

# Глава 1. Спектрохимия

## 1.1. Теоретические основы молекулярной спектроскопии

### 1.1.1. Предмет и области приложения спектрохимии

При облучении физико-химической системы электромагнитным излучением происходит его взаимодействие с веществом. Анализ качественного и количественного состава электромагнитного излучения, поглощенного, рассеянного, испущенного или отраженного веществом, является предметом спектроскопического изучения.

Под спектром понимают электромагнитное излучение, разложенное (распределенное) по длинам волн или частотам.

Раздел спектроскопии, в котором используются спектральные измерения для получения информации о свойствах и строении молекул, о процессах, протекающих в химической системе, называется молекулярной спектроскопией или спектрохимией.

Спектрохимическое исследование позволяет получать ответы на самые разнообразные вопросы, возникающие перед химиком-исследователем. Среди них можно указать на следующие.

1. Определение строения молекулы, ее геометрических и энергетических характеристик молекул (молекулярных констант).
2. Изучение процессов межмолекулярного и ион-дипольного взаимодействия.
3. Получение данных о термодинамических характеристиках (свойствах) вещества.
4. Исследование химических равновесий и кинетики (скоростей) химических реакций.
5. Качественный и количественный анализ химических соединений, идентификация и контроль степени их чистоты.

### 1.1.2. Взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.

При рассмотрении всех взаимодействий электромагнитного излучения (в дальнейшем, света) с веществом важнейшим обстоятельством, определяющим природу возникновения спектра является квантовая природа молекул. В соответствии с положениями квантовой механики молекулы не могут обладать любой энергией, но только вполне определенными ее значениями, т.е. энергетическое состояние молекулы квантовано. Как говорят, молекулы находятся в некоторых энергетических состояниях или на различных энергетических уровнях.

В рамках нашего курса мы будем рассматривать только раздел молекулярной спектроскопии, в котором изучаются спектры поглощения, т.е. спектры появления которых связано с поглощением света веществом. Очевидно, что молекула может поглощать только такие кванты света, энергия которых точно равна разности энергий молекулы в различных энергетических состояниях ( $E'$ ,  $E''$ ). Поглощая квант света молекула переходит на более высокий энергетический уровень. Кванты света с энергией больше или меньше этой величины проходят через вещество не поглощаясь.

Энергия кванта света, как известно, определяется соотношением

$$\varepsilon = h\nu = E' - E'' = hc\tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda}, \text{ Дж}$$

где  $\varepsilon$  – энергия кванта света,

$E'$ ,  $E''$  – энергия молекулы, соответственно, в верхнем и нижнем энергетических состояниях, Дж

$h$  – постоянная Планка

$c$  – скорость света

$\nu$  – частота колебаний света,  $\text{с}^{-1}$

$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  – волновое число,  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{м}^{-1}$

$\lambda$  – длина волны, см, с

Весь спектр электромагнитного излучения простирается от длинных радиоволн до жесткого  $\gamma$ -излучения. Для получения спектров молекул используется диапазон электромагнитного излучения от микроволновой до дальней УФ-области (табл.1).

**Таблица 1. Области электромагнитного излучения**

Область спектра	Длина волны $\lambda$ , см	Волновое число $\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup>	Энергия E, кДж/моль	Молекулярная причина поглощения
Радиоволны ↑				
Микроволновая	$10 - 10^{-1}$	$10^{-1} - 10$	0.0012 – 0.12	Вращение молекул
ИК дальняя	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-3}$	10 – 200	0.12 – 2.4	Колебания ядер и атомов в молекуле Переходы валентных эл-нов
ИК средняя	$5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$	200 – 5000	2.4 – 60	
ИК ближняя	$2 \cdot 10^{-4} - 0.76 \cdot 10^{-4}$	5000 – 13000	60 – 155	
Видимая	$0.76 \cdot 10^{-4} - 0.4 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^4 - 2.5 \cdot 10^4$	155 – 300	
УФ ближняя	$0.4 \cdot 10^{-4} - 0.2 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$	300 – 598	
УФ дальняя	$0.2 \cdot 10^{-4} - 10^{-6}$	$5 \cdot 10^4 - 10^6$	598 – 12000	
↓ Рентгеновское и $\gamma$ -излучение				

Энергия молекулы, если не принимать во внимание энергию химической связи и энергию внутримолекулярного взаимодействия, которые не изменяются при химических и физических взаимодействиях, включает энергию поступательного движения  $E_t$ , энергию вращательного движения  $E_r$ , энергию колебания атомов  $E_v$  и энергию движения электронов  $E_{el}$ :

$$E = E_{el} + E_v + E_r + E_t$$

Из перечисленных выше слагаемых энергии молекулы только энергия поступательного движения может принимать любые значения, а остальные три вида движения подчиняются квантовым законам.

Очевидно, что энергии различных видов молекулярного движения не могут быть одинаковы и должны заметно различаться. Электронная энергия значительно больше энергии колебательного движения, которая, в свою очередь, на порядок превышает энергию вращения молекулы:

Отсюда можно сделать два важных вывода. Во-первых, несмотря на то, что все виды движения в молекуле взаимосвязаны и совершаются одновременно, каждый вид молекулярного движения, в первом приближении, можно рассматривать независимо от другого, поскольку величины их энергии существенно различаются между собой. И, во-вторых, для возбуждения того или иного вида движения, т.е. для перевода молекулы с одного (низшего) энергетического уровня на другой (более высокий) энергетический уровень, требуется совершенно различная энергия: менее всего необходимо затратить энергии для возбуждения вращательного вида движения, заметно больше для возбуждения колебательного движения и несоизмеримо больше на возбуждение электронов. Энергия электромагнитного излучения в видимой и УФ областях соизмерима с электронной энергией молекулы, в ближней и средней ИК областях она имеет тот же порядок, что и энергия колебания ядер в молекуле, а в дальней ИК и микроволновой областях – соответствует энергии вращения молекулы.

Из изложенного выше становится понятным, что спектр поглощения вещества должен заметно меняться в зависимости от того в какой области частот (длин волн)

электромагнитного излучения он получен. Существенные различия в характере и виде спектра наблюдаются также при изменении агрегатного состояния вещества, т.е. при переходе от твердого состояния вещества к жидкому и от жидкого к газообразному.

В зависимости от того, в какой области электромагнитного излучения изучается спектр, его называют ультрафиолетовым, видимым, инфракрасным или микроволновым. Спектры в первых трех областях, обычно, называют оптическими, т.к. их объединяют общие способы получения и экспериментальные методы, разработанные еще на ранней стадии развития спектроскопии для видимой области.

### 1.1.3. Закон светопоглощения Ламберта-Бугера-Беера.

Возьмем кювету (сосуд для спектральных измерений) (рис.1) с толщиной поглощающего слоя ( $l$ ). Заполним ее каким-либо веществом. Это может быть газ, жидкость или твердое тело; индивидуальное вещество или раствор.

При прохождении через кювету с изучаемым веществом (это может быть газ, жидкость или твердое тело; индивидуальное вещество или раствор) толщиной  $l$  параллельного монохроматического пучка света его интенсивность уменьшается. Закон светопоглощения утверждает, что ослабление светового потока в данной поглощающей среде зависит, во-первых, от толщины поглощающего слоя ( $l$ ) и, во-вторых, от концентрации поглощающих частиц ( $c$ ). Первую зависимость часто называют законом Ламберта-Бугера: каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной среды поглощает одинаковую долю падающего на него светового потока.

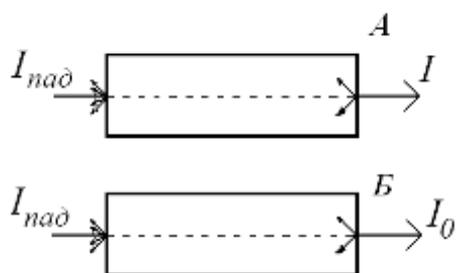
Вторая зависимость носит название закона Беера: поглощение света данным тонким слоем внутри однородной среды пропорционально числу поглощающих частиц в единице объема, т.е. концентрации. Обе эти зависимости обычно объединяют в одно уравнение и называют законом светопоглощения Ламберта-Бугера-Беера.

Математически закон светопоглощения описывается следующим уравнением:

$$\ln\left(\frac{I_{над.}}{I_{вых.}}\right) = kCl \quad \text{или} \quad I_{вых.} = I_{над.} \exp(-kCl)$$

Таким образом, при прохождении монохроматического света через поглощающую среду его интенсивность уменьшается в зависимости от толщины поглощающего слоя ( $l$ ) и концентрации поглощающего вещества ( $c$ ) по экспоненциальному закону.

На практике приходится, однако, учитывать, что ослабление светового потока в кювете происходит как в результате поглощения, так и в результате рассеяния и отражения, особенно при прохождении пучка через границу раздела фаз у стенок кюветы (рис.1).



**Рис.1. Ослабление светового потока в кювете с поглощающим веществом (А) и в кювете сравнения (Б).**

Если пропустить свет через такую же кювету, но заполненную непоглощающей средой (например, прозрачным растворителем в случае исследования раствора), то в ней ослабление светового потока произойдет только из-за рассеяния и отражения от окошек кюветы. Таким образом, для учета собственной поглощающей способности вещества необходимо сравнивать световой поток  $I$ , прошедший через кювету с поглощающим веществом, и световой поток  $I_0$ , прошедший через кювету сравнения (соответственно кюветы А и Б на рис. 1):

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = kCl$$

$$I = I_0 \exp(-kCl)$$

Переходя к десятичным логарифмам и вводя обозначение

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = A$$

получаем

$$A = \frac{k}{2.3} Cl = \varepsilon Cl \quad (1)$$

Величину  $A$  называют оптической плотностью (экстинкцией, погашением), а дробь  $\varepsilon = \frac{k}{2.3}$  – коэффициентом погашения (коэффициентом экстинкции).

На основании уравнения (1) можно дать следующую формулировку объединенного закона светопоглощения Ламберта-Бугера-Бееера: при данной длине волны оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации поглощающих частиц и толщине поглощающего слоя.

Оптическая плотность обладает свойством аддитивности, т.е. оптическая плотность смеси веществ, подчиняющихся закону светопоглощения и не вступающих в химическое взаимодействие друг с другом, равна сумме оптических плотностей компонентов при  $l = \text{const}$ :

$$A = \sum_i A_i = l \sum_i \varepsilon_i C_i$$

где  $\varepsilon_i$  и  $C_i$  соответственно, коэффициент погашения и концентрация  $i$ -го компонента смеси.

При использовании молярной концентрации коэффициент  $\varepsilon$  называют молярным коэффициентом погашения. Очевидно, что по своему физическому смыслу коэффициент погашения соответствует величине оптической плотности при единичной толщине поглощающего слоя и единичной концентрации поглощающего вещества. Таким образом, по определению, коэффициент погашения не может зависеть от толщины и концентрации поглощающей среды.

Кроме величины оптической плотности на практике часто используют величину пропускания ( $T$ ), которая представляет собой долю света, не поглощенного системой, при его прохождении через кювету с веществом. Пропускание обычно выражают в процентах (отсюда название – процент пропускания):

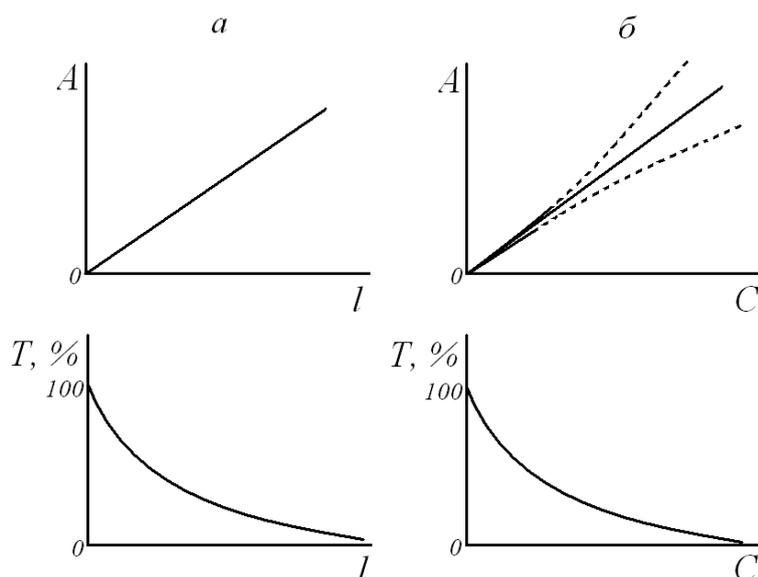
$$T = \frac{I}{I_0} 100 (\%)$$

Оптическая плотность и пропускание связаны между собой соотношением:

$$A = 2 - \lg T$$

Коэффициент погашения  $\varepsilon$  зависит от природы поглощающей среды, длины волны падающего света и температуры, а величины оптической плотности ( $A$ ) и процента пропускания ( $T$ , %) зависят кроме того еще от концентрации и толщины поглощающего слоя.

На рис.2 изображены способы графического представления законов светопоглощения.



**Рис. 2. Графическое представление законов светопоглощения при  $\lambda = \text{const}$ ; а - закон Ламберта-Бугера ( $C = \text{const}$ ); б - закон Беера ( $l = \text{const}$ ); пунктир - отклонения от закона Беера.**

Наблюдаемые иногда на практике отклонения от закона Беера (рис. 2б) могут быть вызваны либо физико-химическими, либо инструментальными причинами. Физико-химические причины включают в себя все явления, связанные с изменением состояния поглощающих частиц при изменении концентрации, вследствие чего истинная концентрация поглощающих частиц отличается от общей концентрации вещества в растворе. Чаще всего это связано с процессами диссоциации, ассоциации, полимеризации или комплексообразования в растворах.

Инструментальные причины связаны с особенностями устройства и работы спектрофотометрических приборов и в основном сводятся к двум факторам: недостаточно строгая монохроматичность светового потока и недостаточная точность работы приемников излучения. С тем, чтобы снизить влияние несовершенства приемного устройства, рекомендуется работать в интервале оптических плотностей, где ошибка в измерении будет наименьшая. Обычно удовлетворительные по точности результаты можно получать в диапазоне оптических плотностей  $A = 0.2 - 0.8$ . Тем не менее для каждого конкретного прибора этот интервал необходимо уточнить на основании экспериментальных исследований.

#### 1.1.4. Вращательные спектры поглощения двухатомных молекул

Чисто вращательные спектры поглощения вещества наблюдаются в далекой ИК и микроволновой областях для веществ в газообразном состоянии. Это связано с тем, что энергии поглощаемого кванта света в этих областях достаточно только для возбуждения вращательного движения и недостаточно для перевода молекулы на более высокий колебательный энергетический уровень. И тогда в результате поглощения кванта света происходит изменение лишь вращательного энергетического состояния молекулы (2), а частота поглощенного кванта света соответствует частоте линии в спектре (3):

$$h\nu = E'_r - E''_r \quad (2)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{E'_r - E''_r}{hc} \quad (3)$$

Вращательный спектр поглощения двухатомного газа (рис. 3) представляет собой набор узких линий. Интенсивность поглощения в спектре проходит через максимум, причем разность волновых чисел  $\Delta\tilde{\nu}$  между соседними линиями сохраняется приблизительно постоянной почти на всем протяжении спектра.

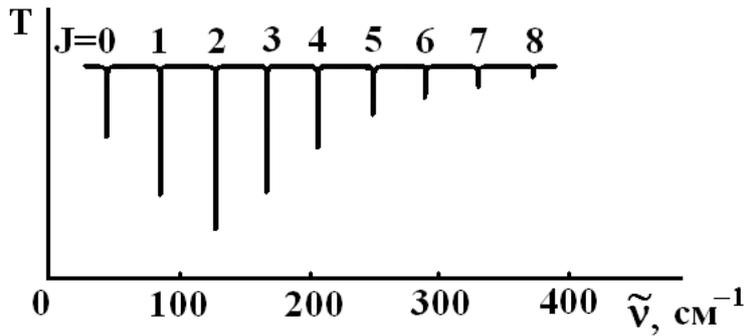


Рис. 3. Вращательный спектр поглощения HF при 298 К (схема)

При анализе вращательного движения молекулы, в соответствии с классической механикой, используется модель "жесткого ротатора", для которого равновесное межъядерное расстояние ( $r_e$ ) и момент инерции ( $I_e$ ) остаются постоянными независимо от скорости и энергии вращения. Вращательная энергия молекулы ( $E_r$ ) вокруг какой-либо оси вращения прямо пропорциональна квадрату угловой скорости вращения ( $\omega$ ):

$$E_r = \frac{1}{2} I_e \omega^2$$

Подстрочный индекс "e" - "equilibrium" - указывает, что рассматриваемые величины относятся к равновесной конфигурации молекулы.

Для двухатомной молекулы имеются два равных по величине момента инерции относительно двух взаимно перпендикулярных осей, не совпадающих с осью молекулы:  $I_z = I_y = I_e$ , которые равны

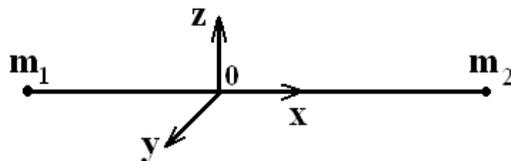
$$I_e = \mu r_e^2 \tag{4}$$

где  $\mu$  – *приведённая масса молекулы* – это такая эквивалентная масса, которая, будучи помещена на расстояние  $r_e$  от оси вращения, приводит к той же величине момента инерции, что и две массы  $m_1$  и  $m_2$  на расстоянии  $r_e$ . Приведённая масса выражается через массы ядер  $m_1$  и  $m_2$ :

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot \frac{A_1 \cdot A_2}{A_1 + A_2} \tag{5}$$

где  $A_1$  и  $A_2$  – атомные массы ядер, а численный коэффициент перед дробью осуществляет перевод атомных единиц массы в кг.

Момент инерции  $I_x$  равен нулю из-за чрезвычайно малых собственных размеров ядер ( $I_x \approx m_1 0^2 + m_2 0^2 = 0$ ):



Для квантовомеханического описания вращательных энергетических состояний двухатомной молекулы необходимо составить и решить уравнение Шредингера. При решении этого уравнения получается следующее выражение для собственных значений вращательной энергии  $E_r$  вокруг одной оси двухатомной молекулы:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_e} J(J+1) \tag{6}$$

где  $J$ -вращательное квантовое число, принимающее значения  $0,1,2,3\dots$ . Если разделить правую и левую части уравнения (6) на  $hc$ , получим соотношение для вращательного термина  $F(J)$ , выраженного в единицах волновых чисел:

$$F(J) = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} J(J+1)$$

Величина  $\frac{h}{8\pi^2 c I_e}$ , содержащая одну индивидуальную константу  $I_e$ , называется *вращательной постоянной* данной двухатомной молекулы и обозначается  $B_e$ , т.е.:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} \quad (7)$$

Распределение молекул по вращательным квантовым уровням при данной температуре носит статистический характер и обеспечивается тепловым движением молекул. При изменении температуры заселенность вращательных уровней меняется. Чем выше температура, тем более высокие энергетические состояния заселены. Взаимное расположение вращательных уровней и их заселенность при данной температуре зависят от момента инерции молекулы. Чем больше момент инерции, тем меньше величина  $B_e$  и тем ближе друг к другу располагаются вращательные уровни.

Рассмотрим, как возникает вращательный спектр поглощения двухатомной молекулы, приведенный ранее на рис. 5. При поглощении квантов света в микроволновой или дальней ИК-области происходят переходы молекулы на более высокие вращательные энергетические уровни. При этом переходы не могут быть любыми. Согласно правилам отбора при поглощении вращательное квантовое число изменяется на  $+1$  и на  $-1$  при испускании кванта света, т.е. в общем случае:

$$\Delta J = \pm 1$$

В соответствии с этим, при поглощении кванта света, переход  $J'' \rightarrow J'$  возможен только между соседними уровнями, как это показано на рис. 6, т.е. возможны переходы  $0 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 3$  и т.д.

Изменение энергии при вращательном переходе равно разности энергий верхнего и нижнего состояния:  $\Delta E_r = E'_r - E''_r$ , а волновые числа вращательных переходов определяются разностью вращательных термов,

Пусть  $J'' = J$ , тогда  $J' = J + 1$  и волновые числа вращательных переходов можно выразить уравнением:

$$\tilde{\nu} = \frac{E'_r - E''_r}{hc} = F(J+1) - F(J) = B_e(J+1)(J+2) - B_e J(J+1) = 2B_e(J+1)$$

Это и есть уравнение волновых чисел вращательного спектра поглощения, из которого следует, что первая линия ( $J=0$ ) лежит при волновом числе  $2B_e$ , вторая – при  $4B_e$ , третья – при  $6B_e$  и т.д. Таким образом, вращательный спектр поглощения двухатомной молекулы, рассматриваемой как жесткий ротатор, должен представлять собой серию равноотстоящих линий, а разность  $\Delta \nu$  между соседними линиями равна  $2B_e$ :

$$\Delta \nu = 2B_e \quad (8)$$

что и наблюдается на опыте (рис. 4). Интенсивность каждой линии в спектре поглощения пропорциональна числу молекул на том уровне, с которого происходит переход. Заселенность же энергетических уровней для данной молекул определяется Максвелл-Больцмановским распределением, которое для вращательного движения проходит через максимум с ростом квантового числа.

Точные измерения показывают, что при увеличении волнового числа линии вращательного спектра слегка сходятся. Это вызвано тем, что заложенная во вращательное движение реальной молекулы модель жесткого ротатора является приближенной. При больших скоростях вращения расстояние между атомами молекулы увеличивается из-за действия центробежных сил. В результате увеличивается момент инерции, а вращательная

постоянная, согласно (7), напротив, уменьшается. Как следствие, расстояние между соседними линиями во вращательном спектре также уменьшается. Отметим, что поправка на центробежное растяжение существенна лишь при больших величинах  $J$ .

Чисто вращательный спектр наблюдается только для молекул, которые обладают постоянным дипольным моментом  $P$ . Отсюда следует, что чисто вращательные спектры поглощения можно наблюдать только для гетероядерных молекул ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  и т.п.). Все же гомоядерные двухатомные молекулы ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и т.п.) не способны поглощать в далекой ИК и микроволновой областях спектра из-за отсутствия постоянного дипольного момента.

### 1.1.5. Понятие о вращательных спектрах поглощения многоатомных молекул

В общем случае для многоатомных молекул необходимо учитывать все три главных момента инерции относительно трех осей координат. Главные моменты инерции в литературе нередко обозначаются как  $I_A$ ,  $I_B$  и  $I_C$ , причем обозначение вводится так, чтобы соблюдалось условие:  $I_A \leq I_B \leq I_C$ . Им соответствуют вращательные постоянные  $A \geq B \geq C$ .

В зависимости от соотношения величин моментов инерции при анализе вращательных спектров многоатомных молекул последние подразделяют на 4 основных типа.

#### *Линейные молекулы ( $\text{HCN}$ , $\text{N}_2\text{O}$ )*

Линейные молекулы обладают только двумя вращательными степенями свободы, соответствующими вращению относительно двух взаимно перпендикулярных осей –  $Y$  и  $Z$ . Так как все ядра лежат на оси  $O'X$ , в соответствии с принятыми выше обозначениями, можно записать, что  $I_x = I_A = 0$ ;  $I_y = I_z = I_B \neq 0$ .

