

где a – адсорбция, моль/см²; a_{∞} – предельная адсорбция (емкость монослоя), моль/см²; k – константа, характеризующая поверхностную активность адсорбата; p – равновесное давление адсорбата в объеме фазы, граничащей с адсорбентом.

При $p \rightarrow 0$, $a = a_{\infty}kp$; при $p \rightarrow \infty$ наступает насыщение адсорбционного слоя и $a = a_{\infty}$. Общий вид изотермы Ленгмюра представлен на рис. 6.1.

Константы уравнения k и a могут быть определены графическим способом (рис. 6.2). Для этого уравнение Ленгмюра приводят к линейному виду, разделив единицу на уравнение (6.3):

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}kp}.$$
(6.4)

1. Уравнение Фрейндлиха–Бедеккера

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха–Бедеккера (6.5) широко используется для расчета величины адсорбции на границе раздела твердое тело-газ или твердое тело-жидкость. Данное уравнение используется при выполнении данной лабораторной работы, т. е. при описании процесса адсорбции уксусной кислоты на угле.

$$a = \frac{X}{m} = kC^{\frac{1}{n}},$$
(6.5)

где a – предельная адсорбция, моль/л (моль-экв./л), C – концентрация раствора при равновесии, моль/л (моль-экв./л); m – масса адсорбента, г; X – количество адсорбированного вещества, моль; k и $1/n$ – эмпирические постоянные, характерные для различных случаев адсорбции.

Для графического определения постоянных параметров k и $1/n$ уравнение Фрейндлиха–Бедеккера используют в логарифмической форме, позволяющей построить линейную зависимость $\lg a$ (или $\lg X/m$) от $\lg C$:

$$\lg a = \lg \frac{X}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg C.$$
(6.6)

Определение постоянных параметров в данном уравнении проводят так же, как при работе с изотермой Ленгмюра: по тангенсу угла наклона зависимости $\lg X/m$ от $\lg C$ определяют $1/n$, а по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, $\lg k$.

Порядок выполнения работы

Приготовить 6 колбочек по 100 мл, пронумерованных от 1 до 6. В первую налить 40 мл 0,8 н. раствора уксусной кислоты, во все следующие по 20 мл дистиллированной воды. Перенести из первой колбы во вторую 20 мл 0,8 н. раствора уксусной кислоты и перемешать содержимое колбы. Затем 20 мл из второй колбы перенести в третью и т. д. Из последней колбы отобрать 20 мл и переместить в слив. Титруют исходную смесь (2–3 мл) 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Для всех остальных растворов рассчитывают объем щелочи, идущий на титрование 20 мл раствора, учитывая их разбавление. В каждую колбочку помещают по 1 г активированного угля и оставляют на 40–45 минут, периодически взбалтывая содержимое. Затем содержимое колбочек отфильтровывают через фильтровальную бумагу. Полученные после фильтрования растворы титруют следующим образом. Из первых трех колбочек отбирают по 5 мл, титруют раствором щелочи. Полученный объем щелочи умножают на 4, так как исходный объем 20 мл. Из последних трех колб отбирают по 10 мл фильтрата и израсходованный на их титрование объем щелочи умножают на 2. Результаты эксперимента занесите в табл. 6.1.

Таблица 6.1

№ колбы	$C(\text{CH}_3\text{COOH})$, моль-экв./л	C_1 – исходная концентрация CH_3COOH в мл, пошедших на титрование	C_2 – концентрация CH_3COOH после адсорб- ции в мл, пошедших на титрование (на 20 мл рас- твора)	$X = \Delta C = C_1 - C_2$
1	0,8			
2	0,4			
3	0,2			