Квантовомеханическое выражение для энергии вращения в рассматриваемом случае не отличается от уравнения (6) для вращательной энергии двухатомной молекулы. Диаграмма вращательных энергетических уровней для линейных многоатомных молекул аналогична диаграмме для двухатомных молекул. Сохраняются те же правила отбора при вращательных переходах и внешний вид вращательного спектра, при условии, конечно, что данная молекула активна в микроволновой или дальней инфракрасной области, т.е. обладает дипольным моментом.

#### *Молекулы типа сферического волчка ( $\text{CH}_4$ , $\text{CCl}_4$ , $\text{SF}_6$ )*

Для этих молекул главные моменты инерции относительно трех пространственных осей координат равны и обозначаются обычно как  $I_B$ . Сюда относятся молекулы тетраэдрического и октаэдрического строения. Вращательные энергетические уровни молекул такого типа определяются тем же уравнением, что и для двухатомных молекул (6).

#### *Молекулы типа симметричного волчка ( $\text{NH}_3$ , $\text{CHCl}_3$ , $\text{C}_6\text{H}_6$ )*

Для молекул этого типа два момента инерции (относительно осей  $X$  и  $Y$ ) равны между собой, и отличаются от третьего (относительно оси  $Z$ ). Вращательный терм таких молекул описывается более сложным выражением, которое включает два вращательных квантовых числа  $J$  и  $K$  и содержит две вращательные постоянные  $A$  и  $B$ :

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$

#### *Молекулы типа асимметричного волчка ( $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ )*

Это наиболее общий случай. Выражение для  $E_r$  еще более усложняется, приходится вводить три вращательные постоянные. Вращательные спектры поглощения таких молекул чрезвычайно сложны.

Вращательные спектры поглощения многоатомных молекул, также как и для двухатомных молекул, наблюдаются только в том случае, если молекулы обладают постоянным дипольным моментом. По этой причине линейные симметричные молекулы (например,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), все молекулы типа сферического волчка и некоторые молекулы

типа симметричного волчка (например,  $C_6H_6$ ) не дают чисто вращательных спектров поглощения.

Вращательные переходы неполярных многоатомных молекул можно наблюдать при анализе колебательных переходах в результате поглощения в средней и ближней ИК областях, а также при изучении спектров комбинационного рассеяния.

### 1.1.6. Определение молекулярных констант (геометрических характеристик) из вращательных спектров поглощения.

К геометрическим характеристикам молекул относятся равновесные расстояния между атомами в молекуле и углы между связями. Эти параметры представляют собой вполне определенные величины и отвечают условиям, при которых силы притяжения между ядрами уравновешиваются силами отталкивания. Для экспериментального определения молекулярных констант необходимо иметь значения моментов инерции. Для двухатомной молекулы имеется одно значение момента инерции – это значение, определяемое относительно любой из двух взаимно перпендикулярных осей  $Y$  или  $Z$ , поскольку  $I_x=0$ .

Момент инерции двухатомной молекулы связан с вращательной постоянной  $B_e$  уравнением (7). Вращательную же постоянную можно найти из анализа вращательного спектра поглощения (рис. 4) по величине разности волновых чисел соседних максимумов поглощения (8). Для расчета используют среднее значение  $\Delta\nu_{cp}$ , которое определяют в соответствии со следующим выражением:

$$\Delta\nu_{cp} = \frac{\tilde{\nu}_n - \tilde{\nu}_1}{n-1}$$

где  $\tilde{\nu}_1$  – частота первой линии во вращательном спектре,  $\tilde{\nu}_n$  – частота последней линии в ряду выбранных для определения  $\Delta\nu_{cp}$ ,  $(n-1)$  – число промежутков между линиями в данном интервале частот

На основании полученного значения  $\Delta\nu_{cp}$  находят  $B_e$

$$B_e = \frac{\Delta\nu_{cp}}{2}$$

Далее по формуле (7) рассчитывается величина момента инерции

$$I_e = \frac{h}{8\pi^2 c B_e} = \frac{27.99 \cdot 10^{-45}}{B_e}, \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \quad (9)$$

Определение межъядерного расстояния проводят по уравнению (4), предварительно рассчитав приведенную массу согласно (5):

$$r_e = \sqrt{\frac{I_e}{\mu}} \quad (10)$$

В случае гомоядерной двухатомной молекулы приведенная масса оказывается вдвое меньше массы атома:  $\mu = \frac{m}{2}$ . Для расчета межъядерных расстояний в молекуле типа сферического волчка достаточно найти момент инерции относительно одной из трех взаимно перпендикулярных осей вращения, поскольку  $I_x = I_y = I_z$ .

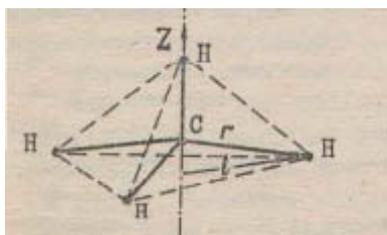


Рис. 4. Пространственная модель молекулы метана (к вычислению межъядерного расстояния  $r$  связи  $C-H$ ).

Так, например, для определения межъядерного расстояния связи С–Н ( $r$  на рис. 4) удобно выбрать ось вращения, проходящую через центры атома углерода и атома водорода (ось  $Z$ ). Тогда момент инерции будет равен  $I_z = 3m_H l^2$ , где  $l$  – проекция межъядерного расстояния  $r$  на основание тетраэдра.

Вращательную постоянную  $B$  находят по разности волновых чисел соседних пиков поглощения для тонкой вращательной структуры колебательно-вращательного спектра поглощения  $\text{CH}_4$ , так как чисто вращательных спектров поглощения для молекулы типа сферического волчка получить нельзя, вследствие отсутствия у молекулы  $\text{CH}_4$  постоянного дипольного момента. Затем, аналогично тому, как это делается для двухатомных молекул, по уравнению (8) находят момент инерции  $I_B$ . Момент инерции для молекулы сферического волчка относительно оси симметрии равняется

$$I_B = 3m_H l^2 = 3m_H (r \cdot \sin \alpha)^2 \quad (11)$$

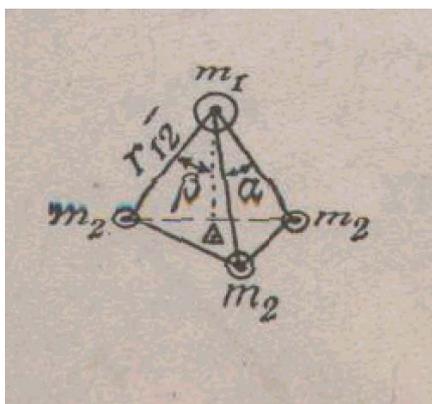
где угол  $\alpha$  есть угол между связью С–Н и осью симметрии молекулы. Угол между центральным атомом и атомами, расположенными в вершинах тетраэдра, т.е., в нашем случае, угол Н–С–Н составляет  $109^\circ 28'$ . Поскольку угол  $\alpha$  является смежным с углом Н–С–Н, то имеем:

$$I_B = 3m_H (r \cdot \sin 70^\circ 32')^2 = 2,67 m_H r^2 \quad \text{или} \quad I_B = \frac{8}{3} m_H r^2 \quad (12)$$

В случае молекул симметричного волчка из спектральных данных удается определить только одну вращательную постоянную  $B$  и один момент инерции  $I_B$ , относительно осей  $X$  и  $Y$ , перпендикулярных оси симметрии волчка. Так, в частности, для молекулы аммиака, имеющей структуру тригональной пирамиды (рис. 5), момент инерции соответственно равны:

$$\text{относительно оси симметрии} \quad I_z = 3m_H r_{12}^2 \sin^2 \beta \quad (13)$$

$$\text{а относительно осей } X \text{ и } Y : I_x = I_y = \frac{3m_2 r_{12}^2 \sin^2 \beta}{2(1 + 2m_2/m_1)} \left[ 2 - (1 - 3m_2/m_1) \sin^2 \beta \right] \quad (14)$$



**Рис. 5. Пространственная модель молекулы аммиака. (к вычислению межъядерного расстояния связи  $N - H$  ( $r_{12}$ ))**

Из экспериментальных данных, как указано выше, вычисляют момент инерции  $I_x = I_y$  и далее по формуле (13) находят межъядерное расстояние связи  $N - H$ .

В выражение для момента инерции входят не только массы ядер и межъядерные расстояния, но и межсвязевые углы (11-14). Это дает возможность находить последние из вращательных спектров, если межъядерные расстояния в молекуле известны или могут быть определены на основании других методов измерения. Отметим, что спектроскопические измерения позволяют определять внутримолекулярные расстояния с точностью до  $10^{-3} - 10^{-2}$  нм, углы между связями с точностью до  $1 - 2^\circ$ .

### 1.1.7. Колебательные спектры поглощения двухатомных молекул

Поглощение в средней и ближней ИК – областях обусловлено обычно колебательными переходами при неизменном электронном состоянии молекулы; соответствующие спектры называют колебательными. Точнее их следовало бы называть колебательно-вращательными, так как изменение колебательной энергии молекулы при поглощении кванта света в этой области сопровождается, как правило, изменением и вращательной энергии:

$$h\nu = E' - E'' = (E'_v + E'_r) - (E''_v + E''_r)$$

На рис. 6 приведен колебательный спектр поглощения газообразного оксида углерода. Он состоит из ряда довольно далеко отстоящих друг от друга полос, интенсивность которых с ростом волнового числа резко убывает. Первую, наиболее интенсивную полосу называют основной полосой, или основным тоном. Далее располагаются 1-й и 2-й обертоны. Интенсивность последующих полос убывает настолько резко, что уже 3-й и 4-й обертоны для большинства молекул наблюдать не удастся.

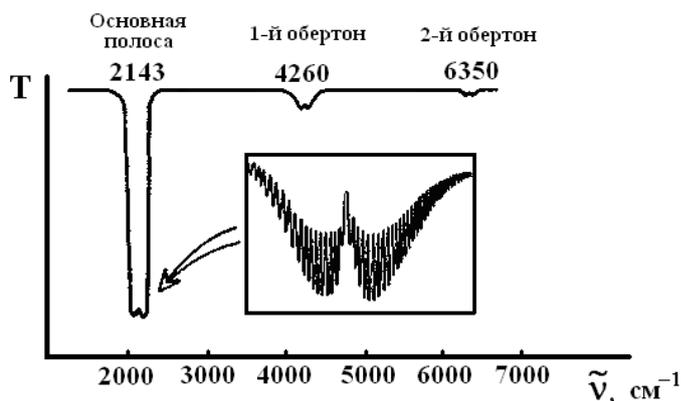


Рис. 6. Колебательный спектр поглощения CO (схема)

Характер изображенного на рис.6 спектра является типичным для гетероядерных двухатомных молекул. Каждая полоса в спектре является сложной и при записи на приборе с большой разрешающей способностью распадается на ряд отдельных линий (см. врезку на рис.6). Появление такой тонкой структуры характерно для веществ в газообразном состоянии. Положение полос в спектре определяется колебательными переходами, а тонкая структура каждой полосы – вращательными переходами.

Для того чтобы понять происхождение представленного спектра, примем во внимание вначале только колебательное движение и колебательные переходы, абстрагируясь от вращения молекулы, т.е. примем, что  $h\nu = E'_v - E''_v$ , где  $E'_v$ ,  $E''_v$  – колебательная энергия молекулы на высшем и низшем колебательных энергетических уровнях.

Колебательное движение двухатомной молекулы с точки зрения классической механики можно представить как периодическое изменение расстояния между ядрами. Пусть равновесное межъядерное расстояние в молекуле равно  $r_e$ , а общее изменение длины связи при колебании (как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения межъядерного расстояния) составляет  $(r_A + r_B)$  (рис.7).

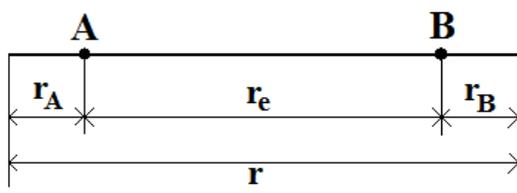


Рис. 7. Схема колебательного движения двухатомной молекулы

Тогда согласно закону Гука, который описывает гармонические колебания, сила, возвращающая ядра в положение равновесия, пропорциональна, смещению ядер из состояния равновесия:

$$f = -kq$$

где  $q = r_A + r_B = r - r_e$  – колебательная координата,  $k$  – силовая постоянная.

Силовая постоянная является важной характеристикой молекулы. Ее физический смысл вытекает из условия: если  $q=1$ , то  $f = |k|$ . Силовая постоянная двухатомной молекулы есть величина, характеризующая упругость связи и численно равная силе, деформирующей (растягивающей или сжимающей) связь на единицу длины.

Если двухатомную молекулу рассматривать как гармонический осциллятор, ее потенциальная энергия будет описываться уравнением:

$$U = \frac{1}{2}kq^2$$

Подставляя это выражение в уравнение Шредингера и решая его, получаем следующее выражение для собственных значений колебательной энергии двухатомной молекулы:

$$E_v = hc\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (15)$$

где  $v$  – колебательное квантовое число, принимающее значения целых положительных чисел, начиная с нуля ( $v=0, 1, 2, 3$  и т.д.);  $\omega_e$  – колебательная постоянная, или собственная частота, характеризующая частоту колебаний, отнесённую к минимуму потенциальной кривой, т.е. ту частоту, которую согласно классической механике имела бы молекула для бесконечно малой амплитуды колебаний ( $q=0, r=r_e$ ).

Колебательная постоянная  $\omega_e$  для гармонического осциллятора связана с силовой постоянной следующим соотношением:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

где  $\mu$  – приведённая масса молекулы.

Силовые постоянные двухатомных молекул имеют порядок  $10^2$ - $10^3$  Н/м, или  $\sim 0.1$ - $10$  мдин/Å.

Энергия колебаний гармонического осциллятора возрастает прямо пропорционально квантовому числу  $v$ , что соответствует системе равноотстоящих квантовых уровней (рис. 8). Согласно квантовомеханическим правилам отбора для гармонического осциллятора возможны переходы с  $\Delta v = \pm 1$ . При поглощении света гармоническим осциллятором колебательное квантовое число изменяется на  $+1$ , увеличивается энергия и амплитуда колебаний.

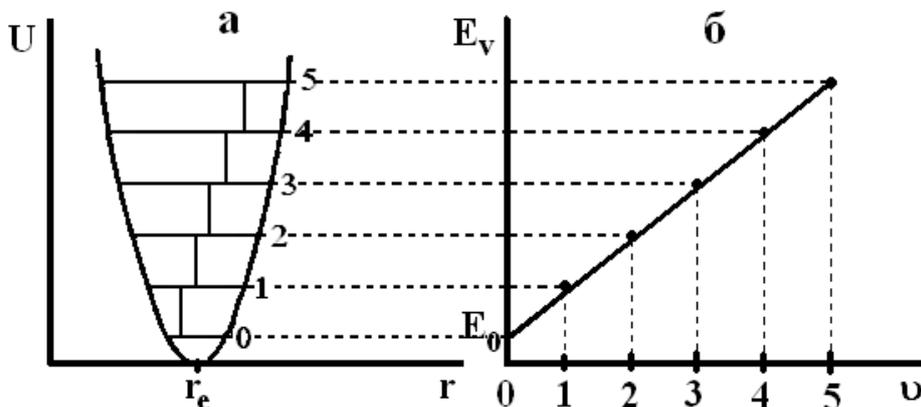


Рис.8. Кривая потенциальной энергии (а) и зависимость колебательной энергии  $E_v$  от  $v$  (б) для гармонического осциллятора.

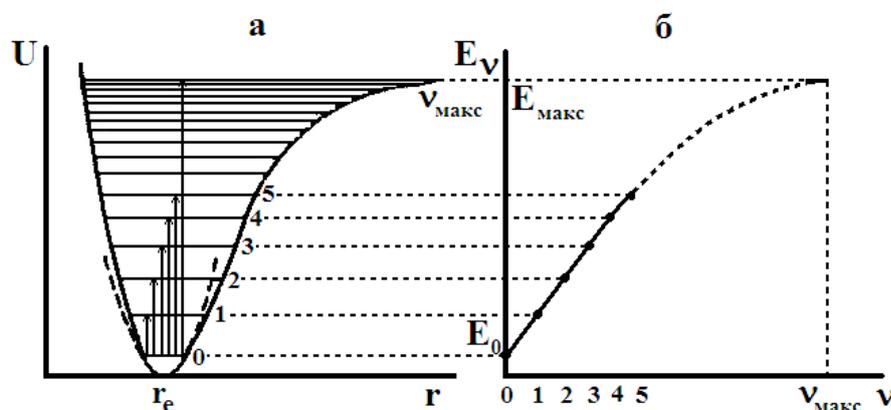
Применение к молекуле модели гармонического осциллятора приводит к ряду результатов, противоречащих наблюдаемым экспериментальным данным. Во-первых, для энергии гармонического осциллятора  $E_r$  (15) нет ограничений и она, следовательно, может быть сколь угодно большой. В этом случае химическая связь в молекуле была бы бесконечно упругой, и ее разрыв был бы невозможен. Однако, как известно, это не так. Во-вторых, для гармонического осциллятора в спектре поглощения должна наблюдаться только одна полоса, что вытекает из правил отбора и эквидистантности колебательных уровней (рис.8а). В то же время опыт показывает, что в спектре реальной двухатомной молекулы наблюдается несколько полос (рис.6). Все это означает, что к реальным молекулам не применима модель гармонического осциллятора. Гармоническое приближение для них можно использовать только при малых смещениях ядер от положения равновесия, т.е. при малых значениях колебательного квантового числа ( $v = 0; 1$ ).

Тем не менее, модель гармонического осциллятора позволяет оценить ряд количественных характеристик двухатомной молекулы, в частности, величину силовой постоянной и упругость химической связи. Кроме того, в некоторых случаях колебания реальных молекул в достаточно хорошем приближении можно считать гармоническими, особенно в твердых телах. И, наконец, гармоническое приближение является, на сегодняшний день, наиболее используемым и, по-существу, единственным подходом при исследованиях колебательных спектров многоатомных молекул.

Для реальных двухатомных молекул функция  $U(r)$  не является параболой и возвращающая сила не строго пропорциональна величине смещения ядер. Это приводит к модели ангармонического осциллятора, для которого кривая потенциальной энергии описывается функцией Морзе (рис. 9):

$$U = D_0[1 - \exp(-\beta(r - r_e))]^2$$

где  $D_0$ -энергия диссоциации,  $\beta$ -постоянная для данной молекулы.



**Рис. 9. Кривая потенциальной энергии (а) и зависимость колебательной энергии  $E_v$  от  $v$  (б) для ангармонического осциллятора.**

В этом случае колебательная энергия будет равна:

$$E_v = hc\omega_e(v + \frac{1}{2}) - hc\omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 \quad (16)$$

где  $\omega_e x_e$  – коэффициент ангармоничности, характеризующий отклонение колебаний от гармоничности, причем  $\omega_e \gg \omega_e x_e > 0$ . Величина  $\omega_e x_e$  измеряется в тех же единицах, что и  $\omega_e$  ( $\text{м}^{-1}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ). Безразмерную величину  $x_e$  также иногда называют коэффициентом ангармоничности.

Из уравнения (16) можно получить выражение для колебательного терма:

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2$$

а также для нулевой энергии ангармонического осциллятора:

$$E_0 = \frac{1}{2}hc\omega_e - \frac{1}{4}hc\omega_e x_e$$

Кривая  $E_v$ - $v$  имеет максимум (рис.9б) и колебательные уровни сходятся к некоторому значению  $v_{\text{макс}}$ , которое можно найти из условия максимума:  $\frac{dE_v}{dv} = 0$

$$\frac{dE_v}{dv} = hc[\omega_e - 2\omega_e x_e(v_{\text{макс}} + \frac{1}{2})] = 0$$

откуда

$$v_{\text{макс}} = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2} \quad (17)$$

Таким образом, существует конечное число дискретных колебательных уровней и максимальная энергия ангармонического осциллятора  $E_{v,\text{макс}}$ . Если молекуле сообщить колебательную энергию  $E_v > E_{v,\text{макс}}$ , произойдет диссоциация, как это видно из кривой потенциальной энергии (рис.9а).

Рассчитанные по формуле (17) значения  $v_{\text{макс}}$  для большинства молекул составляют несколько десятков, для некоторых – до полутора сотен.

Следует отметить, что уравнение (14) недостаточно точно описывает зависимость  $E_v$  от  $v$ , особенно при больших значениях  $v$ . Причина – в приближенном характере функции Морзе, на основании которой было получено уравнение (16). Отсюда вытекает и приближенный характер формулы (17), которая обычно дает завышенные значения  $v_{\text{макс}}$ .

Для ангармонического осциллятора квантовомеханические правила отбора разрешают любые переходы:  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$  и т.д.

Для большинства двухатомных молекул колебательный переход  $0 \rightarrow 1$  требует  $\sim 10$ -100 кДж/моль. Это значительно больше средней энергии теплового движения молекул газа при температуре опыта (18-25<sup>0</sup>С) ( $RT \approx 2,5$  кДж/моль при 298 К), поэтому можно считать, что при этой температуре подавляющее число молекул находится на самом низшем колебательном уровне, т.е.  $v'' = 0$ .

Наименьшая энергия требуется для перехода  $0 \rightarrow 1$ . Это соответствует появлению в спектре поглощения первой (низкочастотной) полосы – *основного тона* (см. рис.6). Переходы  $0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3$  и т.д. дают последующие полосы – *обертон*ы.

В общем виде уравнение для волновых чисел колебательных переходов с нулевого уровня на любой уровень  $v$  будет следующим:

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow v} = v[\omega_e - \omega_e x_e(1 + v)]$$

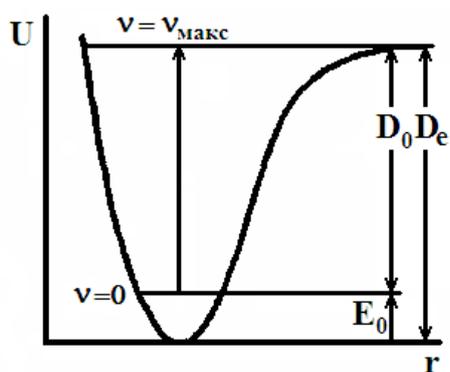
где  $v = 1, 2, 3 \dots v_{\text{макс}}$ .

С учётом этого, для волновых чисел основной полосы и первого и второго обертонов получаем:

$0 \rightarrow 1$	основная полоса (основной тон)	$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = \omega_e - 2\omega_e x_e$	
$0 \rightarrow 2$	1-й обертон	$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2} = 2\omega_e - 6\omega_e x_e$	(18)
$0 \rightarrow 3$	2-й обертон	$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2} = 3\omega_e - 12\omega_e x_e$	

Измерив волновые числа основного тона и 1-го обертона, можно вычислить собственную частоту колебаний и коэффициент ангармоничности, а затем и важную характеристику молекулы – энергию диссоциации.

Энергией диссоциации двухатомной молекулы называют изменение энергии  $\Delta U_0$  (при абсолютном нуле) в результате перехода  $XU \rightarrow X + Y$ , причем и молекулы  $XU$  и атомы  $X$  и  $Y$  находятся в состоянии идеального газа. Продукты реакции должны быть удалены на бесконечно большое расстояние, а молекула  $XU$  должна находиться на нулевом колебательном уровне (что согласуется с условием:  $T=0$ ).



Энергию диссоциации, отсчитываемую от нулевого уровня и отнесенную к 1 молю двухатомного газа, называют *истинной энергией диссоциации* и обозначают  $D_0$ :

$$D_0 = E_{v, \max} - E_0$$

Если энергию диссоциации отсчитывать от минимума потенциальной кривой, то она превышает  $D_0$  на величину нулевой энергии

$$D_e = E_0 + D_0$$

По колебательным спектрам поглощения можно рассчитать  $D_0$ , а затем, зная  $E_0$ , найти  $D_e$ . Величину  $E_0$ , а, следовательно, и  $D_e$ , можно рассчитать только используя экспериментальные спектральные данные. Поэтому  $D_e$  часто называют *спектроскопической энергией диссоциации*.

### 1.1.8. Определение колебательной постоянной, коэффициента ангармоничности и энергии диссоциации двухатомной молекулы по колебательному спектру поглощения

Целью экспериментального изучения спектров поглощения двухатомных молекул в ИК области является определение молекулярных констант – колебательной постоянной, коэффициента ангармоничности и энергии диссоциации молекулы.

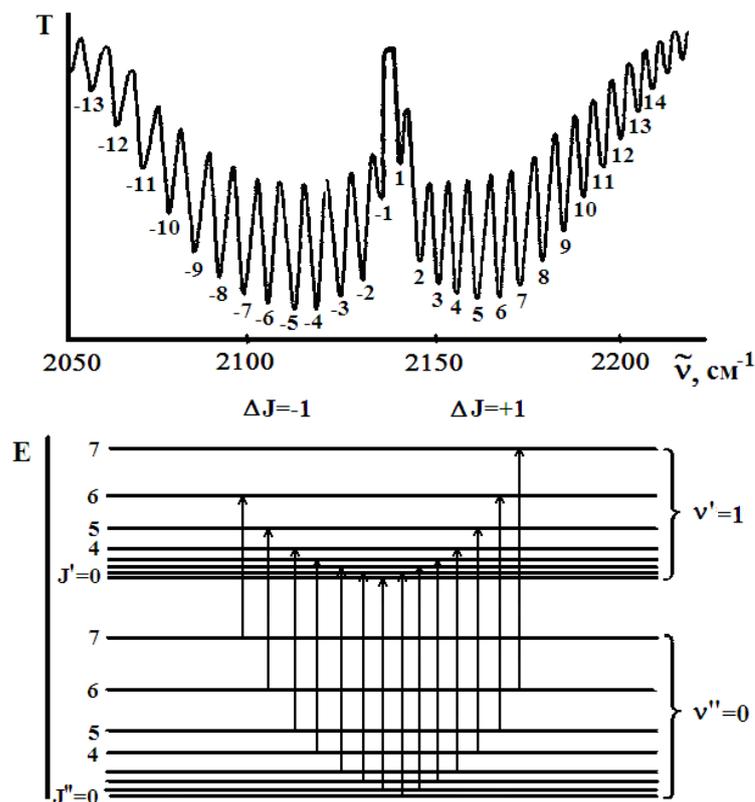
Значение колебательной постоянной (собственной частоты колебаний атомов в молекуле) можно приближенно оценить по положению основного тона  $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1}$  в колебательном спектре, так как  $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} \approx \omega_e$ .

Для точного определения колебательной постоянной  $\omega_e$  и расчета коэффициента ангармоничности  $\omega_e x_e$  используют систему уравнений (18), находя по спектру волновые числа основного тона (основной полосы)  $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1}$  и 1-го обертона  $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2}$ . На основе полученных значений колебательной постоянной и коэффициента ангармоничности определяют важнейшую энергетическую характеристику молекулы – энергию диссоциации.

### 1.1.9. Колебательно-вращательные спектры поглощения двухатомных молекул

Если какую-либо из колебательных полос в спектре поглощения записать на приборе с большой разрешающей способностью, то она распадется на ряд отдельных линий (см. врезку на рис. 6). Переходы между колебательными уровнями сопровождаются, как правило, изменением и вращательного состояния молекулы. Если молекула способна поглощать электромагнитную энергию в ИК области, т.е. соблюдается условие  $(\frac{\partial P}{\partial q})_{q=0} \neq 0$ , возникает

колебательно-вращательный спектр. Положение полос в таком спектре определяется колебательными переходами, а тонкая структура каждой полосы – вращательными переходами.



**Рис. 10. Колебательно-вращательная полоса поглощения CO (вверху) и схема ее возникновения**

Возникновение колебательно-вращательной полосы можно пояснить схемой на рис.10. Согласно правилам отбора при колебательном переходе, вследствие поглощения энергии, изменение вращательного квантового числа  $\Delta J$  может быть равно не только  $+1$ , но и  $-1$ . Это позволяет разделить переходы и соответствующие им линии в полосе на отдельные группы – так называемые "ветви". Если при колебательном переходе  $\nu'' \rightarrow \nu'$  вращательное квантовое число  $J$  изменяется на  $-1$ , совокупность соответствующих линий образует Р-ветвь полосы, а если вращательное квантовое число  $J$  изменяется на  $+1$ , образуется R-ветвь. Как видно из рис. 14, R-ветвь располагается при более высоких волновых числах, чем Р-ветвь.

Между ветвями Р- и R- в спектрах двухатомных молекул наблюдается промежуток – отсутствие поглощения. Это так называемая "нулевая линия", обусловленная тем, что для большинства двухатомных молекул переходы с  $\Delta J = 0$  запрещены. Для некоторых молекул (например, NO) наряду с переходами  $\Delta J = \pm 1$  разрешены и переходы  $\Delta J = 0$ . В этих исключительных случаях между Р- и R-ветвями появляется Q-ветвь, линии в которой расположены очень близко друг к другу и обычно сливаются в узкую полосу без различимой тонкой структуры.

Интенсивность линий внутри каждой ветви колебательно-вращательной полосы проходит через максимум, что отражает характер распределения молекул по вращательным уровням в нижнем колебательном состоянии.

Для основного тона выражения для волновых чисел переходов имеют вид:

$$\text{для Р-ветви} \quad \tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} - 2B_e J$$

$$\text{для R-ветви} \quad \tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} + 2B_e (J + 1)$$

Легко видеть, что для жёсткого ротатора разность волновых чисел между соседними линиями как в Р-, так и в R-ветви постоянна:  $\Delta \tilde{\nu} = 2B_e$ , т.е. так же, как в случае чисто вращательного спектра. Поэтому эти спектры можно также использовать для определения межъядерного расстояния молекул. Положение колебательной полосы определяется как среднее между соответствующими полосами в Р- и R-ветвях.

### 1.1.10. Определение волнового числа колебательно-вращательной полосы и молекулярных констант по вращательно-колебательному спектру поглощения

Для определения волнового числа колебательно-вращательной полосы (“нулевой линии”) комбинируют сумму волновых чисел определенной пары линий, одна из которых принадлежит P-, а другая R-ветви:

$$\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0} = \frac{\tilde{\nu}_P(J'') + \tilde{\nu}_R(J'' - 1)}{2} \quad (19)$$

На практике чаще всего используют ближайшие к провалу интенсивности линии P- и R-ветвей, а именно, отвечающие условию  $J'' = 1$  в формуле (19).

Определение значений молекулярных констант (момента инерции и межъядерного расстояния) основывается на предположении о независимости вращательной постоянной от колебательного состояния молекулы  $B_{v'} \approx B_{v''} = B$ . В этом случае достаточно найти среднюю разность  $\Delta \nu_{cp}$  соседних линий в P- и R-ветвях колебательно-вращательной полосы. Обычно для определения  $\Delta \nu_{cp}$  используют 4-5 ближайших к провалу интенсивности линий в каждой из ветвей. Определенная таким образом средняя разность волновых чисел соседних линий поглощения, очевидно, будет равна  $\Delta \nu_{cp} = 2B$ . И далее по формулам (8, 9) рассчитывают средние значения момента инерции  $I$  и межъядерного расстояния  $r$ .

### 1.1.11. Колебательные состояния многоатомных молекул

В отличие от двухатомных гетероядерных молекул ИК спектр поглощения многоатомных молекул значительно сложнее. Это объясняется тем, что в отличие от двухатомных молекул, обладающих лишь одной колебательной степенью свободы (колебание ядер вдоль линии химической связи), многоатомные молекулы имеют по крайней мере 3 колебательных степени свободы, причем с ростом количества атомов в молекуле их число увеличивается.

Число колебательных степеней свободы  $n$  в зависимости от числа атомов в молекуле  $N$  определяется по формулам:

$$n = 3N - 5 \quad (\text{для линейных молекул}) \quad (20)$$

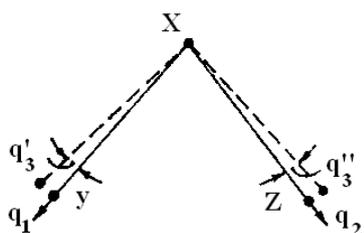
$$n = 3N - 6 \quad (\text{для нелинейных молекул}) \quad (21)$$

Эти выражения обосновываются исходя из следующих соображений. Молекула одноатомного газа может иметь лишь три поступательные степени свободы, по которым равномерно распределена вся ее энергия. Если молекула образована из  $N$  атомов, то эти три степени свободы сохраняются и для каждого атома, входящего в состав молекулы. Таким образом, молекула, в целом, должна обладать  $3N$  степенями свободы, которые распределяются по различным видам молекулярного движения. Три из них будут приходиться на поступательное движение молекулы и еще две (для линейных) или три (для нелинейных) связаны с вращательным движением молекулы как целого. Остальные ( $3N - 5$  или  $3N - 6$ ) приходятся на колебательное движение, которое сопровождается изменением формы молекулы, обусловленное ее изгибом или растяжением химических связей.

Колебания ядер молекулы представляют собой достаточно сложное явление. В классическом (т.е. основанном на законах классической механики) приближении, как и в случае двухатомных молекул, колебания многоатомных молекул при малых амплитудах можно считать гармоническими. Из теории малых колебаний следует, что любое сколь угодно сложное колебательное движение молекулы в гармоническом приближении можно разложить на  $n$  независимых движений, которые называются нормальными колебаниями. Каждое нормальное колебание совершается с определенной частотой  $\nu_i$ , которая называется частотой данного нормального колебания. Для частоты нормального колебания также используют названия основная или фундаментальная частота.

Для описания колебательного движения молекулы вводят, соответственно числу нормальных колебаний,  $3N - 5$  или  $3N - 6$  колебательных координат. В качестве таких координат удобно выбрать величины, характеризующие изменение расстояний между ядрами и изменение углов между связями (по отношению к их равновесным значениям). Такая система внутренних координат получила название валентно-силовой системы координат, а сами координаты – естественных колебательных координат  $q_i$ .

Так, например, для трехатомной нелинейной молекулы  $XYZ$ , которая имеет 3 колебательные степени свободы ( $3N - 6 = 3 \cdot 3 - 6 = 3$ ), вводятся 3 колебательные координаты (рис. 11), две из которых отвечают изменению межъядерных расстояний  $XY$  ( $q_1$ ) и  $XZ$  ( $q_2$ ), а третья – изменению угла между связями  $YXZ$  ( $q_3$ ), т.е. молекула  $XYZ$  имеет три нормальных колебания и, следовательно, три основных частоты колебаний.



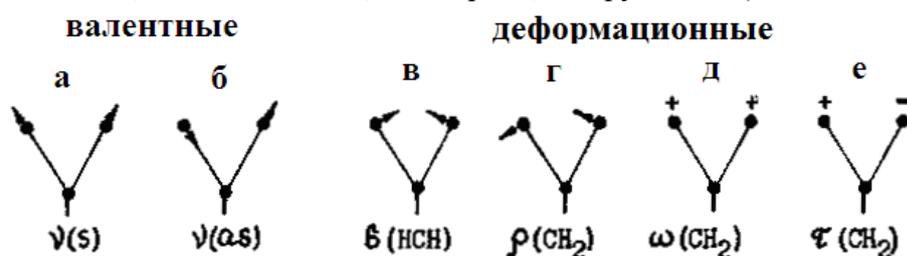
**Рис.11. Внутренние колебательные координаты трёхатомной молекулы:**  $q_1, q_2, q_3 = q_3' + q_3''$

Величина и направление амплитуд смещения ядер для данного нормального колебания определяют его форму, исходя из которой, колебания разделяют на валентные ( $\nu$ ) и деформационные ( $\delta$ ).

Валентными называют колебания, связанные, в основном, с изменением длины связей, а межсвязевые и другие углы остаются почти неизменными. Деформационными называют колебания, при которых в основном изменяются межсвязевые и другие углы, а длины связей практически не изменяются.

Валентные и деформационные колебания могут быть как симметричными (s), так и антисимметричными (as).

В качестве примера ниже показаны (схематически) различные колебания метиленовых ( $CH_2$ ) групп (рис. 12) (а - симметричное, б - антисимметричное, в - ножничное, г - веерное, е - крутильное):



**Рис. 12. Различные формы колебательного движения метиленовых групп**

Чисто валентные и чисто деформационные колебания встречаются редко – только для линейных или высокосимметричных молекул. Для большинства молекул характерны смешанные колебания, в которых одновременно изменяются как длины связей, так и межсвязевые и другие углы.

Для молекул с низкой симметрией возможны только невырожденные колебания. Число различных частот нормальных колебаний в этом случае равно числу колебательных степеней свободы. В более симметричных молекулах некоторые нормальные колебания различной формы совершается с одинаковой частотой. Такие колебания называют вырожденными, а число таких колебаний – степенью вырождения.

### 1.1.12. Общие представления о колебательных спектрах многоатомных молекул

Число колебательных степеней свободы  $n$  для многоатомной молекулы легко подсчитать по формулам (20) и (21). Казалось бы, число основных полос в спектре поглощения вещества должно совпадать с этим числом. Эксперимент, однако, показывает, что очень часто число основных полос оказывается меньше числа внутримолекулярных колебаний. Данные табл.4 иллюстрируют это на примере нескольких веществ.

**Таблица 2. Число колебательных степеней свободы, число частот колебаний и число основных полос в ИК спектре поглощения некоторых многоатомных молекул**

Молекула	Число колебательных степеней свободы	Число частот колебаний	Число основных полос в ИК спектре поглощения
H <sub>2</sub> O	3·3-6=3	3	3
CO <sub>2</sub>	3·3-5=4	3	2
NH <sub>3</sub>	3·4-6=6	4	4
CH <sub>4</sub>	3·5-6=9	4	2
CHCl <sub>3</sub>	3·5-6=9	6	6

Несовпадение числа основных полос в спектре поглощения вещества с числом внутримолекулярных колебаний возможно по двум причинам.

Во-первых, как уже указывалось, некоторые колебания в многоатомных молекулах могут быть вырожденными. Если в молекуле несколько таких колебаний, то число различных частот по сравнению с числом колебаний будет меньше, а вся группа вырожденных колебаний даст в ИК спектре лишь одну основную полосу. Чем выше симметрия молекулы, тем чаще встречается вырождение колебаний и тем больше будет групп вырожденных колебаний.

Во-вторых, при различных колебаниях молекула обладает разной способностью к поглощению электромагнитной энергии. Согласно классической электродинамике поглощение электромагнитной энергии должно сопровождаться изменением осцилляции электрических зарядов в поглощающей среде. Поэтому в ИК области могут поглощать только те молекулы, у которых при изменении расстояния между ядрами происходит смещение центров тяжести электрических зарядов, т.е. колебание сопровождается изменением дипольного момента. Таким образом, колебание будет активно в ИК области, если для него соблюдается условие:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial q_i}\right)_{q_i \approx 0}^2 \neq 0$$

При этом постоянный дипольный момент молекулы может быть равен и нулю. Примером могут служить, в частности, неполярные молекулы CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, для которых наблюдаются интенсивные полосы поглощения в ИК области. В ходе ряда нормальных колебаний этих молекул происходит нарушение симметрии их равновесной конфигурации, сопровождающееся разделением центров тяжести положительных и отрицательных зарядов. В результате возникает «колебательный» дипольный момент и такие колебания оказываются активными в ИК спектре поглощения. В качестве примера рассмотрим типы колебаний и колебательные спектры некоторых многоатомных молекул.

#### *Линейные и нелинейные трёхатомные молекулы ХУ2*

На рис. 13 приведены (схематически, без соблюдения масштаба) формы колебаний молекул CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Молекула CO<sub>2</sub> линейная, в равновесном состоянии межъядерное расстояние  $r(C-O)=1.16 \cdot 10^{-10}$  м. Число колебательных степеней свободы этой молекулы равно 4, однако два деформационных колебания имеют одинаковую частоту, т.е. дважды вырождены. Движение ядер в этом случае можно представить как суммарный результат колебаний в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Таким образом, молекула CO<sub>2</sub>

имеет 3 частоты колебаний:  $\nu_1=1388.17$  (валентное симметричное),  $\nu_2=667.4$  (деформационное антисимметричное) и  $\nu_3=2349.16$   $\text{см}^{-1}$  (валентное антисимметричное).

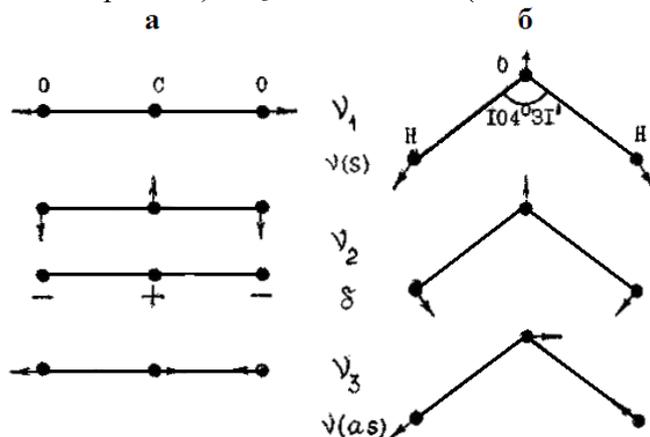


Рис. 13. Формы колебаний молекул  $\text{CO}_2$  (а) и  $\text{H}_2\text{O}$  (б)

Из них  $\nu_2$  и  $\nu_3$  удовлетворяют условию  $\left(\frac{\partial P}{\partial q_i}\right)_{q_i \approx 0} \neq 0$ , поэтому в ИК спектре поглощения  $\text{CO}_2$  (рис. 17) наблюдаются две полосы, соответствующие частотам  $\nu_2$  и  $\nu_3$ .

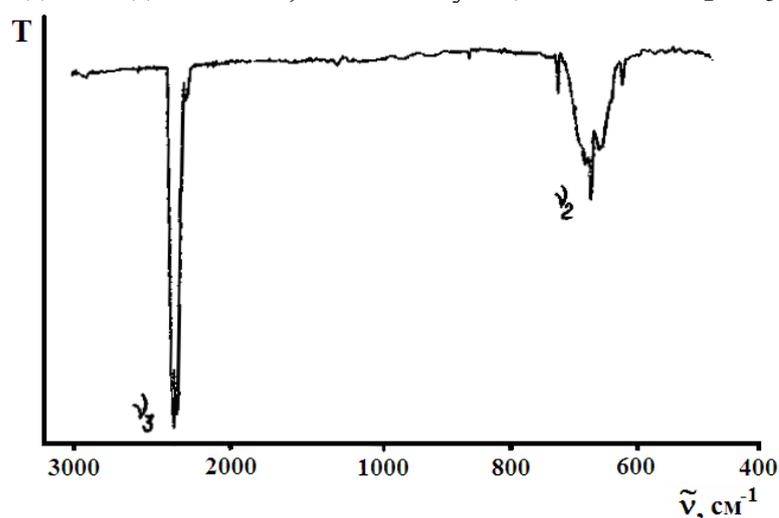


Рис. 14. ИК спектр поглощения  $\text{CO}_2$ .

Молекула  $\text{H}_2\text{O}$  – нелинейная, в равновесном состоянии межъядерное расстояние  $r(\text{O}-\text{H})=0.957 \cdot 10^{-10}$  м, угол между связями  $\angle \text{НОН}=104^\circ 31'$ . Вырождение колебаний для нее отсутствует, и число колебательных степеней свободы совпадает с числом частот колебаний:  $\nu_1=3656.65$ ,  $\nu_2=1594.78$  и  $\nu_3=3755.79$   $\text{см}^{-1}$ . Все три частоты удовлетворяют условию  $\left(\frac{\partial P}{\partial q_i}\right)_{q_i \approx 0} \neq 0$  и поэтому наблюдаются в ИК спектре поглощения.

*Пирамидальные четырехатомные молекулы  $\text{XU}_3$ .*

Примером такой молекулы служит молекула аммиака  $\text{NH}_3$ . Три атома водорода лежат в основании симметричной пирамиды, вершину которого занимает атом азота (рис. 15). В равновесном состоянии межсвязевой угол  $\angle \text{HCH} = 107^\circ 17'$ , а межъядерное расстояние  $r_{\text{N-H}} = 1,0156 \cdot 10^{-10}$  м.

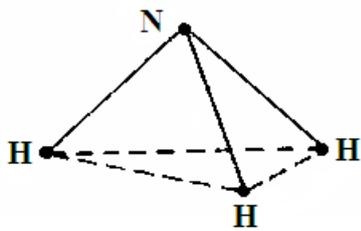


Рис. 15. Строение молекулы аммиака.

Число колебательных степеней свободы для этой молекулы равно 6, однако из-за симметричного строения два колебания оказываются дважды вырожденными, вследствие чего молекула  $NH_3$ , имеет только 4 колебательные частоты:  $\tilde{\nu}_1 = 3336,68 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_2 = 950,42 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_3 = 3443,47 \text{ см}^{-1}$  и  $\tilde{\nu}_4 = 1627,75 \text{ см}^{-1}$ . (табл.5).

На рис.16 приведен ИК спектр поглощения аммиака. Как видно, все четыре полосы поглощения, соответствующие различным типам нормальных колебаний, наблюдаются в ИК спектре, хотя интенсивность обоих антисимметричных колебаний  $\nu(as)$  и  $\delta(as)$  заметно ниже таковой для симметричных колебаний  $\nu(s)$  и  $\delta(s)$ .