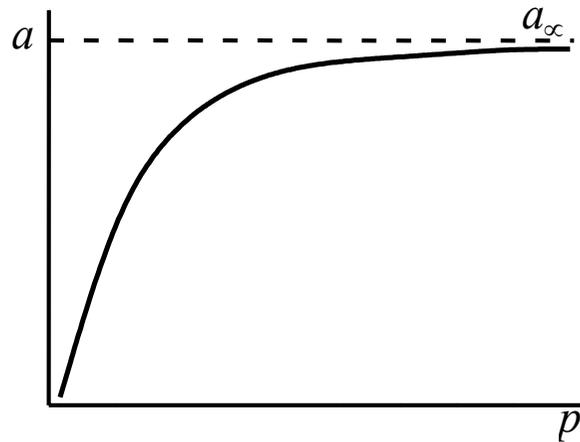


Рис. 6.1. Изотерма Ленгмюра

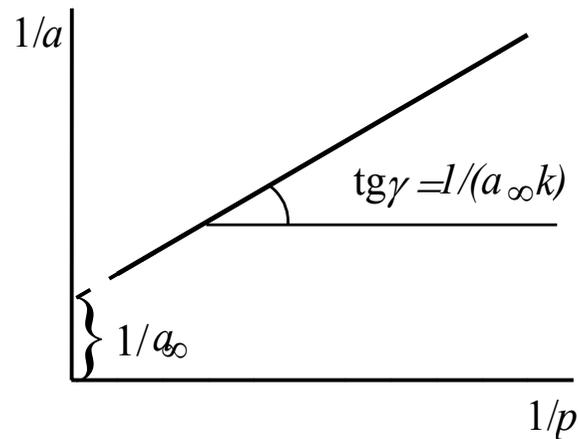


Рис. 6.2. Линейная форма уравнения изотермы Ленгмюра

№ колбы	$C(\text{CH}_3\text{COOH})$, моль-экв./л	C_1 – исходная концентрация CH_3COOH в мл, пошедших на титрование	C_2 – концентрация CH_3COOH после адсорб- ции в мл, пошедших на титрование (на 20 мл рас- твора)	$X = \Delta C = C_1 - C_2$
4	0,1			
5	0,05			
6	0,025			

ΔC – количество кислоты, выраженное в мл щелочи, адсорбированной из всего объема 1 г угля

Так как масса адсорбента (угля) составляет 1 г, то член X/m в уравнении (6.5) и (6.6) будет равен X .

На основании полученных при выполнении лабораторной работы данных строят изотерму адсорбции в координатах $\Delta C = f(C_2)$ и $\lg \Delta C = f(\lg C_2)$. По тангенсу угла наклона зависимости $\lg \Delta C$ от $\lg C$ определяют $1/n$, а по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат – $\lg k$, и соответственно k .

Сделайте вывод по работе. В выводе по проделанной работе необходимо указать величины постоянных параметров $1/n$ и k в уравнении Фрейндлиха–Бедеккера.

Контрольные вопросы

1. Дайте понятие физической адсорбции и хемосорбции.
2. Почему уравнение адсорбции Гиббса не применяют для описания поверхностных явлений на границе раздела твердый адсорбент–адсорбат?
3. Почему уравнение изотермы Ленгмюра неверно описывает большинство процессов, имеющих место на поверхности твердых тел?
4. Какой смысл имеют коэффициенты k и $1/n$ в уравнении Фрейндлиха–Бедеккера?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ – ГАЗ

Цель работы: ознакомиться с одним из наиболее простых методов определения поверхностного натяжения водных растворов.

Оборудование и материалы

1. Прибор для определения поверхностного натяжения – сталагмометр.
2. Штатив.
3. Стакан на 150–200 мл.
4. Исследуемые вещества: растворы этилового спирта различных концентраций, дистиллированная вода.

Теоретическая часть

Особенностью состояния вещества в поверхностном слое является наличие избыточной свободной энергии. Результирующая роль сил, действующих на молекулы поверхностного слоя на границе жидкость–газ, направлена внутрь жидкости, вследствие чего создается так называемое *поверхностное натяжение* (σ).

Количественной мерой величины поверхностного натяжения является сила, отнесенная к единице длины линии, ограничивающей поверхность жидкости, и действующая в сторону уменьшения этой поверхности. Единица измерения поверхностного натяжения – Н/м.

Поверхностное натяжение численно равно свободной энергии, отнесенной к единице поверхности раздела фаз. Вследствие этого существует другая единица измерения поверхностного натяжения – Дж/м².

Поверхностная энергия системы равна произведению по-

верхностного натяжения на величину поверхности:

$$E_S = \sigma \cdot S, \quad (7.1)$$

где σ – величина поверхностного натяжения; S – суммарная площадь поверхности.

Согласно второму закону термодинамики система стремится уменьшить энергию Гиббса (ΔG): чем меньше поверхностная энергия, тем больше ее устойчивость. Уменьшение поверхностной энергии системы достигается либо уменьшением поверхностного натяжения, либо уменьшением поверхности (7.1).