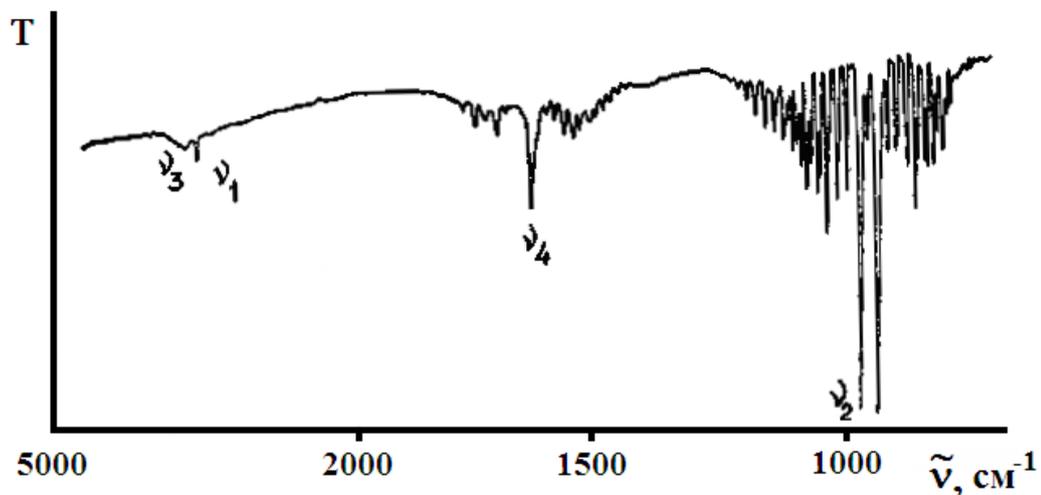


Рис. 16. ИК спектр поглощения аммиака.

Каждая полоса в ИК спектре  $NH_3$  расщепляется на две вследствие так называемого "инверсионного удвоения". Указанное явление возникает в пирамидальных молекулах, для которых равновероятны две конфигурации (рис. 17а). Если потенциальный барьер между этими состояниями невелик, то молекула может переходить из одной конфигурации в другую. В результате, каждый колебательный уровень расщепляется на два (положительный и отрицательный). В ИК спектре поглощения разрешены переходы между двумя уровнями различных знаков (рис.17б). Инверсионное расщепление наиболее явно наблюдается для частот симметричных деформационных колебаний.

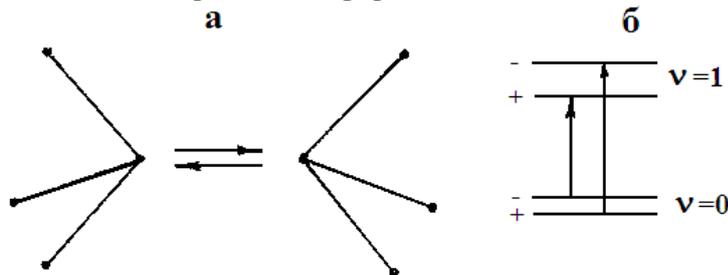
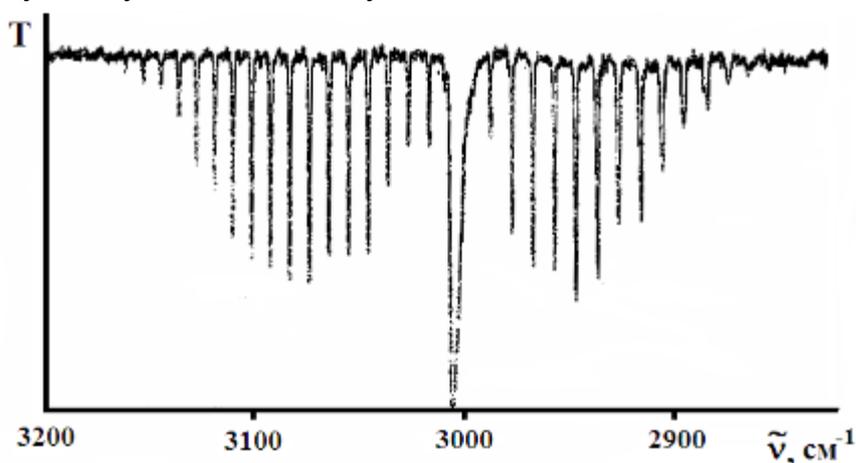


Рис. 17. Равновесные конфигурации молекулы аммиака (а); разрешенные колебательные переходы в ИК спектре поглощения (б)

Так же, как и в случае двухатомных молекул, колебательные переходы в многоатомных молекулах сопровождаются вращательными переходами. Поэтому, в спектрах поглощения веществ в газовой фазе можно наблюдать тонкую структуру, обусловленную переходами между вращательными уровнями основного ( $\nu'' = 0$ ) и вращательными уровнями возбужденного ( $\nu' = 1$ ) колебательного состояния. В отличие от двухатомных молекул, в колебательно-вращательной полосе поглощения многоатомных молекул наряду с  $P$  - ветвью ( $\Delta J = -1$ ) и  $R$  - ветвью ( $\Delta J = +1$ ) может наблюдаться также лежащая между ними  $Q$  - ветвь, соответствующая переходам с  $\Delta J = 0$  (рис. 18). Волновое число колебательной полосы в спектре определяют по положению  $Q$  - ветви, которая на вращательные линии не расщепляется. Если же  $Q$  - ветвь не наблюдается, положение полосы определяют по "нулевой линии" между  $P$  - и  $R$  - ветвями так же, как это делают в случае двухатомных молекул.



**Рис. 18. Колебательно-вращательная полоса антисимметричного колебания газообразного метана.**

Колебательно-вращательные полосы, отвечающие тому или иному нормальному колебанию, широко используют для изучения характеристик вращательного движения этих молекул. По волновым числам тонкой вращательной структуры полосы поглощения определяют вращательные постоянные и рассчитывают моменты инерции и геометрические параметры молекул исследуемого вещества. Особенно ценно, если колебательно-вращательная полоса наблюдается в случае неполярных молекул, чисто вращательные спектры поглощения для которых, как отмечалось ранее, не могут быть получены.

Любое вещество имеет свой, только ему присущий колебательный спектр, состоящий из набора полос и линий разной частоты и интенсивности. Однако, исследование колебательных спектров большого количества соединений позволило заметить, что некоторые частоты в ИК спектрах поглощения связаны с наличием в молекулах определенных связей или групп атомов. Соответствующие полосы поглощения появляются в спектрах различных веществ, причем нередко сохраняется не только частота, но и (реже) интенсивность поглощения.

Полосы поглощения, характерные для конкретной группы атомов и появляющиеся в определенной области частот ИК спектра при наличии в молекуле этих структурных элементов, называются характеристическими полосами, а соответствующие им частоты – характеристическими частотами.

Характеристические частоты служат основой качественного анализа по спектрам поглощения и позволяют химикам идентифицировать химические соединения. В настоящее время имеются атласы и автоматизированные картотеки спектров, с помощью которых можно, с одной стороны, отождествить любое соединение, если для него ранее был получен

колебательный спектр, а, с другой, установить наличие в синтезируемом (неизвестном) соединении тех или иных структурных и функциональных групп или химических связей.

### 1.1.13. Электронные спектры поглощения

Электронные спектры поглощения вещества наблюдаются в видимой и ультрафиолетовой областях (УВИ область), где энергия кванта света достаточна для перевода валентных электронов из основного состояния на возбужденные энергетические уровни. Как и в случае колебательно-вращательных спектров, чисто электронные переходы не наблюдаются. Одновременно с электронными переходами имеют место изменения вращательных и колебательных состояний. Так что в УВИ области фактически наблюдаются электронно-колебательно-вращательные спектры. Для вещества в газовой фазе они представляют собой набор многочисленных полос поглощения, в которых проявляется колебательная и вращательная структура. Отсюда их часто называют полосатыми спектрами. Электронные спектры газообразных веществ могут быть использованы для определения молекулярных констант, причем, как для гетероядерных и гомоядерных двухатомных, так и полярных и неполярных многоатомных молекул.

Главная ценность электронных спектров заключается в том, что они позволяют изучать электронные переходы в молекуле, получать сведения об ионизационных потенциалах и энергиях разрыва связей, могут быть использованы для целей идентификации и структурно-группового анализа различных классов соединений. Электронные спектры широко применяются для изучения строения комплексных соединений, исследования различного рода равновесий в растворах, для контроля степени чистоты. К тому же электронные спектры выгодно отличаются от колебательных спектров поглощения более высокой интенсивностью и поэтому они чаще используются для количественных определений в аналитической химии.

Структурные элементы молекулы (изолированные функциональные группы), ответственные за данную полосу в видимой или УФ-областях, называются хромофорами. Поглощение света данным изолированным хромофором, несопряженным с другими подобными группами, является характеристичным, т.е. характеризуется двумя количественными параметрами: длиной волны максимума полосы поглощения –  $\lambda_{\max}$  и молярным коэффициентом поглощения (погашения) в максимуме поглощения –  $\varepsilon_{\max}$ . Эти характеристики для многих простых и сопряженных хромофорных групп можно найти в справочной литературе.

Таким образом, электронные спектры поглощения в УВИ-области совместно с вращательными и колебательно-вращательными спектрами в микроволновой и ИК-областях, позволяют получать достаточную информацию для решения многих качественных и количественных задач в области физической и аналитической химии.

## Глава 2. ТЕРМОХИМИЯ

### 2.1. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

**2.1.1. Тепловые эффекты, теплоемкость.** Для большинства физико-химических расчетов необходимо знать теплоемкости веществ, тепловые эффекты процессов растворения, фазовых превращений и химических реакций. Эти величины можно измерить экспериментально. При температурах, близких к комнатной, обычно применяют **калориметрический метод**.

При калориметрических опытах величину и знак теплового эффекта  $Q$  процесса определяют по изменению температуры калориметра  $\Delta t$  (без тепловых потерь):

$$Q = \left( \sum g_i \cdot c_i \right) \cdot \Delta t = C_w \cdot \Delta t, \quad (2.1)$$

где  $g_i$  – массы исследуемого вещества, калориметра и вспомогательных устройств (мешалки, ампулы, термометра);  $c_i$  – удельные теплоемкости исследуемого вещества, калориметра и вспомогательных устройств;  $C_w$  – суммарная теплоемкость системы – это теплоёмкость всех частей системы, участвующих в теплообмене [Дж/К]. Уравнение (2.1) может быть записано как:

$$Q = (K + g_1 \cdot c_1) \cdot \Delta t, \quad (2.2)$$

где  $K$  – константа калориметра, т.е. теплоемкость частей калориметра и вспомогательных устройств, участвующих в теплообмене, Дж/К;  $c_1$  – теплоемкость содержимого калориметра;  $g_1$  – масса содержимого калориметра;  $\Delta t$  – изменение температуры процесса, протекающего в условиях отсутствия теплообмена калориметра с окружающей средой.

Калориметр с изотермической оболочкой позволяет учесть теплообмен его с окружающей средой, что дает возможность вычислять изменение температуры  $\Delta t$ , соответствующее опыту без теплообмена.

**Теплоемкость** – это мера инертности системы к нагреванию (или охлаждению), она численно равна количеству теплоты, которое необходимо подвести (или отвести) к системе, чтобы изменить её температуру на один градус. Теплоемкость газов и жидкостей зависит от температуры, а теплоемкость твердых веществ при средних и высоких температурах практически от неё не зависит.

Различают среднюю и истинную теплоёмкости. **Средняя теплоемкость** системы в интервале температур  $T_1 - T_2$  равна отношению количеству теплоты, подведенной к системе  $Q$ , к повышению её температуры:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (2.3)$$

Истинную теплоёмкость определяют по уравнению:

$$C = \lim \left( \frac{Q}{\Delta T} \right)_{\Delta T \rightarrow 0} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.4)$$

т.е.  $C$  – это теплоемкость системы при данной температуре  $T$ . Связь истинной и средней теплоемкостей выражается уравнением:

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (2.5)$$

При  $\Delta T \leq 5^\circ$  даже на совершенных калориметрах (при измерении с точностью 0,05%) не удается установить различия между истинной и средней теплоемкостью. Поэтому теплоемкость, определенную в результате изменения температуры калориметра до  $5^\circ$ , принимают за истинную и относят её к температуре  $T = (T_2 + T_1)/2$ .

Теплоемкость системы зависит от её массы, т.е. это экстенсивное свойство системы. Если теплоемкость отнести к единице массы, то получается интенсивная величина – **удельная теплоемкость**  $c$  [Дж/кг·К]:

$$C = c \cdot m \quad \text{или} \quad \bar{C} = \bar{c} \cdot m,$$

Если же масса равна молярной или атомной массе, то теплоемкость бу-

дет соответственно **молярной** или **атомной**  $c_{\text{мол}}$  [Дж/моль·К].

Если во время опыта давление в калориметрической системе остается постоянным (в калориметрах открытого типа оно равно атмосферному), то из измеряемого теплового эффекта процесса  $Q_p$  получается по уравнениям (2.3) и (2.4) **теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$** . Если же во время опыта остается постоянным объем калориметрической системы, а давление изменяется, то из измеряемого теплового эффекта процесса  $Q_v$  по уравнениям (2.3) и (2.4) получается **теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$** .

При термохимических измерениях процессам, сопровождающимся выделением теплоты (экзотермическим процессам), приписывается положительный знак, т.е. теплота экзотермического процесса  $Q > 0$ , а теплота эндотермического процесса  $Q < 0$ . В термодинамической системе знаков все наоборот: положительной считается теплота эндотермических процессов  $Q_p = \Delta H > 0$  (энтальпия системы при подводе в нее энергии возрастает).

**2.1.2. Описание калориметрической установки.** Калориметрическая установка состоит из воздушного термостата и помещенного в него калориметра. Термостат представляет собой бокс с застекленными стенками, в котором установлены нагреватель, вентилятор, термохимический и контактный термометры. Нагреватель выключается при помощи реле при достижении в боксе заданной температуры. В качестве нагревателя воздуха в боксе используется электрическая лампочка, обладающая малой тепловой инерцией. Температура в боксе поддерживается с точностью  $\pm 0,02^\circ$ . Воздушная среда в боксе с постоянной температурой является изотермической оболочкой калориметра.

Калориметр представляет собой полиэтиленовый стакан. Через отверстия в крышке бокса в калориметре крепятся стеклянная мешалка,

термометр Бекмана, электронагреватель. Калориметр устанавливается в боксе на столике, перемещающемся вертикально. Электронагреватель питается от электросети через стабилизатор и трансформатор. Число оборотов вентилятора и мешалки регулируют лабораторными автотрансформаторами. Напряжение в электронагревателе регулируют реостатом. Отсчеты времени производятся с помощью звукового сигнализатора, подающего сигналы через каждые 30 с.

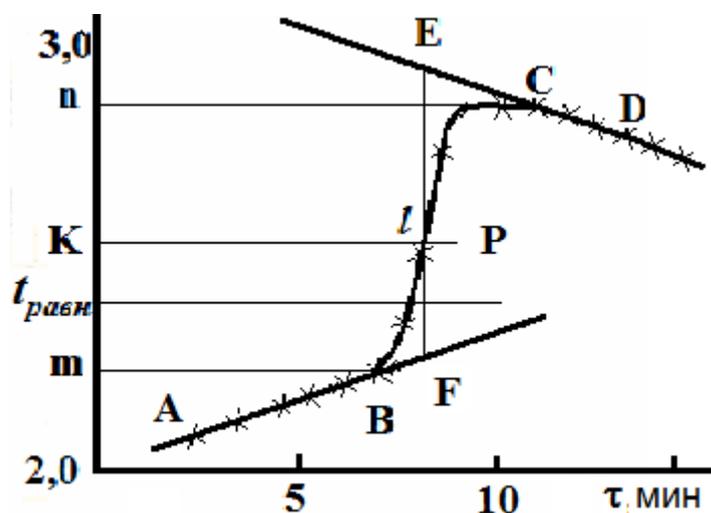
Тепловой баланс процесса в калориметрической установке выражается уравнением:

$$Q = (\sum m_i \cdot c_i) \cdot \Delta t' + q, \quad (2.6)$$

где  $q$  – теплообмен калориметра с окружающей средой за период калориметрического опыта. Если бы исследуемый процесс и выравнивание температуры в калориметре происходили мгновенно, то теплообмен со средой отсутствовал бы ( $q = 0$ ). В реальных условиях процесс и выравнивание температуры протекают во времени, в течение которого калориметр получает от среды или отдает ей некоторое количество теплоты  $q$ . Величину  $q$  обычно не вычисляют, а определяют экспериментально. Для этого калориметрический опыт проводят так, чтобы на основании полученных данных можно было бы вычислить изменение температуры  $\Delta t$  (отличное от  $\Delta t'$ ) того же процесса, но протекающего без тепловых потерь.

**2.1.3. Проведение калориметрического опыта.** Эксперимент следует начинать при условии, когда система близка к состоянию теплового равновесия, характеризуемого незначительным температурным ходом (не более 0,04 град/мин). Это условие можно выполнить, установив температуру содержимого калориметра при работающей мешалке на 1 – 2° ниже температуры воздуха в боксе. При такой разности температур скорость поступления теплоты в калориметр от воздуха становится равной скорости отдачи теплоты за счет испарения воды, находящейся в

калориметрическом сосуде, что обеспечивает тепловое равновесие системы. При постоянной скорости изменения температуры производят 10 – 12 замеров по термометру Бекмана через каждые 30 с. Это – **начальный период** калориметрического опыта. Далее в калориметре осуществляют задуманный эксперимент: растворяют соль, смешивают реагенты, включают нагрев и т.п. При этом температуру по термометру Бекмана продолжают непрерывно записывать через те же промежутки времени. За счет выделения или поглощения теплоты в процессе происходит резкое изменение температуры. Это – **главный период** калориметрического опыта. По завершении главного периода вновь устанавливается равномерный ход температуры. Это – **конечный период** калориметрического опыта, в течение которого производят еще 12 – 15 измерений температуры по термометру Бекмана.



*Рис.2.1. Типичный вид температурной кривой калориметрического опыта при экзотермическом процессе в главном периоде.*

**2.1.4. Определение величины  $\Delta t$ .** Величину  $\Delta t$  с учетом теплообмена обычно рассчитывают графическим способом (см. рис. 2.1). Для этого результаты калориметрического опыта представляют графически на миллиметровой бумаге: по оси абсцисс откладывают время в масштабе 1 мин = 1 см, а по оси ординат – температуру, выбор масштаба которой зависит от величины  $\Delta t$ . Если  $\Delta t \leq 1^\circ$ , то выбирают  $1^\circ = 10$  см, если  $\Delta t \geq$

1°, то принимают  $1^\circ = 5$  см. После того, как на график нанесены все экспериментальные точки, получается кривая  $ABCD$ . Участок  $AB$  на ней соответствует начальному периоду,  $BC$  – главному, а  $CD$  – конечному. Чтобы определить изменение температуры  $\Delta t$ , не искаженное теплообменом, происходящим в течение главного периода, продолжают  $AB$  и  $CD$  до пересечения с вертикальной прямой  $EF$ . Для этого точки  $m$  и  $n$ , соответствующие начальной и конечной температурам главного периода, наносят на ось ординат. Через середину отрезка  $mn$  проводят линию  $KP$ . Пересечение этой линии с кривой  $BC$  дает точку  $l$ , определяющую положение прямой  $EF$ . Отрезок  $EF$  и будет равен  $\Delta t$ , отрезок  $mn = \Delta t'$ . Чем меньше температурный ход в начальном и конечном периодах, тем меньше потери теплоты за счет теплообмена и тем ближе  $\Delta t'$  к  $\Delta t$ .

Для определения тепловых эффектов в калориметрических опытах необходимо знать суммарную теплоемкость системы  $C_W$ . Эту величину рассчитывают из опытных данных по уравнению (2.1), сообщив системе известное количество теплоты  $Q$  и определив графически  $\Delta t$ . Дозированное количество теплоты можно сообщить системе, подведя к ней электрическую энергию или растворив соль с известной теплотой растворения.

**2.1.5. Определение суммарной теплоемкости системы  $C_W$  электрическим методом.** Наиболее распространенным методом определения  $C_W$  является электрический метод. К калориметрической системе подводят известное количество электрической энергии, превращающейся в теплоту  $Q$ . Измеряют время пропускания тока  $\tau$  (с), силу тока  $I$  (А) и падение напряжения на нагревателе  $E$  (В). Количество сообщенной системе теплоты вычисляют по закону Джоуля - Ленца:

$$Q = I \cdot E \cdot \tau \quad (2.7)$$

Изменение температуры  $\Delta t$  калориметрической системы в ходе этого опыта

определяют графически, как это было описано выше.

**Последовательность выполнения работы.** Включают вентилятор и термостат, установленный на температуру в пределах 24 – 26°C. Взвешивают калориметрический сосуд на технических весах и заливают в него 200 см<sup>3</sup> воды (или исследуемой жидкости). Устанавливают калориметрический сосуд в термостат и закрепляют его на такой высоте, чтобы ртутный резервуар термометра Бекмана был полностью покрыт водой (или исследуемым раствором). Лопasti мешалки должны быть расположены у дна сосуда. Включают мешалку, устанавливают помощью реостата предельную скорость вращения, при которой не происходит разбрызгивания исследуемой жидкости. Нагревают до температуры на 1 – 2° ниже температуры воздуха в боксе, что соответствует ~ 1° по термометру Бекмана. Проверяют скорость изменения температуры содержимого калориметра, которое не должно превышать 0,04 град/мин. Начинают запись показаний термометра Бекмана с точностью 0,01 через 30 с (начальный период). После одиннадцатого отсчета включают нагреватель на время  $\tau$ , не прерывая записи показаний термометра через каждые 30 с. Температура вначале резко повышается (главный период), затем, после выключения нагревателя, начинает равномерно падать, приближаясь к равновесной температуре калориметра  $t_{равн}$ . Отсчетом температуры, с которой начинается равномерное понижение, кончается главный период калориметрического опыта и начинается конечный период. Производят еще 12 – 15 отсчетов после того, как установится постоянный ход температуры. Выключают мешалку. Определяют графически изменение температуры  $\Delta t$ . Вычисляют суммарную теплоемкость  $C_w$  по уравнению:

$$C_w = \frac{I \cdot E \cdot \tau}{\Delta t} \quad (2.8)$$

#### 2.1.6. Определение суммарной теплоемкости системы $C_w$ по теп-

лоте растворении KCl.

За теплоту  $Q$  (2.1) в этом случае принимают теплоту растворения навески (обычно это KCl).

**Последовательность выполнения работы.** В стакан калориметра заливают  $200 \text{ см}^3$  воды. Взвешивают на аналитических весах  $\sim 2$  г тщательно измельченной соли KCl. Проводят операции, аналогичные описанным в разделе 2.1.3. После начального периода (после одиннадцатого измерения температуры по термометру Бекмана) всыпают навеску KCl в калориметр и продолжают запись температуры через каждые 30 с. Температура воды при эндотермическом растворении сначала резко падает (главный период), затем начинает равномерно расти, приближаясь к средней температуре системы. Отсчет температуры, с которой начинается её равномерное повышение, кончается главный период калориметрического опыта и начинается конечный период. После него проводят ещё 12 – 15 измерений температуры (конечный период).

Далее определяют графически изменение температуры  $\Delta t_{\text{раств}}$  и суммарную теплоемкость системы по уравнению:

$$C_w = \frac{Q \cdot g_2}{\Delta t_{\text{раств}} M_2}, \quad (2.9)$$

где  $Q$  – теплота растворения KCl, Дж/моль;  $g_2$  – навеска KCl (около 2 г);  $M_2$  – молярная масса KCl.

## 2.2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Лабораторная работа 2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ

**Цель работы:** Определить интегральную теплоту растворения соли  $Q$ , предварительно определив суммарную теплоемкость калориметрической системы электрическим методом (**вариант А**) или по теплоте растворения хлорида калия (**вариант Б**).

**Теоретическое обоснование.** Тепловой эффект, сопровождающий растворение определенного количества вещества в определенном количестве растворителя, называют **интегральной теплотой растворения**. Тепловой эффект, отнесенный к 1 моль растворяемого вещества, называют молярной теплотой растворения, к 1 г – удельной теплотой растворения. Теплота растворения зависит от концентрации раствора. Различают **интегральную теплоту растворения** – тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения 1 моль (молярная) или 1 г (удельная) вещества в данном количестве растворителя; и **дифференциальную теплоту растворения** – тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения 1 моль вещества в бесконечно большом объеме раствора заданной концентрации<sup>1</sup>. Интегральные теплоты растворения определяют экспериментально, а дифференциальные вычисляют по зависимости интегральных теплот растворения от концентрации раствора:

$$q = \frac{C_W \cdot \Delta t_{\text{раств.}}}{g} \quad (2.10)$$

где  $g$  – навеска исследуемого вещества;  $\Delta t_{\text{раств.}}$  – изменение температуры при растворении.

### **Вариант А**

#### **Последовательность выполнения работы**

1. Определяют  $\Delta t_{\text{раств.}}$  растворения неизвестной соли и продолжительность главного периода  $\Delta t$ . Для этого в стакан калориметра заливают 200 см<sup>3</sup> воды. Взвешивают на аналитических весах ~2 г тщательно измельченного исследуемого вещества. Проводят операции, аналогичные описанным в разделе 2.1.6, только вместо КСl используют исследуемое вещество. Определяют графически изменение температуры  $\Delta t_{\text{раств.}}$  и

---

<sup>1</sup> (настолько большом объеме раствора, что растворение 1 моль вещества не изменяет его концентрации).

продолжительность главного периода  $\Delta\tau$  (см. раздел 2.1.4).

2. Определяют  $C_W$  электрическим методом (см. раздел 2.1.5). Суммарная теплоемкость калориметрической системы зависит от условий проведения опыта, поэтому её следует определять при условиях, близких к таковым при растворении соли. Чтобы установить силу тока, при которой  $\Delta t$  будет близко к  $\Delta t_{\text{раств}}$ , проводят три опыта, пропуская через нагреватель, погруженный в раствор, ток силой  $I = 1\text{ А}$ ,  $I = 2\text{ А}$  и  $I = 3\text{ А}$  в течение времени  $\tau = \Delta\tau$ . Далее строят график  $\Delta t = f(I)$  и из него определяют интерполяцией силу тока  $I$ , при котором  $\Delta t = \Delta t_{\text{раств}}$ .

Устанавливают с помощью реостата полученное значение силы тока, проходящего через нагреватель, и записывают соответствующее ему показание вольтметра  $E$ .

Вычисляют  $C_w$  по уравнению (2.8), подставив в него найденные значения  $I$ ,  $E$ ,  $\Delta t$ ,  $\tau = \Delta\tau$ .

Вычисляют  $q$  по уравнению (2.10). Делают выводы по проделанной работе.

## **Вариант В**

### **Последовательность выполнения работы**

1. Определяют суммарную теплоемкость системы  $C_W$  по теплоте растворения KCl (см. раздел 2.1.6). Зная  $C_w$ , вычисляют константу калориметра  $K$  из уравнения:

$$C_W = K + (g_1 + g_2) \cdot c,$$

где  $g_1$  – масса воды 200 г;  $g_2$  – навеска KCl (измеряют на аналитических весах), г;  $c$  – теплоёмкость раствора, которую можно принять равной 4.11 Дж/г·К для данной концентрации раствора.

2. Повторяют опыт. Если значения  $K$  в двух опытах близки друг к другу, то берут их среднее значение.

3. Проводят опыт, аналогичный первым двум, но с неизвестной со-

лью, удельную теплоту растворения которой рассчитывают по уравнению:

$$q = \frac{[K + (g_1 + g_3) \cdot c] \cdot \Delta t_{\text{расм.}}}{g_3}$$

где  $g_3$  – навеска неизвестной соли (~2 г).

## **Лабораторная работа 2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ РАСТВОРА ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**Цель работы:** определить истинную теплоемкость раствора, предварительно определив суммарную теплоемкость калориметрической системы электрическим методом.

### **Последовательность выполнения работы**

1. Определяют суммарную теплоёмкость калориметра с водой электрическим методом (см. раздел 2.1.5). В калориметр наливают 200 см<sup>3</sup> воды. С помощью нагревателя доводят в нём температуру до 1° по термометру Бекмана, дожидаются равновесия, когда температурный ход будет не более 0,02° за 30 секунд и проводят опыт: 10 – 12 измерений температуры по термометру Бекмана – начальный период, затем пропускают ток  $I = 2$  А через нагреватель в течение  $\tau = 2$  минут – главный период. Записывают показания вольтметра  $E$ . Конечный период опыта 10 – 12 измерений температуры по термометру Бекмана. Графически определяют  $\Delta t$  главного периода (см. раздел 2.1.4).

Постоянную калориметра  $K$  вычисляют из уравнения:

$$Q = (K + g_1 \cdot c_1) \cdot \Delta t, \text{ где } Q = I \cdot E \cdot \tau.$$

Рассчитывают суммарную теплоёмкость калориметра:

$$C_w = K + c_1 g_1,$$

где  $c_1$  – удельная теплоёмкость воды;  $g_1$  – навеска воды (200 г)

2. Повторяют опыт. Если значения  $C_w$  в двух опытах окажутся близ-

кими друг к другу, то берут их среднее значение.

3. Определяют суммарную теплоёмкость калориметра с раствором соли. Для этого заливают в предварительно взвешенный калориметр 200 см<sup>3</sup> раствора, взвешивают его вновь и проводят опыт аналогично предыдущим.

Определяют  $C_w$  калориметра с раствором по уравнению:

$$C_{W_{p-p}} = K + C_{p-p} \cdot g_{p-p}$$

Истинную теплоёмкость раствора вычисляют по уравнению:

$$C_{p-p} = \frac{C_{W_{p-p}} - C_{W_1} + c_1 \cdot g_1}{g_{p-p}}$$

### **Лабораторная работа 2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ ВЕЩЕСТВ**

**Цель работы:** определить среднюю теплоёмкость вещества, предварительно определив суммарную теплоёмкость калориметра.

**Методика проведения опыта.** Установка состоит из двух ультра-термостатов. В одном из них поддерживает температуру около 25°C (холодный термостат). В другом термостате (горячем) поддерживается температура ~ 50°C. В холодном термостате имеется калориметр (стеклянная пробирка объёмом 120 см<sup>3</sup>), в который помещён термометр Бекмана. В горячем термостате имеется пробирочка объёмом 3 см<sup>3</sup> для исследуемого вещества и химический термометр.

**Порядок выполнения работы.** Работа выполняется в 3 этапа:

1). Определяют суммарную теплоёмкость калориметра по уравнению:

$$C_w = g_k \cdot c_k \cdot \alpha + \nu \cdot 1.92 + g_1 \cdot c_1, \text{ где}$$

$g_k$ ,  $g_1$  – массы калориметра и воды, г;  $c_k$ ,  $c_1$  – удельные теплоёмкости кало-

риметра и воды

2). Определяют тепловую константу пустой пробирочки для вещества, находящейся в горячем термостате.

Взвешивают калориметр на технических весах ( $g_k$ ), заливают в него  $50 \text{ см}^3$  воды ( $g_l = 50 \text{ г}$ ). Включают ультратермостаты. Через 40 минут начинают опыт. Измеряют температуру воды в калориметре по термометру Бекмана через 30 секунд. После 11-го измерения пустую пробирочку из горячего термостата быстро переносят в калориметр с водой, перемешивая воду пробирочкой. Сначала наблюдается резкое повышение температуры, затем постепенное уменьшение.

Делают 11 измерений по термометру Бекмана при равномерном изменении температуры. Затем записывают показания химического термометра в горячем термостате ( $t_1$ ) и им же замеряют температуру в калориметре ( $t_2$ ). Определяют графически  $\Delta t$  (см. раздел 2.1.4). Рассчитывают тепловую константу пробирочки по уравнению:

$$K = \frac{C_w \cdot \Delta t}{t_1 - t_2}$$

Опыт повторяют ещё раз для уточнения значения  $K$ .

3. Определяют среднюю теплоёмкость вещества. Взвешивают пробирочку на аналитических весах, заполняют её на  $2/3$  объёма веществом и вновь взвешивают. Помещают пробирочку в горячий термостат и через 40 минут проводят опыт, подобный описанному. Среднюю теплоёмкость вещества рассчитывают из уравнения:

$$c_w \cdot \Delta t = (g_2 \cdot c_2 + K) \cdot (t_1 - t_2) ,$$

где  $g_2$  – навеска вещества, г;  $c_2$  – средняя теплоёмкость вещества, Дж/г·К.

### Контрольные вопросы

## ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

### 3.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. ПРАВИЛО ФАЗ

Гетерогенными фазовыми равновесиями называются равновесия, устанавливающиеся в физических процессах перехода веществ из одной фазы в другую. Такие равновесия наблюдаются при кипении жидкости под постоянным давлением (жидкость  $\leftrightarrow$  пар), плавлении кристаллов (твёрдое тело  $\leftrightarrow$  жидкость), при выделении кристаллов из насыщенного раствора и в других процессах. Термодинамическое равновесие в гетерогенных системах характеризуется сколь угодно длительным сосуществованием различных фаз в условиях постоянства давления и температуры. При этом концентрации веществ в каждой фазе не изменяются. В целом многофазная гетерогенная система в состоянии истинного равновесия имеет минимальное абсолютное значение энергии Гиббса.

Каждое вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне её, называют **составляющим систему веществом**. Так, например, в водном растворе хлористого натрия составляющими веществами являются  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl}$ ; ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  не могут быть причислены к составляющим, хотя и существуют в растворах в виде самостоятельно перемещающихся, кинетически независимых частиц.

Количество каждого из составляющих веществ, входящих в систему, в которой отсутствуют химические реакции, не зависит от количества других веществ. Если же в системе протекают химические реакции, то количества составляющих веществ, входящих в равновесную систему, зависят друг от друга. Состав фаз равновесной системы в этом случае можно определить, зная концентрации лишь части составляющих веществ. Тогда концентрации остальных веществ определяются по уравнению реакции и константе химического равновесия. Вещества, концентрации которых опреде-

ляют состав фаз данной равновесной системы, называют независимыми составляющими или **компонентами системы**.

Число компонентов равняется числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих концентрации этих веществ в равновесной системе.

**Фазой системы** называют совокупность всех гомогенных частей системы, имеющих одинаковые физические, химические свойства и отделенных от других частей системы видимыми границами (поверхностью) раздела. Так, например, в системе, состоящей из тающего льда, все куски льда образуют одну фазу, а вода – другую фазу.

Условием равновесия в гетерогенной системе является равенство во всех фазах температуры, давления и химических потенциалов каждого компонента. Между числом компонентов и количеством фаз в равновесной системе существует связь, установленная **правилом фаз**. Если на состояние системы оказывают влияние такие независимые параметры, как давление и температура, то максимальное число фаз  $n$ , которое может существовать в системе, содержащей  $k$  компонентов, равно  $n = k + 2$ . В этом случае система находится в равновесии при строго определенных значениях давления и температуры.

Если же  $n < k + 2$ , то для существования равновесия в системе возможны некоторые вариации значений параметров и концентраций составляющих системы. Это число вариаций  $f$  называют **числом термодинамических степеней свободы**, оно определяется из уравнения:

$$f = k - n + 2, \quad (3.1)$$

Число  $f$  определяет число независимых параметров, которые можно изменять в известных пределах без изменения числа и природы фаз в равновесной системе.

Уравнение (3.1) представляет собой математическое выражение **правила фаз**, выведенного Гиббсом в 1876 г. Оно описывает общие закономерности, которым подчиняются равновесные гетерогенные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа компонентов. На основании правила фаз Гиббса проводят классификацию систем:

- по числу компонентов: одно-, двух- или трехкомпонентные системы;
- по числу фаз: одно-, двух- или трехфазные системы;
- по числу степеней свободы: невариантная, моновариантная и бивариантная системы.

В дальнейшем будем рассматривать системы в порядке увеличения числа компонентов в них.

**Физико-химический анализ.** Взаимосвязь физических и химических явлений выражается прежде всего в том, что любое изменение химического состава системы сразу отражается в изменении её физических свойств. На этом основан *метод физико-химического анализа*, предложенный в конце XIX века Н.С. Курнаковым. Суть метода заключается в изучении зависимости различных физических свойств системы от её химического состава и выражении результатов в графической форме – в виде диаграмм состав – свойство, называемых **диаграммами состояния**. В качестве физических свойств часто используют:

- в термодинамике – давление и температура;
- в электрохимии – электропроводность, ЭДС;
- в спектрохимии – оптическая плотность, рефракция, поляризация;
- в металловедении – твердость, прочность и т.д.

Физико-химический анализ основан на двух принципах:

**Принцип непрерывности.** При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных её фаз изменяются *непрерывно*; при этом свойства системы в целом изменяются тоже

непрерывно, но при условии, что *не возникают новые фазы и не исчезают имеющиеся*. Так, например, температура при охлаждении раствора уменьшается непрерывно (плавно) до тех пор, пока раствор не станет насыщенным и не начнут выпадать кристаллы одного из компонентов. Появление второй фазы будет отмечено как излом на кривой охлаждения (зависимость температуры системы от времени охлаждения). Построив график по результатам измерений на растворах с известными концентрациями, можно использовать его для анализа состава неизвестного раствора.

**Принцип соответствия.** Каждой совокупности фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме состояния определенный геометрический образ.

### **3.2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ**

В случае однокомпонентных систем в уравнения состояния входят три переменные: температура, давление и объём. Для графического изображения соотношения между  $T$ ,  $p$  и  $V$  однокомпонентной системы необходимо использовать объемную трехкоординатную диаграмму. В большинстве случаев для удобства анализа в качестве независимых переменных принимают температуру и давление. Беря сечение объемной диаграммы при  $V = const$ , получают *двумерную (плоскую) диаграмму* (рис.3.1). Каждая точка на диаграмме представляет сочетание температуры и давления, при которых находится система. Это позволяет разбить плоскость диаграммы на три области, отвечающие равновесному существованию определенной фазы (твёрдой, жидкой или газообразной).

Точки, отражающие состояние и условия существования системы, называют **фигуративными точками**. Согласно принципу соответствия физико-химического анализа фигуративные точки, лежащие внутри областей, отвечают равновесному существованию одной фазы. Например, *точка*

1 соответствует устойчивому состоянию твердой фазы. Применив правило фаз (3.1), получим, что в этой точке (и во всей области)  $k = 1$ ,  $n = 1$  (твёрдая) и, следовательно,  $f = 2$  (можно изменять и температуру, и давление, не выходя за границы этой области). При изобарном нагревании система достигает *точки 2*, лежащей на кривой плавления. Каждая точка на этой линии отвечает совместному существованию двух фаз – твердой и жидкой.



Рис. 3.1. Плоская диаграмма состояния однокомпонентной системы в координатах давление – температура

Появление второй фазы уменьшает число степеней свободы на единицу,  $f = 1$ . В *точке 2* (и для всех точек на кривой плавления) для сохранения равновесия двух фаз произвольно можно изменять только один параметр, ибо второй параметр связан с первым **уравнением Клапейрона-Клаузиуса**:

хранения равновесия двух фаз произвольно можно изменять только один параметр, ибо второй параметр связан с первым **уравнением Клапейрона-Клаузиуса**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T \cdot \Delta V_{\phi.n.}} \quad (3.2)$$

где  $\Delta H_{\phi.n.}$  – теплота фазового перехода,  $\Delta V_{\phi.n.}$  – изменение объема при фазовом переходе. Это уравнение описывает взаимосвязь давления и температуры для всех агрегатных превращений (плавления, испарения или возгонки).

При дальнейшем повышении температуры твердая фаза исчезает, остается одна жидкая. Применив правило фаз для *точки 3*, получим аналогично *точке 1*  $f = 2$  (можно изменять температуру и давление). Нагревая жидкость до температуры *точки 4*, получаем вторую фазу – насыщенный пар. **Насыщенным паром** называют пар, находящийся в равновесии с

жидкостью. **Температурой кипения** называют температуру, при которой давление насыщенного пара равно внешнему давлению. Нормальная температура кипения – **н.т.к.** – при давлении 760 мм Hg (1 атм).

Для удобства интегрирования уравнения (3.2) в случае испарения (или возгонки) принимают следующие допущения:

- Теплота испарения не зависит от температуры:  $\Delta H_{\text{исп.}} = \text{const.}$
- Объем пара много больше объема жидкости:  $V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}}$ , тогда

$$\Delta V_{\text{исп}} = V_{\text{п}} - V_{\text{ж}} \approx V_{\text{п}}$$

- Пар подчиняется уравнению состояния идеальных газов

$$pV = RT$$

С учетом сделанных допущений уравнение (3.2) принимает вид

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}, \quad (3.3)$$

а после интегрирования

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT} + \text{const}, \quad \text{или} \quad \ln p = A + B \frac{1}{T} \quad (3.4)$$

Эта зависимость в координатах  $\ln p - 1/T$  представляет прямую линию, по наклону которой можно определить  $\Delta H_{\text{исп}}$  ( $\Delta H_{\text{исп}} = -R \cdot B$ ).

Интегрирование уравнения (3.3) в пределах от  $T_1$  до  $T_2$  дает:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.5)$$

Используя (3.5), можно рассчитать теплоту испарения  $\Delta H_{\text{исп}}$  по двум парам значений давлений и температур.

Сделанные допущения не вносят в расчеты больших погрешностей при температурах, далеких от критической  $T_{\text{кр}}$ . Однако по мере приближения к  $T_{\text{кр}}$  теплота испарения  $\Delta H_{\text{исп}}$  и изменение объема  $\Delta V_{\text{исп}}$  стремятся к нулю, а пар уже нельзя считать идеальным газом.

Зная теплоту испарения, можно вычислить энтропию испарения при температуре  $T$  по уравнению:

$$\Delta S_{исп} = \frac{\Delta H_{исп}}{T} \quad (3.6)$$

### Лабораторная работа 3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Цель работы:** динамическим методом получить зависимость давления насыщенного пара воды (любой жидкости) от температуры.

#### Методика выполнения работы

Динамический метод основан на определении температур кипения жидкости при различных давлениях. Схема установки представлена на рис. 3.2. В сосуд 3 помещают примерно 100 см<sup>3</sup> исследуемой жидкости и закрывают пришлифованной пробкой с термометром 4. Сосуд соединяют с электрическим вакуумным насосом 11 через холодильник 6, в котором конденсируются пары исследуемой жидкости и возвращаются в сосуд 3. Это необходимо для предупреждения попадания жидкости в измерительную систему ртутного вакуумметра 9 и вакуумный насос. Кран 7 служит для соединения вакуумной системы с атмосферой. Сосуд с исследуемой жидкостью снабжен водяной рубашкой, соединенной с термостатом.

Первое измерение проводят при комнатной температуре. Для этого устанавливают краны 7 и 10 в положении, закрытом от атмосферы. Включают в сеть вакуумный насос и внимательно следят за поведением исследуемой жидкости. Появление *первых пузырьков пара* в объеме жидкости свидетельствует о том, что давление насыщенного пара жидкости при комнатной температуре стало равным давлению в установке. В этот момент трехходовой кран 10 следует повернуть так, чтобы отключить вакуумный насос от измерительной системы и соединить его с атмосферой. *(Нельзя допускать бурного кипения жидкости, поскольку в этом случае система будет очень далека от равновесия)*. Через 5 мин записывают показания термометра 4 и разность столбов ртути *h* в вакуумметре 9.

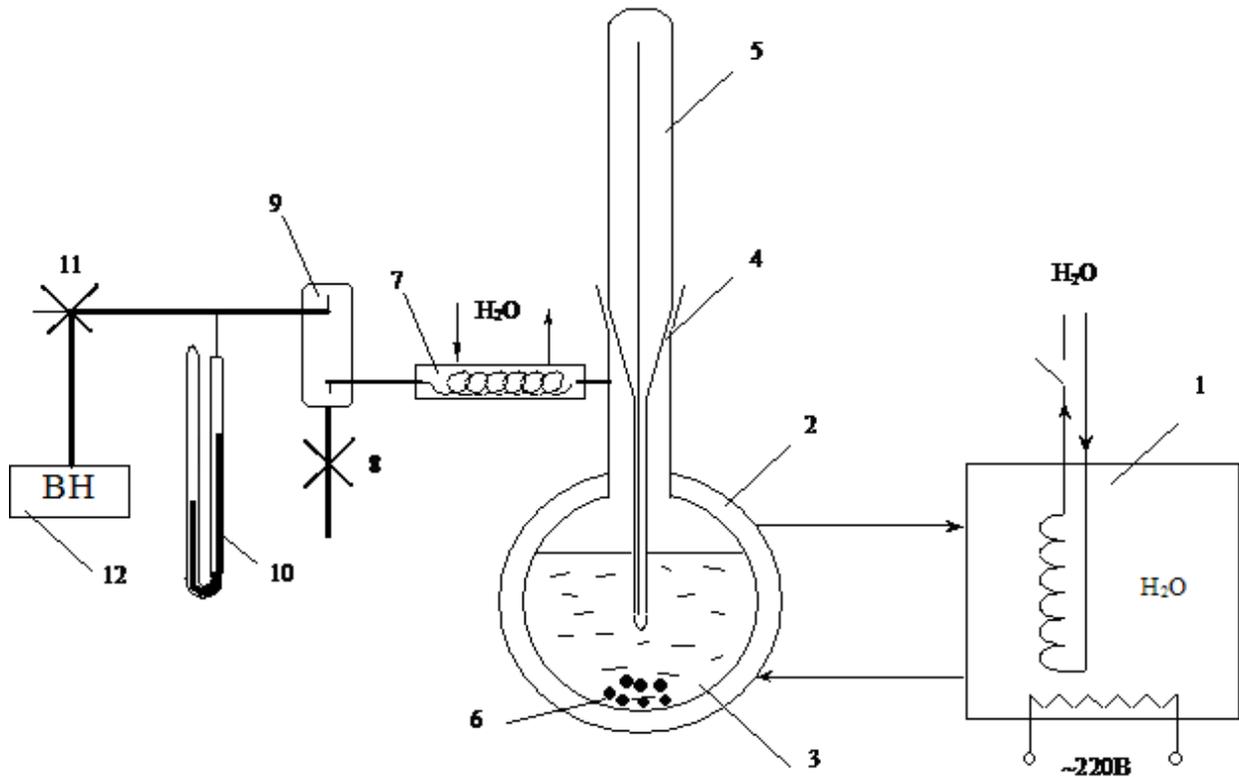


Рис. 3.2. Схема экспериментальной установки: 1 – термостат; 2 – водяная рубашка; 3 – сосуд с исследуемой жидкостью; 4 – термометр на илифе; 5 – стеклянные капилляры с запаянным концом; 6 – холодильник; 7 – вакуумный кран; 8 – отбойник; 9 – ртутный вакуумметр; 10 – трёхходовой кран; 11 – вакуумный насос

Для перехода к другой температуре, прежде всего приводят давление в установке к атмосферному. С этой целью **осторожно** приоткрывают вакуумный кран 7 и **медленно** впускают воздух (при быстром впуске воздуха в измерительную часть установки ртуть может разбить запаянное колено вакуумметра и разлиться). После этого при помощи термостата 1 повышают температуру в сосуде на 4 – 6°С и вновь проводят аналогичные измерения. Таких измерений следует выполнить 8 – 10, каждый раз повышая температуру на 4 – 6°С. Результаты записывают в табл. 3.1.