В растворах поверхностная энергия меньше, чем в чистых растворителях. Это объясняется переходом растворенного вещества, имеющего по сравнению с растворителем меньшее поверхностное натяжение, в поверхностный слой раствора.

Величина поверхностного натяжения зависит от ряда факторов: температура, концентрация раствора и т. д. С повышением температуры кинетическая энергия молекулы увеличивается, а следовательно, уменьшается и поверхностное натяжение.

При растворении вещества в растворителе возможны три случая:

1. *Введенное вещество понижает поверхностное натяжение.* Растворение многих органических веществ приводит к понижению поверхностного натяжения. Эти вещества называются поверхностно-активными. Для поверхностно-активных веществ зависимость поверхностного натяжения от концентрации имеет обратно пропорциональный характер.

2. *Растворение сопровождается повышением поверхностного натяжения.* Например, при растворении неорганических электролитов солей, щелочей оно несколько повышается.

3. *Растворенное вещество не меняет поверхностного натяжения растворителя.* Например, при растворении сахаров в воде поверхностное натяжение практически не меняется.

Существует несколько методов определения поверхностного натяжения жидкостей. Самый простой метод основан на использовании прибора – *сталакмометра*. Сталакмометр внеш-

не похож на пипетку с тем отличием, что нижняя его часть имеет капиллярный канал для накопления жидкости в виде капли. Верхняя и нижняя черточки – для начала и конца отсчета капель.

Порядок выполнения работы

1. На верхнюю часть тщательно вымытого сталакмометра натяните кусок резиновой трубки (30–35 см), оканчивающейся стеклянным наконечником, и закрепите в лапке штатива.

2. Налейте в чистый стакан до половины его высоты дистиллированной воды и подставьте под сталакмометр.

3. Поднимите стакан с водой и погрузите в него нижнее отверстие сталакмометра. Втяните в сталакмометр воду на 1–2 см выше отметки и дайте жидкости свободно стекать в стакан.

4. Как только уровень воды достигает верхней метки сталакмометра, начинайте отсчет капель. Когда жидкость достигнет нижней метки, отсчет прекратите и запишите полученное число капель в табл. 7.1. Определение повторите еще два раза.

5. Повторите опыты для растворов спирта с тремя различными концентрациями и занесите данные в табл. 7.1.

6. Рассчитайте среднее значение капель.

7. Обработайте полученные результаты.

Формула для расчета поверхностного натяжения раствора имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0 \cdot d}{n \cdot d_0}, \quad (7.2)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды при данной температуре ($72,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²); n_0 – число капель воды; n – число капель раствора; d_0 – плотность воды; d – плотность исследуемой жидкости.

Значения плотностей воды и растворов спирта различных концентраций при 20 °С, представлены в табл. 7.2.

Таблица 7.1

№ опыта	Число капель			
	Вода	р-р спирта C_1	р-р спирта C_2	р-р спирта C_3
1				
2				
3				

Таблица 7.2

Плотность воды и растворов спирта при 20 °С

Концентрация спирта, масс. %	0	10	20	30	40	50
Плотность, г/см ³	0,998	0,981	0,968	0,953	0,935	0,913

На основании данных табл. 7.1 и 7.2 вычисляем поверхностное натяжение для различных концентраций по формуле (7.2), заносим в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Концентрация, С, %	n_0	n	d_0	d	σ , Дж/м ²
--------------------	-------	-----	-------	-----	------------------------------

Строим изотерму (зависимость поверхностного натяжения σ , Дж/м² от концентрации С, %) на основании данных табл. 7.3.

Сделайте вывод из полученных данных.

Контрольные вопросы

1. Что называется поверхностной энергией?
2. Как влияет температура на величину поверхностного натяжения?
3. В каких случаях поверхностное натяжение равно нулю?
4. Как может изменяться поверхностное натяжение в процессе растворения?
5. Какие вещества называются поверхностно-активными?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Цель работы: электролизом NaCl получить раствор гидроксида натрия и определить его концентрацию.

Оборудование и материалы

1. Блок питания БПС С – 2В – 30Р.
2. Вольтметр.
3. Бurette на 25 мл.
4. Раствор 0,1 М HCl.
5. Электролизер с вертикальной диафрагмой.
6. Раствор 1 М NaCl.
7. Платиновый электрод.
8. Графитовый электрод.
9. Полиэтиленовый шприц.
10. Раствор фенолфталеина.