Таблица 3.1

$T, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$1/T \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	$p, \text{мм рт. ст.}$	$\ln p$
---------------------	---------------	---------------------------------	------------------------	---------

--	--	--	--	--

### Обработка результатов экспериментов

1. Строят графики зависимости давления насыщенного пара от температуры в координатах  $p - t(^{\circ}\text{C})$  и  $\ln p - 1/T$ .
2. Из графика  $\ln p - 1/T$  определяют коэффициенты  $A$  и  $B$  эмпирического уравнения (3.4).
3. Определяют нормальную температуру кипения жидкости (при 760 мм рт. ст.).
4. Из константы  $B$  вычисляют теплоту испарения жидкости:  $\Delta H_{\text{исп}} = -R \cdot B$ .
5. По уравнению (3.5) рассчитывают теплоту испарения жидкости для трех интервалов температур (по указанию преподавателя).
6. Вычисляют истинную теплоту испарения жидкости по графику  $p - t(^{\circ}\text{C})$  для температуры, указанной преподавателем.
7. Рассчитывают изменение энтропии испарения при нормальной температуре кипения по уравнению (3.6).

### Контрольные вопросы

1. Какой пар называют насыщенным?
2. Что называют температурой кипения?
3. Как зависит температура кипения от давления?
4. Какие допущения следует принять, чтобы проинтегрировать уравнение Клапейрона - Клаузиуса?
5. Как выглядит график и уравнение для расчёта (по графику) средней теплоты испарения в заданном интервале температур.
6. Как выглядит график и уравнение для расчёта (по графику) истинной теплоты испарения при заданной температуре.

### 3.3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

#### 3.3.1. Общие представления о растворах

В уравнениях состояния двухкомпонентных систем число переменных равно четырем:  $T$ ,  $p$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ . Построение диаграмм в четырехмерном пространстве невозможно, и это вынуждает прибегать к некоторым упрощениям. При выражении концентрации в мольных долях мольная доля второго компонента уже не может быть независимой величиной, она равна  $X_2 = 1 - X_1$ . В этом случае получается трехмерная объемная диаграмма. В практической повседневной работе пользуются еще более упрощенными диаграммами, а именно сечениями объемной диаграммы плоскостями, отвечающими постоянному давлению или постоянной температуре.

Наиболее важным понятием для двухкомпонентных систем являются растворы. **Растворы** – однофазные смеси двух или более веществ, которые в термодинамике принято называть **компонентами раствора**. Помимо давления и температуры свойства растворов зависят от соотношения между количествами компонентов, т.е. от **концентрации компонентов**. Для термодинамики наиболее удобно выражение концентрации в мольных долях –  $X_i$ , которые представляют отношение числа молей каждого данного компонента к сумме чисел молей всех компонентов в растворе.

Цель термодинамической теории растворов состоит в том, чтобы связать различные свойства раствора и найти способы предсказания свойств растворов исходя из свойств чистых компонентов. В общем случае это невозможно, поскольку при образовании растворов происходят различные физические и химические взаимодействия молекул компонентов. Поэтому свойства растворов в общем случае не являются простой суммой свойств компонентов. Вещество, переходя в раствор, теряет свою индивидуальность. Однако в частном случае, когда взаимодействие между одно-

именными и разноименными молекулами в растворе одинаково (все молекулы обладают одинаковыми силовыми полями), образуются так называемые **идеальные растворы**. Для них характерна аддитивность экстенсивных свойств компонентов. Общее давление пара над раствором складывается из парциальных давлений компонентов, которые определяются по **закону Рауля**:

$$p_i = p_i^0 \cdot X_i \quad (3.7)$$

Любые отклонения от закона Рауля означают образование **неидеальных растворов**, для расчета свойств которых используют метод парциальных мольных величин.

Если экстенсивное свойство раствора  $L$  зависит в общем виде от давления, температуры и состава,  $L = f(p, T, n_i)$  то частную производную этого свойства по числу молей данного компонента при постоянстве давления, температуры и чисел молей остальных компонентов называют **парциальной мольной величиной этого компонента**:

$$\bar{L}_i = \left( \frac{\partial L}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (3.8)$$

С помощью парциальных мольных величин всех компонентов можно рассчитать общее экстенсивное свойство раствора данного состава:

$$L = \sum \bar{L}_i n_i \quad (3.9)$$

Это уравнение является выражением свойства аддитивности парциальных мольных величин и аналогично простой аддитивности мольных величин в случае образования идеальных растворов. Изменения парциальных мольных величин с составом раствора связывает уравнение Гиббса-Дюгема:

$$\sum n_i \cdot d\bar{L}_i = 0 \quad (3.10)$$

и служит для определения зависимости парциальной мольной величины одного компонента, если эта зависимость известна для другого компонента.

### Химический потенциал и активность компонента в растворе

Химический потенциал компонента в растворе  $\mu_i$  представляет собой парциальную мольную энергию Гиббса. Для идеального газа химический потенциал изменяется пропорционально его давлению:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \mu_i^0(T) + RT \ln p^0 \quad (3.11)$$

Химический потенциал данного компонента в смеси идеальных газов аналогично связан с его парциальным давлением:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (3.12)$$

Рассмотрим теперь чистую жидкость, находящуюся в равновесии со своим паром. Так как химические потенциалы компонентов в равновесных фазах равны, уравнение (3.11) имеет силу и для жидкости:

$$\mu_{ж}^0 = \mu_n^0 = \mu^0(T) + RT \ln p_{нас}^0 \quad (3.13)$$

Для химического потенциала компонента в жидкой смеси, пары над которой подчиняются уравнению идеальных газов, аналогично уравнению (3.12) имеем

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (3.14)$$

Из уравнений (3.13) и (3.14) легко получить

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_i^0} \quad (3.15)$$

Для идеальных растворов при всех концентрациях выполняется закон Рауля  $p_i = p_i^0 \cdot X_i$ , ( $X_i$  – мольная доля компонента в растворе). Тогда для компонента идеального раствора химический потенциал можно выразить через мольную долю

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i \quad (3.16)$$

В реальных растворах отношение  $p_i / p_i^0$  не равно мольной доле жидкого компонента. Оно характеризует положительные или отрицательные отклонения от закона Рауля и называется **термодинамической активностью компонента  $a_i$** . Таким образом, если пар над раствором можно считать

идеальным газом, активность компонента в растворе  $a_i = p_i/p_i^0$ . Введя это обозначение, для химического потенциала получим следующее выражение:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3.17)$$

Мерой отклонения свойств данного раствора от свойств идеального раствора той же концентрации является отношение

$$a_i/X_i = \gamma_i,$$

которое носит название **коэффициента активности**. Если учесть, что:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \quad \text{— для компонента в реальном растворе}$$

$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln X_i$  — для компонента в идеальном растворе, то разность этих химических потенциалов представляет собой величину максимальной полезной работы перенесения 1 моля данного компонента из идеального раствора в реальный раствор той же концентрации:

$$-W_{\max} = \Delta G = \mu_{\text{реал}} - \mu_{\text{ид}} = RT \ln \frac{a_i}{X_i} = RT \ln \gamma_i \quad (3.18)$$

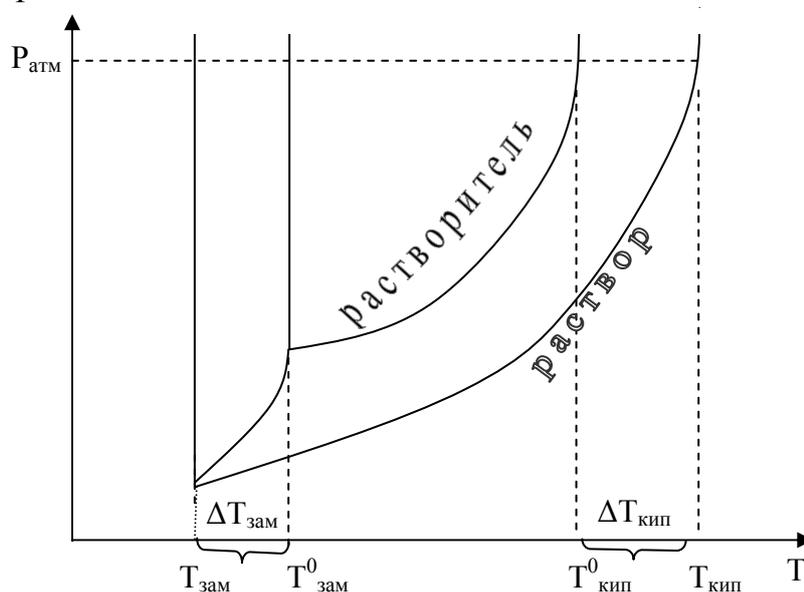
Как видно из полученного выражения, *величина работы  $W_{\max}$  зависит от коэффициента активности*.

Поскольку величина  $\Delta\mu_i$  представляет разность между химическими потенциалами компонента в растворе с данной концентрацией и в стандартном состоянии, она называется относительным химическим потенциалом.

### ***Разбавленные растворы***

Идеальные растворы подчиняются закону Рауля при всех концентрациях. Однако в *разбавленных* растворах закон Рауля также выполняется, поскольку при малых концентрациях расстояния между частицами растворенного вещества велики, а силы взаимодействия между ними стремятся к нулю. Очевидно, что в этом случае природа растворенного вещества не имеет значения. Свойства раствора, которые не зависят от природы раство-

ренного вещества, а определяются числом частиц растворенного вещества, называются *коллигативными свойствами*. К ним относятся понижение давления пара над растворами (закон Рауля), повышение температуры кипения раствора, понижение температуры замерзания раствора и осмотическое давление раствора. На рис. 3.3 показана взаимосвязь коллигативных свойств разбавленных растворов нелетучих веществ: понижение давления пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания.



**Рис. 3.3.** Зависимость давления пара над растворителем и раствором от температуры.

Температура кипения разбавленного раствора, содержащего нелетучее вещество, выше температуры начала кипения растворителя, причем повышение температуры кипения пропорционально концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot m \quad (3.19)$$

где  $m$  — моляльная концентрация растворенного вещества,  $E$  — эбуллиоскопическая постоянная (моляльное повышение температуры кипения раствора). Значение  $E$  определяется свойствами растворителя по формуле

$$E = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{1000 \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{M}}, \quad (3.20)$$

где  $T_{кип}$  – температура кипения растворителя,  $\Delta H_{исп}$  – теплота испарения растворителя. Следует помнить, что приведенные уравнения (3.19) и (3.20) справедливы лишь для разбавленных растворов, массовая концентрация которых не превышает  $\sim 0,01\%$ .

Повышение температуры кипения позволяет рассчитать моляльность раствора и отсюда молярную массу растворенного вещества по уравнению

$$M_2 = \frac{1000 \cdot E \cdot g_2}{\Delta T_{кип} \cdot g_1}, \quad (3.21)$$

где  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества,  $g_1$ ,  $g_2$  – массы растворителя (1) и растворенного вещества (2).

Температура, при которой из жидкого раствора *в условиях равновесия* начинают появляться кристаллы твердой фазы, называется **температурой начала кристаллизации (замерзания раствора)**. Если растворенное вещество и растворитель не образуют твердого раствора, то из разбавленного раствора выделяются кристаллы растворителя, причем температура кристаллизации из раствора ниже температуры кристаллизации чистого растворителя. Понижение температуры кристаллизации пропорционально концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{зам.} = K \cdot m, \quad (3.22)$$

где  $m$  – моляльная концентрация растворенного вещества,  $K$  – криоскопическая постоянная (моляльное понижение температуры замерзания раствора). Значение криоскопической постоянной зависит от свойств растворителя и определяется по уравнению:

$$K = \frac{RT_{зам}^2}{1000 \frac{\Delta H_{плав.}}{M_1}}, \quad (3.23)$$

где  $T_{зам.}$  – температура замерзания растворителя,  $\Delta H_{плав.}$  – теплота плавления растворителя,  $M_1$  – молярная масса растворителя. Понижение темпера-

туры замерзания позволяет рассчитать молярность раствора и затем молярную массу растворенного вещества по уравнению:

$$M_2 = \frac{1000 \cdot K \cdot g_2}{\Delta T_{зам} \cdot g_1}, \quad (3.24)$$

где  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества,  $g_1, g_2$  – массы растворителя (1) и растворённого вещества (2).

В разбавленном растворе неэлектролита число частиц совпадает с числом молекул, в то время как в растворе электролита число частиц увеличивается в результате диссоциации. Поэтому для растворов электролитов в уравнения для расчета коллигативных свойств вводится соответствующая поправка, так называемый **изотонический коэффициент** Вант-Гоффа -  $i$ .

$$i = 1 + \alpha(v - 1), \quad (3.25)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации, а  $v$  – число ионов, образующихся из одной молекулы электролита.

### **Лабораторная работа 3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**Цель работы:** криоскопическим методом определить молярную массу растворенного вещества.

#### **Методика проведения опытов**

Криостатом называют прибор, предназначенный для проведения экспериментов при пониженных температурах. В настоящей работе применяется криостат с термоэлектрическим микрохолодильником, общий вид которого представлен на рис. 4.4. Термоэлектрическое охлаждение основано на эффекте Пельтье: при прохождении электрического тока через контакт двух разнородных проводников в месте контакта в зависимости от направления тока выделяется или поглощается тепло. Таким образом, тер-

моэлемент представляет собой простейшую холодильную установку, перекачивающую тепло с более низкого температурного уровня (холодный спай) на более высокий уровень (горячий спай). Для отвода тепла с горячих спаев термоэлементов служит теплообменник 2, охлаждаемый проточной водой. Для подачи и слива воды в теплообменник введены два штуцера. Питание микрохолодильника осуществляется от специального выпрямителя ВСП-33 (рис.4, поз.1), ток нагрузки которого регулируется позиционным переключателем 4 и контролируется амперметром 5.

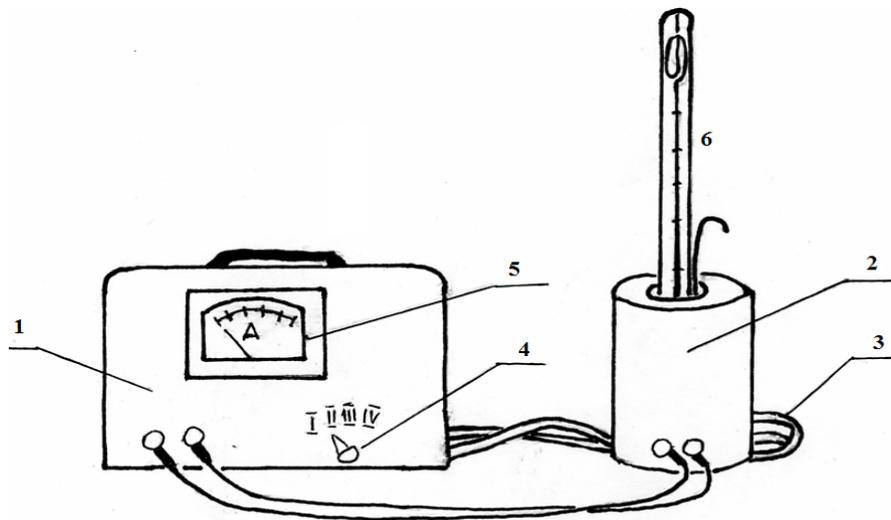


Рис.4.4. Общий вид криостата: 1 – выпрямитель, 2 – микрохолодильник, 3 – шланги с охлаждающей водой, 4 – переключатель тока, 5 – амперметр, 6 – термометр Бекмана.

Перед включением выпрямителя в сеть необходимо проверить исправность шлангов и пустить в теплообменник проточную воду. При максимальном токе 30А микрохолодильник обеспечивает через 1 ч работы перепад температур между дном рабочего стакана и охлаждающей водой не менее 50<sup>0</sup>С.

**Термометр Бекмана** – 6 применяется для измерения разности температур с высокой точностью (цена деления шкалы равна 0,02<sup>0</sup>). Чтобы достичь такой точности, интервал измерений шкалы термометра Бекмана составляет всего 5<sup>0</sup>. С помощью дополнительного верхнего резервуара со

ртутью, отбирая или добавляя ртуть в рабочий нижний резервуар, можно «привязать» 5-градусный участок термометра Бекмана к любому интервалу абсолютной шкалы. Эта операция называется *настройкой термометра Бекмана*.

Чтобы настроить термометр, необходимо привести в соприкосновение ртуть верхнего и нижнего резервуаров. Для этого, подогревая рукой (а если этого недостаточно, то, опустив в теплую воду), вызывают расширение ртути в нижнем резервуаре с тем, чтобы заполнить ею весь капилляр доверху. Затем, быстро перевернув термометр головкой вниз и слегка постукивая по головке, добиваются того, чтобы ртуть в верхнем резервуаре подошла вплотную к верхушке капилляра, наполненного ртутью из нижнего резервуара, и слилась с ней. После этого термометр осторожно возвращают в прежнее вертикальное положение. Нижний резервуар с ртутью тотчас погружают в заранее подготовленный стакан с водой, температура которого должна равняться температуре замерзания чистого растворителя. Металлическую головку термометра зажимают в штативе. Термометр не должен касаться стенок стакана и опираться на дно. Размешивая воду палочкой и добавляя в нее небольшие кусочки льда, в течении 3 – 5 мин поддерживают её температуру постоянной. При этом ртуть нижнего резервуара, охлаждаясь, сжимается и, будучи слита с ртутью верхнего резервуара, перетягивает недостающее количество ртути из верхнего резервуара в нижний. Через 5 мин, освободив из штатива головку термометра и плотно зажав основной стержень термометра посередине левой рукой, быстро вынимают его из воды и, энергично стукнув руку с зажатым термометром о другую, вызывают отрыв верхней ртути от капилляра. Слегка подогрев рукой нижний резервуар со ртутью, вызывают расширение ртути, что тотчас замечают по небольшой капельке ртути, которая появится у конца капилляра в верхнем резервуаре. Эту капельку следует стряхнуть в верхний ре-

зервуар. Необходимо проверить – достаточно ли этого количества сброшенной ртути – повторным погружением термометра в стакан с водой. Если температура, соответствующая температуре замерзания растворителя, попадает на шкалу выше желаемого деления (наиболее удобным для опыта является положение ртути между вторым и четвертым делениями шкалы), то стряхивание капельки ртути следует повторить и еще раз проверить показание термометра, опустив его в тот же стакан с водой. С настроенным термометром Бекмана следует обращаться особенно осторожно: его нельзя класть на стол или оставлять длительное время при комнатной температуре. В нерабочие промежутки времени термометр должен быть укреплен вертикально за головку в штативе, а его нижний резервуар со ртутью – опущен непосредственно в жидкость, погруженную в охлаждающую смесь.

#### **Последовательность выполнения работы**

1. Наливают в пробирку 40 см<sup>3</sup> исследуемого растворителя и помещают её в рабочий стакан микрохолодильника ТЛМ.
2. Пускают проточную воду в теплообменник микрохолодильника.
3. Включают выпрямитель ВСП-33 в сеть на 220 В.
4. Устанавливают переключатель трансформатора в положение 1.
5. Для постепенного усиления охлаждения через 20 мин устанавливают переключатель в положение 2, а ещё через 20 мин – в положение 3.
6. После замерзания растворителя переводят переключатель в положение 1 трансформатора, при котором следует выполнять работу.
7. Настраивают термометр Бекмана в отдельной охлаждающей смеси со льдом, как это описано выше. Настраивать термометр нужно так, чтобы положение столбика ртути было между значениями 2 и 4 шкалы.

8. Быстро ополаскивают термометр чистым растворителем, вытирают его и переносят в рабочую пробирку с охлажденным исследуемым растворителем.
8. Определяют температуру замерзания чистого растворителя. Для этого устанавливают пробирку с чистым растворителем и погруженным в него термометром в рабочий стакан холодильника.
9. Определяют температуру замерзания раствора. Для этого в пробирку с чистым растворителем помещают навеску исследуемого вещества, размешивают до полного растворения и повторяют измерения температуры замерзания.
10. Полученные результаты заносят в табл. 3.2.

Таблица 3.2.

Исследуемая система	Температура кристаллизации	$\Delta T_{\text{зам}}^{\circ}$	Молярная масса	
			определенная	истинная
Чистый растворитель				
Раствор				

### Контрольные вопросы

1. Напишите выражение закона Рауля и проиллюстрируйте его на графике давление пара – температура.
2. С помощью графика объясните следствия из закона Рауля.
3. Что называют коллигативными свойствами разбавленных растворов?
4. Укажите связь между понижением температуры замерзания и концентрацией раствора. Чем определяется коэффициент пропорциональности.

### Лабораторная работа 3.3. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ

**Цель работы:** Одним из рассмотренных ниже методов вычислить парциальные мольные величины компонентов раствора (по заданию преподавателя).

**Методика выполнения работы.** Известны два основных метода определения парциальных мольных величин. Первый метод, иногда называемый **методом касательной**, заключается в построении касательной к графику зависимости общего экстенсивного свойства раствора от количества одного из компонентов при постоянстве температуры, давления и количества другого компонента (рис. 5.5). Парциальной мольной величине свойства компонента соответствует тангенс угла наклона касательной, вычисленный по отношению длин катетов треугольника в единицах размерности осей координат.

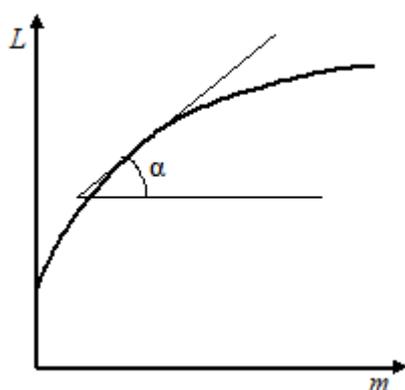
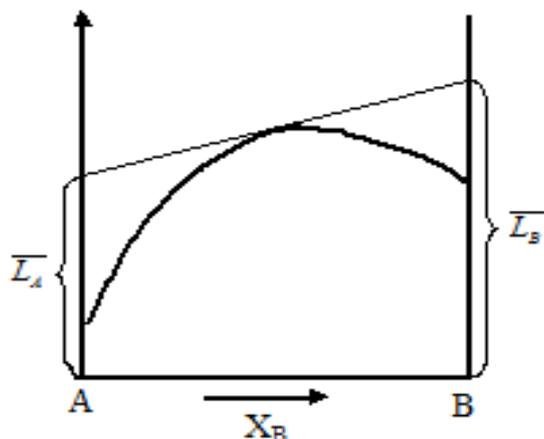


Рис. 3.5. К определению парциального мольного свойства  $\bar{L}_i$  компонента методом касательной

Рис. 3.6. К определению парциальных мольных величин компонентов  $\bar{L}_A$  и  $\bar{L}_B$  бинарного раствора методом пересечений



Второй метод определения парциальных мольных величин называется **методом пересечений** (или **методом отрезков**). Он используется для бинарных растворов. Существо метода заключается в построении графика зависимости экстенсивного свойства раствора, отнесенного к 1 молью раствора, от мольной доли и в проведении касательной к кривой при заданной концентрации до пересечения с вертикальными осями координат при  $X = 0$  и  $X = 1$ . Отрезки, отсекаемые касательной на этих

осях, соответствуют парциальным мольным свойствам компонентов (рис. 3.6).

### Последовательность выполнения работы

#### Задание 1. Вариант А. Расчет парциальных мольных объемов компонентов раствора методом касательной

1. Выписывают из справочника [2] (табл. 11,12; с. 18,19) данные о плотности растворов в зависимости от массовой концентрации ( $w, \%$ ).
2. Пересчитывают концентрацию (масс. %) в моляльную –  $m$  (моль/1000 г растворителя).
3. Вычисляют объем раствора ( $V, \text{см}^3$ ), содержащий  $m$  молей компонента 2 в 1 кг компонента 1 (воды).
4. Строят график зависимости  $V - m$ .
5. Проводят на графике касательные в точках, указанных преподавателем, и рассчитывают парциальные мольные объемы компонента 2.
6. Вычисляют парциальные мольные объемы компонента 1 в отмеченных точках.
7. Строят графики зависимости парциальных мольных объемов обоих компонентов от состава раствора.
8. Исходные данные и результаты расчетов заносят в табл. 3.3:

Таблица 3.3.

Масс. %	$m$ , моль/1000 г	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Объем, $V$ , см <sup>3</sup> /кг	Парциальный мольный объем компонента 2, см <sup>3</sup> /моль	Парциальный мольный объем компонента 1, см <sup>3</sup> /моль

#### Вариант Б. Расчет парциальных мольных энтальпий растворения компонентов раствора методом касательной

1. Выписывают из справочника [2] (табл. 32; с. 48) данные об интегральной теплоте растворения  $\Delta H_m$  кислот и оснований в воде в зависимости от концентрации.
2. Строят график зависимости  $\Delta H_m$  от концентрации  $m$  компонента 2 (так, как это сделано на рис. 3.5).
3. Далее выполняют п.п. 5 – 7 варианта А для расчета парциальных мольных энтальпий растворения обоих компонентов раствора.
4. Исходные данные и полученные результаты заносят в табл. 3.4.

Таблица 3.4.

Концентрация	$\Delta H_m$ Дж/моль	Парциальный мольный объём компонента 2, см <sup>3</sup> /моль	Парциальный мольный объём компонента 1, см <sup>3</sup> /моль

### **Задание 2. Вариант А. Расчёт парциальных мольных объёмов компонентов раствора методом пересечений**

1. Выписывают из справочника [2] (табл.13; с.19) данные о плотности растворов в зависимости от массовой концентрации ( $w, \%$ ).
2. Пересчитывают массовую концентрацию в мольные доли  $X_1$  и  $X_2$  для обоих компонентов.
3. Вычисляют объём раствора ( $V, \text{см}^3$ ) для каждого состава раствора.
4. Строят график зависимости объёма раствора ( $V, \text{см}^3$ ) от концентрации  $X_2$  компонента 2 (так, как это сделано на рис. 3.6). Проводят касательные в точках, указанных преподавателем, и рассчитывают парциальные мольные объёмы компонентов 1 и 2 по величинам отрезков, отсекаемых касательными на осях координат.
5. Строят графики зависимости парциальных мольных объёмов обоих компонентов от состава раствора.

6. Исходные данные и результаты расчетов заносят в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Масс. %	$m$ , моль/ $1000 \text{ г}$	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Объём, $V$ , см <sup>3</sup> /кг	Парциальный мольный объём компонента 2, см <sup>3</sup> /моль	Парциальный мольный объём компонента 1, см <sup>3</sup> /моль

### Вариант Б. Расчёт парциальных мольных энтальпий растворения компонентов раствора методом пересечений

1. Выписывают из справочника [2] (табл. 36; с.51) данные о теплоте смешения  $\Delta H_m$  жидкостей в зависимости от концентрации раствора.

2. Строят график зависимости  $\Delta H_m$ , отнесённой к 1 молю раствора, от мольной доли компонента 2 (так, как это сделано на рис. 3.5).

3. Выполняют п.п. 5 – 7 варианта А для расчета парциальных мольных энтальпий растворения обоих компонентов раствора.

4. Исходные данные и результаты вычислений заносят в табл. 3.6.

Таблица 3.6.

Концентрация	$\Delta H_m$ , Дж/моль	Парциальный мольный объём компонента 2, см <sup>3</sup> /моль	Парциальный мольный объём компонента 1, см <sup>3</sup> /моль

### Задание 3. Расчет химических потенциалов компонентов и энергии Гиббса образования раствора

1. Выписывают из справочника [2] (табл. 20; с. 26) данные о парциальных давлениях компонентов раствора в зависимости от концентрации.

2. Рассчитывают активности  $a_i$  компонентов по отношению давлений

$\frac{p_i}{p_i^0}$  и коэффициенты активности  $\gamma_i$  компонентов при всех концентрациях.

3. Рассчитывают относительные химические потенциалы компонентов в данном и идеальном растворах:

$$\Delta\mu_{i,реал.} = RT \cdot \ln a_i; \quad \Delta\mu_{i,идеал.} = RT \cdot \ln X_i.$$

4. Рассчитывают энергию Гиббса образования 1 моля раствора:

$$G^M = X_1 \Delta\mu_1 + X_2 \Delta\mu_2$$

5. Строят графики в координатах  $G^M_{реал} - X_2$  и  $G^M_{идеал} - X_2$  на одном листе миллиметровки, а графики  $\gamma_1 - X_2$  и  $\gamma_2 - X_2$  – на другом.

6. Исходные данные и результаты вычислений заносят в табл. 3.7.

7. По результатам проведенных расчетов делают вывод о характере и причинах отклонений данного раствора от закона Рауля.

Таблица 3.7

Концентрация	$p_i$	$a_i$	$\gamma_i$	$\Delta\mu_i$	$G^M$

### Контрольные вопросы

1. Что называют парциальной мольной величиной?
2. В чем заключается метод касательной для определения парциальной мольной величины?
3. В чем заключается метод пересечений для определения парциальной мольной величины?
4. В чем смысл уравнения Гиббса-Дюгема?
5. Напишите выражения для химического потенциала компонента в идеальном и реальном растворах.
6. Что называют активностью компонента в растворе?

### 3.3.2. Равновесие жидкость-пар в двухкомпонентных жидких системах

При смешении двух жидкостей могут наблюдаться всевозможные степени взаимной растворимости: от практически полной нерастворимости друг в друге (ртуть – вода) до смешения в любых соотношениях с образованием однофазной системы – раствора (этанол – вода).

*Раствор называют идеальным (совершенным), если он подчиняется закону Рауля при всех концентрациях.* Из закона Рауля следует, что парциальные давления паров компонентов ( $A$  и  $B$ ) над раствором являются линейной функцией мольной доли (3.7). Растворы подчиняются закону Рауля, если силы взаимодействия между разноименными частицами  $f_{A-B}$ , равны силам взаимодействия между одноименными частицами  $f_{A-A}$  и  $f_{B-B}$ . При этом смешение компонентов не сопровождается ни поглощением, ни выделением теплоты ( $\Delta H_{см} = 0$ ), ни изменением объёма ( $\Delta V_{см} = 0$ ).

По отклонению свойств раствора от свойств идеальных растворов можно судить о силах взаимодействия между молекулами его компонентов. Если силы взаимодействия между разноименными частицами меньше сил взаимодействия между одноименными частицами  $f_{A-B} < f_{A-A}$  и  $f_{B-B}$ , то при смешении таких компонентов происходит поглощение теплоты,  $\Delta H_{см} > 0$ , и увеличение объёма,  $\Delta V_{см} > 0$ . Это уменьшает теплоту парообразования и, следовательно, повышает давление пара по сравнению с рассчитанным по закону Рауля. При образовании таких растворов наблюдаются *положительные отклонения от закона Рауля* (см. рис. 3.7а).

Если силы взаимодействия между разноименными частицами больше сил взаимодействия между одноименными частицами,  $f_{A-B} > f_{A-A}$  и  $f_{B-B}$ , то при смешении таких компонентов происходит выделение теплоты,  $\Delta H_{см} < 0$ , и уменьшение объёма,  $\Delta V_{см} < 0$ . Это повышает теплоту парообразования и, следовательно, уменьшает давление пара по сравнению с рассчитанным по закону Рауля. При образовании таких растворов наблюдаются *отрицательные отклонения от закона Рауля* (см. рис. 3.7в).

Из практики известно, что состав пара по сравнению с составом жидкости обогащен легколетучим компонентом. Это положение постулируется **первым законом Коновалова**: *пар по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает общее давление пара, т.е. понижает температуру кипения смеси.*

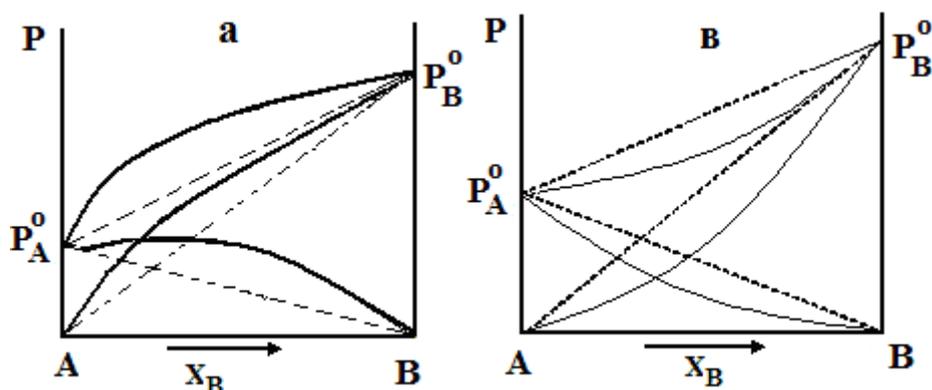


Рис.3.7. Положительные (а) и отрицательные отклонения (в) от закона Рауля.

Первый закон Коновалова имеет большое практическое значение для разделения жидких смесей кипячением, поскольку при перегонке пар постепенно обогащается более летучим компонентом.

Если отклонения от закона Рауля очень велики, зависимость общего давления от состава раствора может иметь *максимум* (в случае *положительных* отклонений) или *минимум* (в случае *отрицательных* отклонений). Свойства смесей с экстремумом таких зависимостей описываются **вторым законом Коновалова**, согласно которому *в точках экстремума давления пара (или температуры кипения) составы пара и жидкости совпадают*. Смесей, составы которых соответствуют точкам экстремума, кипят как однокомпонентные системы. Такие смеси Коновалов назвал **азеотропными**, что в переводе означает *нераздельнокипящие*.

Вместо диаграмм давление пара – состав при постоянной температуре (см. рис. 3.8а) удобнее использовать диаграммы температура кипения – состав при постоянном давлении (см. рис. 3.8в). Такие диаграммы часто называют **диаграммами кипения**.

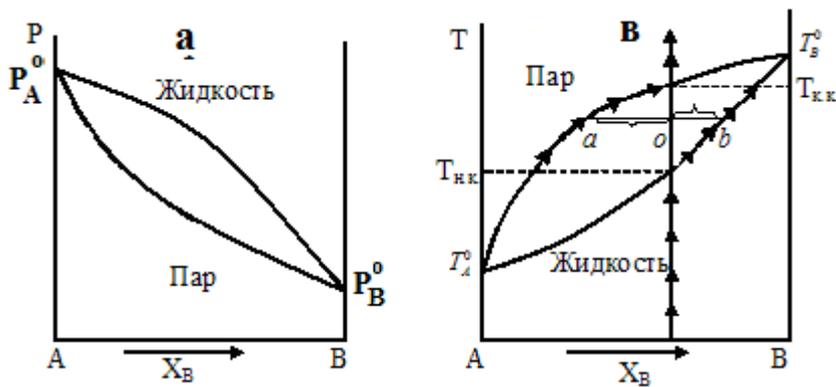


Рис. 3.8. Диаграммы равновесия жидкость – пар в координатах давление (а) – состав пара (жидкости) и температура (в) – состав пара (жидкости).

Так как компонент А с более высоким значением давления пара  $p_A^0$  кипит при более низкой температуре  $T_A^0$ , то диаграмма  $T_{кин} - X$  имеет зеркально-подобный вид по отношению к диаграмме  $P - X$  (имеется только качественное подобие).

Нижняя линия на рис. 3.8(в) носит название **кривой жидкости** (или **кривой кипения**). Она представляет собой зависимость температуры начала кипения (конца конденсации) от состава смеси. Это означает, что поле диаграммы ниже кривой жидкости соответствует равновесному состоянию жидкой фазы.

Верхняя линия на рис. 3.8(в) носит название **кривой пара** (или **кривой конденсации**). Она представляет собой зависимость температуры конца кипения (начала конденсации) от состава смеси. Это означает, что поле диаграммы выше кривой пара соответствует равновесному состоянию паровой фазы.

Между кривыми жидкости и пара находится **гетерогенная** область, которая отвечает равновесию двух фаз: жидкости и пара. Любая точка, называемая **фигуративной**, (например, точка  $o$ ), в этой области описывает лишь общий (брутто) состав смеси. Для нахождения составов равновесных фаз через эту точку необходимо провести **конноду** – линию, соединяющую точки составов равновесных фаз. На данной диаграмме коннодой будет служить изотерма. Пересечение конноды с кривой жидкости (точка  $b$ )

определяет состав жидкой фазы, а пересечение с кривой пара (точка *a*) – состав паровой фазы.

При расчетах фазовых равновесий необходимо определять количество компонентов в каждой из равновесных фаз при заданном общем составе. Для этого используется **правило рычага**: *отношение равновесных количеств пара и жидкости обратно пропорционально отношению отрезков, на которые фигуративная точка системы делит конноду*. Для диаграммы на рис. 3.8(в) правило рычага записывается так:

$$\frac{n_{\text{пара}}}{n_{\text{жидкости}}} = \frac{\overline{ob}}{\overline{oa}}$$

Процесс нагревания двухкомпонентной жидкой смеси иллюстрирован стрелками на рис. 3.8(в). При нагревании исходной смеси  $X_0$  до температуры начала кипения  $T_{н.к.}$  первые порции пара имеют состав  $X_{\text{пар}}^1$ . Согласно первому закону Коновалова его состав обогащен более летучим компонентом *A*. Соответственно жидкость будет обогащаться более высококипящим компонентом *B*. При дальнейшем нагревании с повышением температуры состав пара будет изменяться по кривой пара, а состав жидкости – по кривой жидкости. Когда вся жидкая смесь испарится, состав пара будет равен составу исходной смеси. Состав последних капель жидкости отвечает точке  $X_{\text{жидк.}}^1$ .

### **Лабораторная работа 3.4. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ КИПЕНИЯ ДЛЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ**

**Цель работы:** построить диаграмму кипения бинарной системы.

**Методика выполнения работы.** Для определения температур кипения жидкостей служит прибор – **эбуллиоскоп**, который изображен на рис. 3.9.

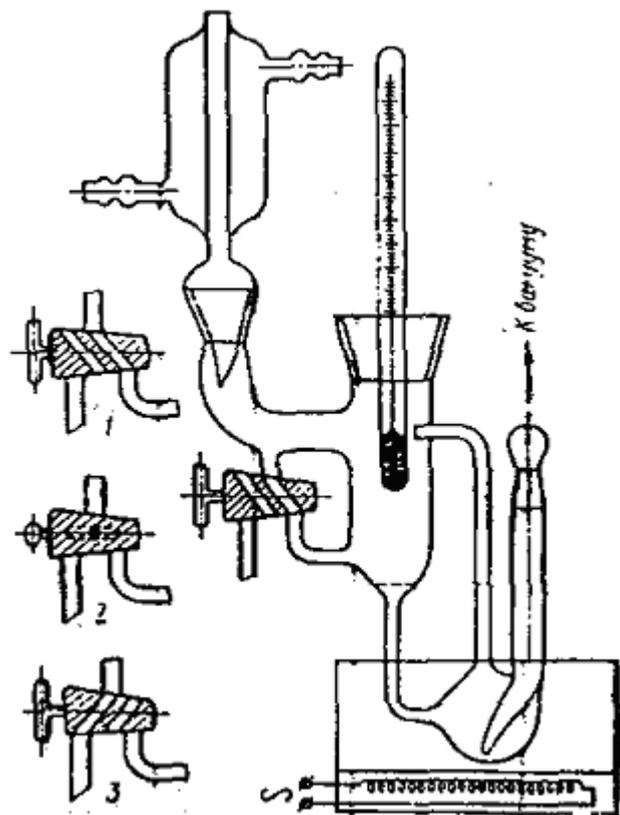


Рис. 3.9. Эбуллиоскоп Свентославского для изучения равновесия жидкость–пар в двойных системах

Исследуемый раствор заливают через воронку, вставленную в обратный холодильник, на  $2/3$  объема сосуда для кипячения. Подают воду в обратный холодильник и медленно нагревают сосуд с раствором. Когда раствор закипит, следует внимательно следить за показаниями термометра. Если

образующийся пар конденсируется в обратном холодильнике, а конденсат при положении крана – 1 возвращается в колбу для кипячения, то *состав кипящей жидкости остается постоянным. В этом случае температура кипения тоже остается постоянной.* Следует выдержать систему при нагревании 2 – 3 мин, чтобы удостовериться в постоянстве температуры кипения (*состоянии равновесия системы кипящая жидкость - пар*).

Далее переводят двухходовой кран в положение 2 и собирают в углублении над краном 3 – 5 капель конденсата. После чего переводят кран в положение – 3 и отбирают пробу конденсата в колбу с притертой пробкой. Анализ состава конденсата проводят по калибровочному графику показатель преломления – состав смеси.

После отбора пробы кран возвращают в положение 1 и продолжают кипятить раствор для определения температуры кипения *после* отбора пробы. Последняя не должна отличаться от температуры кипения до отбора пробы более чем на  $1^{\circ}$ .

### Порядок выполнения работы

1. В восьми конических колбах с притертыми пробками готовят бинарные растворы по 10 см<sup>3</sup> каждый с различными объемными содержаниями компонентов (*по указанию преподавателя*).
2. На рефрактометре измеряют показатели преломления приготовленных растворов и чистых жидкостей, далее строят калибровочную кривую (зависимость показателя преломления от состава). *Порядок работы на рефрактометре описан в приложении 1 на с.*
3. Заливают в эбуллиоскоп первую приготовленную смесь, доводят до кипения и определяют её температуру кипения.
4. Затем отбирают для анализа небольшое количество конденсата так, как это было описано выше. Пробирку с конденсатом *немедленно* закрывают пробкой (чтобы состав не изменился) и охлаждают до комнатной температуры в холодной воде.
5. С помощью рефрактометра определяют показатель преломления конденсата. С помощью калибровочного графика определяют его состав. Аналогичные измерения проводят со всеми приготовленными растворами.
6. Результаты всех измерений записывают в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Температура кипения, °С			Показатель преломления		Состав, об. %	
До отбора пробы	После отбора пробы	Средняя	Жидкость	Конденсат	Жидкость	Конденсат

7. По результатам экспериментов на одном листе миллиметровой бумаги строят один под другим 3 графика, сохраняя одинаковый масштаб по оси абсцисс (состава):

- калибровочный график (показатель преломления – состав)

- диаграмму кипения – кривая жидкости ( $T_{\text{кип. до отбора пробы}}$  – состав) и кривая пара ( $T_{\text{кип. средняя}}$  – состав) Для построения кривой пара отмечают *средние* значения температуры кипения (между значениями до и после отбора пробы).
- диаграмму состав пара – состав жидкости.

### Лабораторная работа 3.5. РАСЧЁТ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ КИПЕНИЯ ДЛЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ В ПРЕДПОЛОЖЕНИИ ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

**Цель работы:** Используя справочные данные, построить диаграмму кипения бинарной смеси в предположении идеальных растворов.

#### Методика выполнения работы

**Температурой кипения** называют температуру, при которой давление насыщенного пара равно внешнему давлению. При нормальной температуре кипения (при 760 мм рт. ст.) для кипящей смеси жидкостей  $A$  и  $B$  справедливо равенство:

$$p_A + p_B = 760$$

а с учетом закона Рауля (3.1):

$$p_A^0 \cdot X_A + p_B^0 \cdot X_B = 760$$

Для расчета давлений пара над чистыми жидкостями при разных температурах ( $p_A^0$  и  $p_B^0$ ) можно использовать уравнение Клапейрона - Клаузиуса (3.5) в форме:

$$p_A^0 = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_A}{RT}\right) \quad \text{и} \quad p_B^0 = B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_B}{RT}\right)$$

Параметры  $A$ ,  $B$ ,  $\Delta H_A$  и  $\Delta H_B$  в уравнениях находят, решая систему уравнений для двух пар значений  $p_1, T_1$  и  $p_2, T_2$ , взятых из справочника [2] (табл. 24, с. 30):

$$\begin{cases} p_{1(A,B)} = A(\text{или } B) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{A(B)}}{RT_1}\right) \\ p_{2(A,B)} = A(\text{или } B) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{A(B)}}{RT_2}\right) \end{cases} \quad (3.26)$$

для веществ  $A$  и  $B$  соответственно.

Окончательное уравнение для расчета зависимости температуры начала кипения (т.е. *кривой жидкости*) от состава смеси имеет вид:

$$A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_A}{RT}\right) \cdot (1 - X_B) + B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_B}{RT}\right) \cdot X_B = 760 \quad (3.27)$$

Для расчёта кривой пара помимо закона Рауля  $p_i = p_i^0 \cdot X_i^{\text{жидк.}}$

следует использовать закон Дальтона:

$$p_i = p_{\text{общ}} \cdot X_i^{\text{пар}}.$$

Отсюда  $X_i^{\text{пар}} = p_i^0 \cdot X_i^{\text{жидк.}} / p_{\text{общ.}} = p_i^0 \cdot X_i^{\text{жидк.}} / 760$

или для компонента  $B$ :  $X_B^{\text{пар}} = B \cdot \exp(-\Delta H_B / RT) \cdot X_B^{\text{жидк.}} / 760 \quad (3.28)$

### Порядок выполнения работы

Для расчетов следует выбрать смеси, близкие по свойствам к идеальным: бензол - толуол, толуол - этилбензол, хлорбензол - бромбензол, гексан- гептан, трихлорметан - тетрахлорметан.

1. Выписывают из справочника [2] (*табл. 24, с. 30*) значения температур кипения чистых жидкостей при 400 и 760 ммрт.ст. и решают систему уравнений (3.26) относительно параметров  $A$ ,  $B$ ,  $\Delta H_A$  и  $\Delta H_B$ .