Теоретическая часть

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, который протекает на электродах (катоде и аноде) при прохождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов.

Катод (заряжен отрицательно) – электрод, на котором происходит процесс восстановления. *Анод* (заряжен положительно) – электрод, на котором происходит процесс окисления.

Различают следующие типы электролиза: электролиз расплавов солей; электролиз расплавов солей с активным анодом; электролиз растворов солей с инертным анодом; электролиз растворов солей с активным анодом. *Инертный электрод* – электрод, материал которого не принимает участия в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) при электролизе, а служит только проводником электрического тока. *Активный*

электрод – электрод, материал которого принимает участие в окислительно-восстановительных реакциях при электролизе и служит проводником электрического тока.

Электролиз расплавов солей

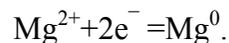
При электролизе расплавов солей с инертными электродами на катоде восстанавливаются катионы металлов, а на аноде окисляется анион соли.

Рассмотрим электролиз расплавов солей $MgCl_2$ и Na_2SO_4 .

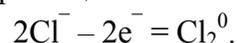
1. При высокой температуре хлорид магния в расплаве диссоциирует на ионы:



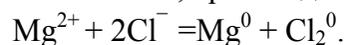
При прохождении тока через расплав катионы магния под действием электрического поля движутся к отрицательному электроду – катоду и восстанавливаются:



Анионы хлора перемещаются к аноду, и окисляются:



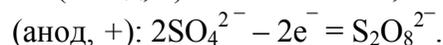
Суммарное уравнение ОВР, происходящей при электролизе:



2. При высокой температуре Na_2SO_4 в расплаве диссоциирует на ионы:



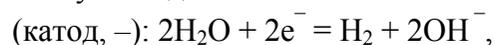
При прохождении тока через расплав на электродах происходят следующие процессы:



Суммарное уравнение: $2Na^+ + 2SO_4^{2-} = 2Na^0 + S_2O_8^{2-}$.

Электролиз водных растворов солей

При электролизе *водных растворов* в ОВР могут принимать участие молекулы воды:



Таким образом, на катоде конкурируют процессы восстановления молекул воды и катиона металла; а на аноде конкурируют процессы окисления молекул воды и окисления аниона соли. Возможность протекания того или иного процесса определяется значением электродного потенциала реакции.

Процессы на катоде

1. Катионы со стандартным электродным потенциалом большим, чем у водорода, восстанавливаются на катоде почти полностью.

2. Катионы, имеющие меньшее значение электродного потенциала, чем у водорода (от лития до алюминия), на катоде не восстанавливаются, вместо них разряжаются молекулы воды.

3. Катионы, имеющие меньшее значение электродного потенциала, чем у водорода (от титана до водорода), на катоде восстанавливаются вместе с молекулами воды.

4. На катоде легче всего разряжаются катионы тех металлов, потенциал которых больше.

Процессы на аноде

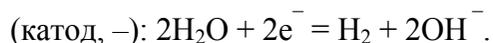
1. Бескислородные анионы разряжаются на аноде практически полностью (исключение – анион F^-).

2. Кислородсодержащие анионы на аноде не разряжаются; окисляются молекулы воды (исключение – анион OH^-).

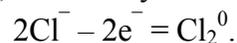
Рассмотрим электролиз раствора соли $MgCl_2$ с инертными электродами. В растворе хлорида магния существуют уже два типа катионов и анионов:



Таким образом, на катоде может восстанавливаться катион магния или катион водорода; на аноде может окисляться анион хлора или гидроксид-анион. Так как магний – активный металл, стоящий в ряду напряжения до водорода и до алюминия, то на катоде будут восстанавливаться молекулы воды:



Так как анион хлора бескислородный, то на аноде будет разряжаться именно он, вода не будет окисляться:



Законы Фарадея

Количественно процесс электролиза описывается законами Фарадея:

1. *Количество вещества, выделяющегося на электроде при электролизе, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит.*

2. *Количество веществ, выделившееся на электродах при прохождении одинакового количества электричества, прямо пропорционально их химическим эквивалентам.*

Объединенный закон Фарадея записывается следующим образом:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{M_{\text{Э}} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{M_{\text{Э}} \cdot Q}{F}, \quad (8.1)$$

где m – масса вещества, выделившегося на электроде, г; I – сила тока, А; t – время электролиза, с; n – число электронов, принимающих участие в реакции; F – постоянная Фарадея, 96486 Кл/моль; M – молярная масса вещества; $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента вещества; Q – количество электричества, прошедшего через электролит, Кл.

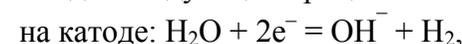
Если продукт реакции электролиза выделяется в газообразном виде, то (8.1) преобразовывается:

$$V = \frac{V_{\text{н.у.}} \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{V_{\text{Э}} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{V_{\text{Э}} \cdot Q}{F}, \quad (8.2)$$

где V – объем вещества, выделившегося на электроде, л; $V_{\text{Э}}$ – эквивалентный объем вещества, л; $V_{\text{н.у.}}$ – объем, занимаемый 1 молем газа при нормальных условиях, 22,4 л.

Порядок выполнения работы

При электролизе водного раствора хлорида натрия на электродах происходят следующие процессы:



Таким образом, хлор и водород в газообразном виде удаляются из зоны реакции, а в растворе остаются гидроксид-ионы и катионы натрия, не участвующие в реакции. При проведении данного процесса очень важно, чтобы продукты электролиза не смешивались, так как гидроксид натрия легко взаимодействует с хлором с образованием хлорида и гипохлорита натрия:



Для того, чтобы воспрепятствовать проникновению хлора в раствор гидроксида натрия, применяют электролитические ячейки с пористой диафрагмой, которая разделяет катодное и анодное пространство. Схема электролизера, используемого при выполнении данной работы, представлена на рис. 8.1. В качестве электродов используют обычно инертные материалы: графит в качестве анода, платину в качестве катода.

Поместите 100 мл 1 М раствора хлорида натрия в катодное пространство электролизера, предварительно промытого бидистиллированной водой. Подождите, пока раствор заполнит анодное пространство, и уровень жидкости в обеих частях электролизера станет равным. Подключите контакт платинового электрода к отрицательному полюсу блока питания, а графитовый электрод – к положительному полюсу. Установите шкалу вольтметра на 1 А. После этого включите питание и проведите электролиз при следующих условиях: $I = 500$ мА, $t = 20$ минут. Во время электролиза ток падает, и поэтому необходимо постоянно регулировать его на блоке питания, так чтобы в ходе электролиза стрелка вольтметра всегда находилась точно посередине шкалы на отметке 500 мА.

По прошествии 20 минут выключите питание и отберите

фторопластовым или полиэтиленовым шприцем 35 мл раствора из катодного пространства электролизера. Концентрацию полученного раствора NaOH можно определить методом рН-метрии или титриметрии. При титровании в качестве титранта используется свежеприготовленный раствор 0,1 М HCl.

Залейте раствор соляной кислоты в бюретку для титрования. Раствора гидроксида натрия объемом 10 мл из шприца поместите в колбу и добавьте 2–3 капли индикатора – фенолфталеина. Титрование щелочи соляной кислотой проводят до исчезновения малиновой окраски титруемого раствора:

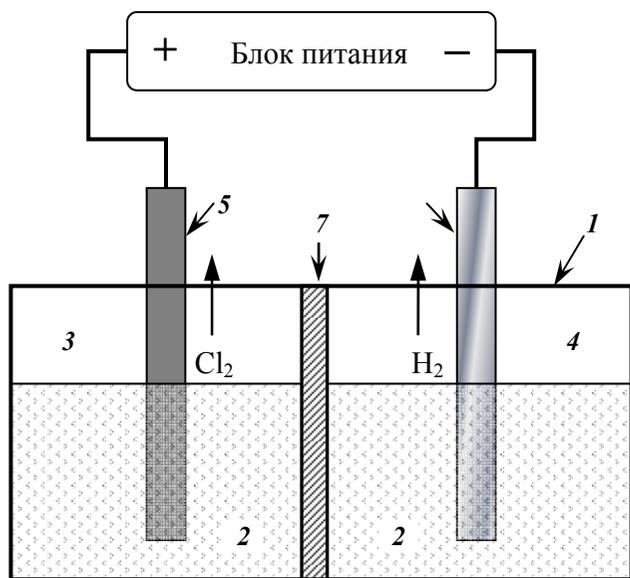
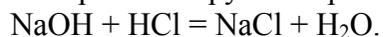


Рис. 8.1. Схема электролизера с вертикальной диафрагмой: 1 – электролизер; 2 – раствор NaCl; 3 – анодное пространство; 4 – катодное пространство (здесь образуется NaOH); 5 – графитовый анод; 6 – платиновый катод; 7 – диафрагма

Так как в реакции участвуют только однозарядные ионы, то можно пользоваться значениями молярных концентраций

растворов вместо молярных концентраций эквивалентов. Концентрацию раствора гидроксида натрия определите, пользуясь законом эквивалентов:

$$C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}},$$

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}. \quad (8.3)$$

Титрование повторите три раза и занесите результаты в табл. 8.1.

Таблица 8.1

V_{HCl} , мл	$V_{\text{ср. HCl}}$, мл	C_{HCl} , моль/л	V_{NaOH} , мл	C_{NaOH}
	$V_{\text{ср}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$	0,1	10	$C_{\text{NaOH}} = \frac{0,1 \cdot V_{\text{ср}}(\text{HCl})}{10}$

Рассчитайте массу образовавшейся щелочи:

$$m_{\text{NaOH}}(\text{эксп}) = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot 100 \cdot M_{\text{NaOH}}}{1000}. \quad (8.4)$$

Для оценки правильности результатов проведенного эксперимента необходимо рассчитать теоретическое значение количества щелочи, образующейся при электролизе. По закону Фарадея

$$m_{\text{NaOH}}(\text{теор}) = \frac{M_{\text{NaOH}} \cdot I \cdot t}{n \cdot F}. \quad (8.5)$$

Рассчитайте ошибку проведенного эксперимента, %:

$$\text{Ошибка} = \left| \frac{m_{\text{NaOH}}(\text{теор}) - m_{\text{NaOH}}(\text{эксп})}{m_{\text{NaOH}}(\text{теор})} \right| 100. \quad (8.6)$$

Рассчитайте выход по току, %:

$$\text{ВПТ} = \frac{m_{\text{NaOH}}(\text{эксп.})}{m_{\text{NaOH}}(\text{теор.})} 100. \quad (8.7)$$

Сделайте вывод по работе.

Контрольные вопросы

1. Запишите процессы, происходящие на электродах при электролизе растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NaI , NiF_2 .
2. На каком электроде – платиновом или графитовом – вода восстанавливается легче? Почему?
3. Зачем разделяют катодное и анодное пространство электролизера?
4. Рассчитайте объем газов, выделяющихся в процессе электролиза при выполнении данной лабораторной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физическая химия играет важную роль в современном научно-техническом прогрессе. Без знания основ физической химии невозможны многие технологические операции при производстве строительных материалов. Изучение физической и коллоидной химии – необходимое звено в подготовке квалифицированного специалиста во многих областях сферы деятельности современного человека. В настоящем учебном пособии описаны лабораторные работы по основным разделам физической и коллоидной химии.

Пособие может быть полезным студентам, аспирантам и преподавателям, работающим в области физической химии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Артеменко, А.И. Справочное руководство по химии / А.И. Артеменко, И.В. Тикунова, В.А. Малеванный. – 2-е изд., перераб. – М.: Высшая школа, 2003. – 367 с.
2. Голиков, Г.А. Руководство по физической химии / Г.А. Голиков. – М.: Высшая школа, 1988. – 383 с.
3. Ипполитов, Е.Г. Физическая химия / Е.Г. Ипполитов, А.В. Артемов, В.В. Батраков. – М.: Академия, 2005. – 448 с.
4. Лабораторный практикум по физической и коллоидной химии: учеб. пособие / П.М. Кругляков [и др.]. – М.: Высшая школа, 2007. – 110 с.
5. Саркисов, Ю.С. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем / Ю.С. Саркисов, И.А. Курзина. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2001. – 37 с.
6. Физическая химия. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / под. ред. К.С. Краснова. – М.: Высшая школа, 2007. – 512 с.
7. Физическая химия. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ / под. ред. К.С. Краснова. – М.: Высшая школа, 2007. – 319 с.
8. Химическая термодинамика: учебное пособие. Ч. I. / Г.В. Лямина, Т.В. Лапова, И.А. Курзина [и др.]. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2007. – 72 с.
9. Шукин, Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Шукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – 4-е изд., перераб. – М.: Высшая школа, 2006. – 445 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Соотношения для определения констант скоростей и времен полупревращения в реакциях различного порядка

Порядок реакции	Дифференциальное уравнение	Константа скорости	Время полупревращения
0	$-\frac{dC}{dt} = k$	$k = \frac{C_0 - C}{t}$	$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$
1	$-\frac{dC}{dt} = kC$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2 $A + A \rightarrow$	$-\frac{dC}{dt} = 2kC^2$	$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{2C_0k}$
2 $A + B \rightarrow$ $C_{0A} = C_{0B}$	$-\frac{dC}{dt} = kC^2$	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0k}$
2 $A + B \rightarrow$ $C_{0A} \neq C_{0B}$	$-\frac{dC}{dt} = kC_A C_B$	$k = \frac{1}{t(C_{0A} - C_{0B})} \ln \frac{C_{0B} C_A}{C_{0A} C_B}$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0k}$
n	$-\frac{dC}{dt} = kC^n$	$k = \frac{1}{(n-1)t} \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C_0^{n-1}}$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \frac{2^{n-1}}{C_0^{n-1}}$

Физические постоянные

Постоянная Авогадро $N_A = 6.0225 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Универсальная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ = 1,987 кал·моль⁻¹·К⁻¹ = 0,082 л·атм·моль⁻¹·К⁻¹ = 62400 мм.мл. моль⁻¹·К⁻¹

Логарифмы

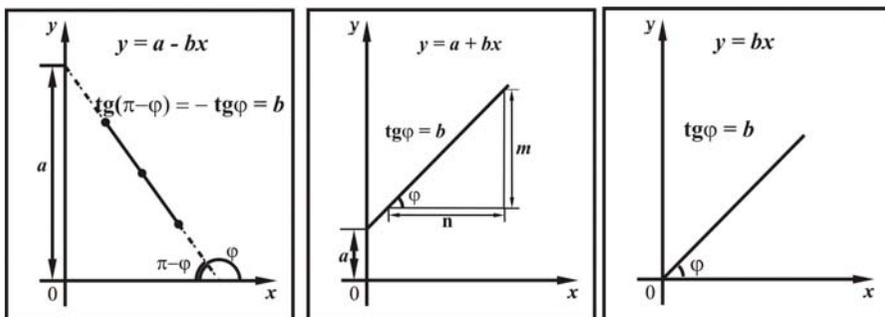
$$X = 10^{\lg x};$$

$$x = e^{\ln x};$$

$$\ln x = 2.30301 \lg x.$$

ОКОНЧАНИЕ ПРИЛ.

Уравнение прямой линии



(a – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат при $x=0$; b – характеризует прямой относительно оси x)

Угловой коэффициент b рассчитывается как тангенс угла наклона прямой из соотношения длин двух отрезков $\text{tg}\varphi = m/n$, измеренных в масштабах соответствующих осей координат x и y .

Производные

$$\frac{dc}{dx} = 0,$$

$$\frac{d(u+v)}{dx} = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dx},$$

$$\frac{d(uv)}{dx} = u \frac{dv}{dx} + v \frac{du}{dx},$$

$$\frac{d(u/v)}{dx} = \frac{1}{v} \frac{du}{dx} - \frac{u}{v^2} \frac{dv}{dx},$$

$$\frac{dx^n}{dx} = nx^{n-1},$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}.$$

Интегралы

$$\int dx = x + c,$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + c,$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + c,$$

$$\int e^x dx = e^x + c.$$

Учебное издание

ЕЛЕНА АНАТОЛЬЕВНА ВАЙТУЛЕВИЧ
ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА КУРЗИНА
ГАЛИНА ВЛАДИМИРОВНА ЛЯМИНА
ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА ВОДЯНКИНА

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Под редакцией И.А. Курзиной

Редактор Е.Ю. Глотова

Оригинал-макет подготовлен Е.А. Вайтулевич и И.А. Курзиной

Подписано в печать 10.04.2008.

Формат 60×90/16. Бумага офсет. Гарнитура Таймс, печать офсет.
Усл. печ. л. 4.13. Уч.-изд. л. 3,74. Тираж 500 экз. Заказ № 172

Изд-во ТГАСУ, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.
Отпечатано с оригинал-макета в ООП ТГАСУ.
634003, г. Томск, ул. Партизанская, 15.