2. Подставляют численные значения параметров в уравнение (3.27) и решают его относительно  $X_B^{\text{жидк.}}$ . Для удобства построения графика интервал температур  $\Delta T = T_A^0 - T_B^0$  следует разбить на 5 – 6 равных интервалов и для каждой температуры вычислить соответствующее ей значение  $X_B^{\text{жидк.}}$ .

3. Подставляют численные значения параметров в уравнение кривой пара (3.28) и соответствующие пары значений  $T$  и  $X_B^{\text{жидк.}}$ , вычисляют соответствующие им значения  $X_B^{\text{пар.}}$ . Результаты расчетов заносят в табл. 3.9.

Таблица 3.9

$T, K$				
$t, ^\circ C$				

$X_B^{жидк.}$				
$X_B^{пар.}$				

4. По результатам расчетов строят на миллиметровке диаграмму кипения.

### Контрольные вопросы

1. Какой раствор называют идеальным?
2. Укажите признаки образования идеальных растворов.
3. В чем причина отрицательных отклонений от закона Рауля?
4. Сформулируйте и проиллюстрируйте на графике первый закон Коновалова.
5. Сформулируйте и проиллюстрируйте на графике второй закон Коновалова. Что называют азеотропной смесью?
6. Поясните процесс перегонки на диаграмме температура кипения - состав раствора.

### 3.3.3. Равновесие жидкость - твердая фаза в двухкомпонентных системах

При нагревании смеси двух твердых веществ до высокой температуры образуется однородная смесь – раствор. Если такой раствор (или расплав) охлаждать, то при некоторой температуре он начинает кристаллизоваться, поскольку растворимость твердых веществ с понижением температуры уменьшается.

Известно 230 видов кристаллических решеток, в которых кристаллизуются все твердые вещества. Если два твердых вещества имеют одинаковые химический тип строения, кристаллическую решетку и близкий размер частиц, то они образуют твердые растворы с неограниченной растворимостью в твердом состоянии. Такие вещества называют **изоморфными**. При охлаждении смесей изоморфных компонентов кристаллизуются твердые растворы.

Если описанные выше условия не выполняются, вещества называют **неизоморфными**. При охлаждении смесей неизоморфных компонентов вначале кристаллизуется тот компонент, относительно которого раствор становится насыщенным. По достижении температуры, при которой жидкий раствор становится насыщенным относительно второго компонента, происходит одновременная кристаллизация обоих веществ. Раствор, насыщенный обоими компонентами и имеющий наименьшую температуру кристаллизации, называют **эвтектическим**.

Каждая фаза двухкомпонентной системы может быть охарактеризована тремя переменными: температурой  $T$ , давлением  $p$  и мольной долей  $X_i$  одного из компонентов. Для графического изображения функции  $f(T, p, X)$  необходима система координат в пространстве трех измерений. Откладывая по трем взаимно перпендикулярным осям экспериментальные значения температур, давлений и концентраций, можно построить полную диаграмму состояния данной системы. Однако построение полных диаграмм состояния сопряжено с большими экспериментальными трудностями и пока осуществимо лишь для немногих систем. Если система конденсирована, то небольшие изменения давления мало отражаются на равновесии. Поэтому при исследовании конденсированных систем при атмосферном давлении можно без ощутимой погрешности принять давление постоянным. Если рассматривать свойства системы при  $p = \text{const}$  и выбрать это давление большим, чем давление насыщенных паров смесей любого состава, то в системе не будет газообразной фазы. Число переменных уменьшится до двух. Графически зависимость между ними может быть выполнена на плоскости в координатах  $T - X$ . Построенную диаграмму называют диаграммой состояния (**диаграммой плавкости**).

Диаграммы состояния изображают равновесия между всеми жидкими и твердыми фазами, образуемыми компонентами системы при различ-

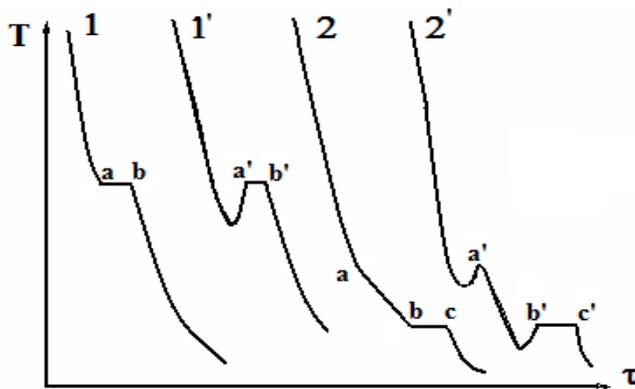
ных концентрациях и температурах и постоянном давлении. При построении этих диаграмм системы изучаются во всем интервале концентраций, т.е. от чистого вещества **A** до чистого вещества **B**. Интервал температур, в котором проводится исследование, выбирается так, чтобы на диаграмме отражалось как равновесие жидких фаз с другими жидкими и твердыми фазами, так и превращения, протекающие в системе ниже температуры ее полного затвердевания.

Для построения диаграмм плавкости обычно используют **метод термического анализа** (или дифференциально-термического анализа), суть которого заключается в определении температур при равновесии между жидкими и твердыми фазами. Метод не требует ни механического разделения фаз, ни их химического анализа. Для осуществления термического анализа необходима техническая возможность регистрации изменения температуры от времени при постепенном охлаждении исследуемой системы, т.е. получения **кривых охлаждения** (рис.3.10) . Вид кривых зависит от типа и состава смеси.

При охлаждении системы скорость понижения температуры пропорциональна разности температур системы  $T_c$  и окружающей среды  $T_{cp}$ , т.е. определяется уравнением вида:

$$-\frac{dT}{d\tau} = K \cdot (T_c - T_{cp}) \quad (3.29)$$

Рис. 3.10. Вид кривых охлаждения



Из уравнения (3.29) следует, что кривая охлаждения должна быть вогнута к оси времени -  $\tau$ . При большой разности температур

она близка к прямой линии. Кристаллизация расплавленного индивидуального вещества, подвергнутого медленному охлаждению, вызывает темпе-

ратурную остановку (рис. 3.10, кривая 1), так как *состав жидкой фазы остается неизменным* и выделяющаяся теплота кристаллизации полностью компенсирует отвод теплоты в окружающую среду. На кривой охлаждения моменту выделения первого кристалла отвечает точка **a**. Длительность температурной остановки и тем самым размер горизонтального участка на кривой охлаждения зависит от количества вещества и от скорости отвода тепла. При исчезновении последней капли жидкости (точка **b** на кривой 1) температура вновь начинает понижаться, поскольку с этого момента потеря теплоты в окружающую среду уже ничем не возмещается.

При охлаждении расплава двухкомпонентной неизоморфной смеси отвердевание начинается с кристаллизации того из компонентов, относительно которого жидкий раствор становится насыщенным. На кривой охлаждения 2 (рис.3.10) показано, что в точке **a** кристаллизация одного компонента приводит к излому кривой и уменьшению скорости охлаждения вследствие выделения теплоты плавления. Отсутствие температурной остановки объясняется тем, что *состав жидкой фазы при кристаллизации одного из компонентов непрерывно меняется. Каждому новому составу соответствует своя (более низкая) температура кристаллизации.*

По достижении температуры, при которой жидкий раствор становится насыщенным относительно второго компонента, происходит одновременная кристаллизация веществ. Раствор, насыщенный обоими компонентами и имеющий наименьшую температуру кристаллизации, называют **эвтектическим**. При кристаллизации эвтектики состав жидкой фазы остаётся постоянным, поэтому на кривой охлаждения 2 наблюдается температурная остановка **вс**. После отвердевания всей смеси (точка **c** на кривой 2) температура снова понижается.

Кривые *1* и *2* на рис.3.10 представляют идеальный вид кривых охлаждения, которые наблюдаются при кристаллизации смесей, состоящих из простых веществ, например, металлов и их сплавов. Сложные вещества и их смеси, в частности, органические, как правило, кристаллизуются с переохлаждением, величина которого зависит от чистоты вещества и условий охлаждения. Это приводит к более сложной форме кривых охлаждения (кривые *1'* и *2'* на рис.3.10). В качестве температуры начала кристаллизации в этих случаях следует взять температуру, соответствующую точке *a'*, а в качестве температуры конца кристаллизации – температуру точки *b'*.

**Диаграмма плавкости.** Ординаты точек *a* и *b* (или *a'* и *b'*), то есть температуры начала и конца кристаллизации зависят от состава исходной смеси. Эта зависимость, выраженная графически в координатах температура – состав, носит название диаграммы плавкости.

На рис.3.11 изображен общий способ построения диаграммы плавкости двухкомпонентных неизоморфных смесей с одной эвтектикой. В этой системе компоненты в жидкой фазе неограниченно растворимы друг в друге и совсем не растворимы в твердом состоянии.

Точки *2 - 4* соответствуют составам смесей, а точки *a<sub>n</sub>* и *b<sub>n</sub>* – температурам начала и конца кристаллизации этих смесей. Проводя сплошные линии через точки *a<sub>n</sub>* и *b<sub>n</sub>*, получают диаграмму плавкости.

Линию, соединяющую точки *a<sub>n</sub>*, называют **ликвидусом**. Она представляет собой геометрическое место точек, соответствующих температурам начала кристаллизации. Следовательно, поле диаграммы выше линии ликвидуса отвечает области условий существования системы в жидком состоянии.

T

T<sub>B</sub>T<sub>A</sub>

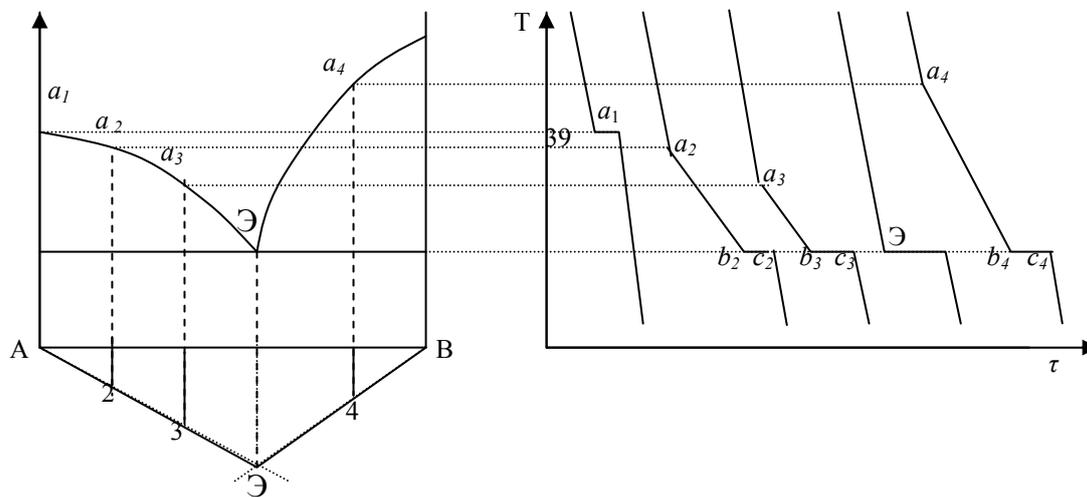


Рис. 3.11. Принцип построения диаграммы плавкости

Линию, соединяющую все точки  $b_n$ , называют **солидусом**. Она представляет собой геометрическое место точек, соответствующих температурам конца кристаллизации. В области диаграммы ниже солидуса вся система находится в твердом состоянии. Поскольку неизоморфные вещества не образуют твердых растворов, каждое вещество отвердевает в своей кристаллической форме. Другими словами, ниже линии солидуса мы имеем двухфазную твердую систему (смесь кристаллов А и В).

**Треугольник Таммана.** При построении диаграммы плавкости по кривым охлаждения возникает вопрос о координатах эвтектической точки Э. Тамман заметил, что длительность температурной остановки на кривой охлаждения прямо пропорциональна количеству эвтектики в исходной смеси. Максимальную температурную остановку при кристаллизации имеет смесь эвтектического состава.

Отложив длину отрезков  $b'c'$  (рис.3.11) – температурных остановок как функцию состава смеси, Тамман получил две прямые, пересекающиеся при составе, имеющем наибольшую длительность температурной остановки, т.е. при составе эвтектики. Из рисунка видно, что получившаяся фигура имеет вид треугольника. Поэтому определение состава эвтектики по температурным остановкам на кривых охлаждения носит название *метода построения треугольника Таммана*.

### **Лабораторная работа 3.6. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ НЕИЗОМОРФНОЙ СМЕСИ ПО КРИВЫМ ОХЛАЖДЕНИЯ**

**Цель работы:** построить диаграмму плавкости по кривым охлаждения, методом построения треугольника Таммана определить состав эвтектики.

**Методика выполнения работы.** Для изучения кристаллизации из растворов ряд смесей исследуемых веществ с различным составом помещают в пробирки и нагревают в водяной бане до расплавления. Температуру исследуемых смесей измеряют с помощью хромель-копелевых термопар (ХК). Термопара состоит из спаянных на концах хромелевой и копелевой проволок. Один спай (горячий) помещают в исследуемую смесь, а другой (холодный) подключают к компенсационной схеме автоматического самопишущего потенциометра КСП-4. На концах термопары возникает термоЭДС, величина которой прямо пропорциональна разности температур на концах горячего и холодного спаев. Шкала потенциометра отградуирована в градусах Цельсия. В момент компенсации стрелка прибора показывает температуру исследуемой системы, а регистрирующее устройство печатает на диаграммной ленте точку с номером. Наличие в приборе переключателя позволяет измерять и регистрировать температуры параллельно 6 исследуемых смесей с интервалом 20 с.

#### **Порядок выполнения работы**

1. Включают нагреватель водяной бани в сеть.
2. Помещают в водяную баню комплект пробирок с исследуемыми смесями и опущенными в них термопарами.
3. Включают автоматический потенциометр КСП-4 в сеть, тумблер «прибор» на передней панели КСП-4 перевести в положение «вкл». В процессе нагревания смеси в пробирках расплавляются,

а указатель на шкале прибора перемещается от комнатной температуры до  $95^{\circ}\text{C}$ .

4. По достижении температуры  $95^{\circ}\text{C}$  тумблер «диаграмма» на передней панели прибора переключают в положение «вкл».
5. Из бани последовательно с интервалом 10 мин. вынимают пробирки со смесями под №№ 1,2,3,4 и т.д. и ставят охлаждаться в соответствующие гнезда в стеклянном стакане. Нагреватель водяной бани в это время выключают из сети. Прибор записывает кривые охлаждения таким образом, что каждой точке с цифрой на диаграммной ленте соответствует температура в пробирке с тем же номером в определенный момент времени.
6. После охлаждения пробирок с исследуемыми смесями до комнатной температуры, тумблеры «диаграмма» и «прибор» ставят в положение «откл».
7. Аккуратно отрывают диаграммную ленту с записью кривых охлаждения и по данным этих кривых выполняют следующие задания по указанию преподавателя:

Анализом экспериментальных кривых охлаждения определяют и заносят в табл. 3.10 значения температур начала  $T_{н.к.}$  и конца  $T_{к.к.}$  кристаллизации, а так же – длительность температурной остановки (в мм по диаграммной ленте) для всех изученных смесей.

На листе миллиметровой бумаги строят диаграмму плавкости в координатах температура – состав. Через точки температур конца кристаллизации проводят линию солидуса. С помощью треугольника Таммана, построенного под диаграммой, определяют состав эвтектики и переносят его на линию солидуса, как это показано на рис.3.11. Далее проводят плавные линии ликвидуса.

Состав, масс. %	Состав, мол. %	Температура начала кри- сталлизации, °С.	Температура конца кристал- лизации, °С	Длительность температурной остановки, мм

### Лабораторная работа 3.7. РАСЧЁТ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ НЕИЗОМОРФНОЙ СМЕСИ В ПРЕДПОЛОЖЕНИИ ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

**Цель работы:**

**Методика выполнения работы.** Растворимость твердых веществ в жидкостях описывается уравнением Шредера:

$$\frac{d \ln X}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{плав.}}}{RT^2} \quad (3.30)$$

Интегрирование уравнения (3.30) дает зависимость растворимости твердых веществ в жидкостях от температуры в случае образования идеальных растворов.

**Расчет координат эвтектики.** На рис. 3.11 кривые  $T_{\text{аЭ}}$  и  $T_{\text{вЭ}}$  отвечают насыщенным растворам относительно кристаллов А и В соответственно, т.е.  $T_{\text{аЭ}}$  представляет собой кривую растворимости кристаллов А в жидкости, а  $T_{\text{вЭ}}$  – кристаллов В. В предположении идеальности растворов и независимости теплоты плавления от температуры [ $\Delta H_{\text{пл.}} \neq f(T)$ ] кривые  $T_{\text{аЭ}}$  и  $T_{\text{вЭ}}$  можно описать уравнением Шредера

$$\int_1^X d \ln X = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

В качестве нижнего предела интегрирования выбираем параметры чистого вещества, для которого  $X = 1$ , а  $T = T_0$ . После интегрирования получаем уравнение Шредера в интегральной форме.

$$\ln X = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (3.31)$$

Из уравнения (3.31) следует, что растворимость увеличивается с температурой по экспоненте. Таким образом, кривая  $T_a\mathcal{E}$  описывается уравнением

$$\ln X_A = \frac{\Delta H_A}{R} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right) \quad (3.32)$$

а кривая  $T_b\mathcal{E}$ - уравнением

$$\ln X_B = \frac{\Delta H_B}{R} \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right), \quad (3.33)$$

где  $\Delta H_A$ ,  $\Delta H_B$  – температуры плавления;  $T_a$ ,  $T_b$  – температуры плавления соответственно чистых веществ А и В.

Поскольку точка  $\mathcal{E}$  принадлежит обеим кривым ( $X_{\mathcal{E}}$  – раствор, насыщенный относительно обоих компонентов), её координаты можно определить совместным решением уравнений (3.32) и (3.33). Обозначив координаты общей точки  $X_B = 1 - X_A = X_{\mathcal{E}}$ ,  $T = T_{\mathcal{E}}$ , получаем систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} \ln X_{\mathcal{E}} = \frac{\Delta H_B}{R} \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_{\mathcal{E}}} \right) \\ \ln(1 - X_{\mathcal{E}}) = \frac{\Delta H_A}{R} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_{\mathcal{E}}} \right) \end{cases}$$

Найдем из этих уравнений величину  $1/T_{\mathcal{E}}$

$$\frac{1}{T_{\mathcal{E}}} = \frac{1}{T_A} - \frac{R \ln(1 - X_{\mathcal{E}})}{\Delta H_A} = \frac{1}{T_B} - \frac{R \ln X_{\mathcal{E}}}{\Delta H_B} \quad (3.34)$$

$$A = \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} = \frac{R \ln(1 - X_{\mathcal{E}})}{\Delta H_A} - \frac{R \ln X_{\mathcal{E}}}{\Delta H_B} = Y_{(X_{\mathcal{E}})} \quad (3.35)$$

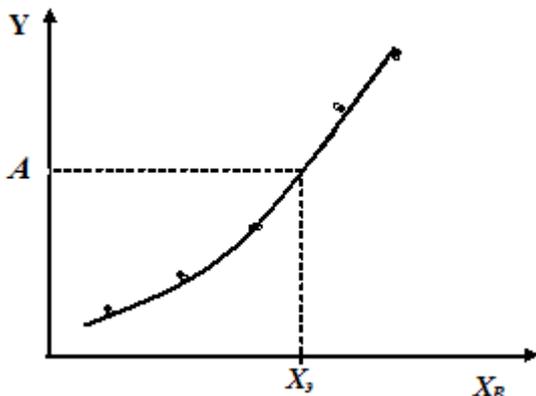


Рис. 3.12. Графическое решение уравнения (3.35)

Полученное логарифмическое уравнение (3.35) решается численными методами (золотого сечения, поло-

винного деления и т.д.). В отсутствие компьютера можно использовать метод подбора, по которому вычисляют значения правой части уравнения  $Y(X)$  (3.35) по крайней мере при двух значениях аргумента  $X$  и сравнивают с величиной  $A$ . Если последняя находится между вычисленными значениями функции  $Y(X_1)$  и  $Y(X_2)$ , то линейной интерполяцией находят значение аргумента, при подстановке которого в уравнение получается величина  $A$ . Эту операцию удобно проводить графически (рис. 3.12). Для этого рассчитывают несколько значений (не менее 4) правой части выражения, обозначенной  $Y$  при различных значениях  $X$  и строят график зависимости  $Y=f(X)$ , как показано на рис. 3.12.

После этого откладывают на оси ординат значение левой части уравнения (3.15)  $A=(I/T_A) - (I/T_B)$  и графически находят соответствующее ему значение абсциссы  $X_3$ . Температуру эвтектики  $T_3$  рассчитывают по уравнению (3.34) после подстановки найденного выше состава эвтектики  $X_3$ . Данные для расчета диаграммы плавкости следует выбрать из таблицы Приложения 2 (по указанию преподавателя).

**Расчёт кривых ликвидуса.** После определения координат точки эвтектики можно рассчитать обе ветви кривой ликвидуса. Для этого в уравнении (29) надо задаваться различными значениями  $X_a$  между  $I$  и  $X_3$  (выраженному по  $A$ ) и рассчитывать соответствующие им значения температуры  $T$ . Таким образом можно построить кривую  $T_aЭ$ .

Аналогично можно построить кривую  $T_сЭ$ . Для этого надо использовать уравнение (3.32). Построив рассчитанные кривые  $T_aЭ$  и  $T_сЭ$  и проведя через точку  $Э$  линию солидуса (при постоянной температуре  $T_3$ ), получим диаграмму плавкости, рассчитанную в предположении идеальности жидких растворов неизоморфных веществ  $A$  и  $B$  и независимости теплот плавления от температуры.

**Расчёт теплоты плавления по данным термического анализа**

Если известны температуры кристаллизации двух растворов разного состава, то с помощью уравнения Шредера можно рассчитать теплоту плавления кристаллизующегося вещества.

Обычно в качестве одной жидкости выбирают чистое вещество ( $X_1 = 1$ ), а в качестве второй – раствор, содержащий небольшое количество другого вещества. Тогда из уравнений (3.32) и (3.33) следует

$$\Delta H_{m,i} = \frac{RT_i^0 \ln X_i}{T - T_i^0}.$$

### Контрольные вопросы

1. Что называется компонентом, фазой и числом термодинамических степеней свободы данной системы?
2. Привести примеры и раскрыть смысл линий и полей на диаграмме плавкости изоморфных и неизоморфных компонентов.
3. По диаграмме плавкости неизоморфных компонентов поясните сущность термического анализа. Начертите типичные кривые охлаждения.
4. Что такое эвтектическая смесь?
5. Напишите уравнение Шредера и раскройте физический смысл входящих в него величин.
6. Укажите методы определения координат эвтектической точки.

### 3.4. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Для построения полной диаграммы состояния трехкомпонентной системы нужна система из пяти взаимно перпендикулярных координат: температура, давление, мольные объемы различных фаз и мольные доли первого и второго компонентов, входящих в состав этих фаз. Построить подобную диаграмму невозможно. С целью упрощения часто принимают постоянными температуру, давление и мольные объемы. Тогда свойства системы можно изображать с помощью плоской диаграммы, представ-

ляющей равносторонний треугольник – **концентрационный треугольник Гиббса - Розебома** (рис. 3.13).

Вершины равностороннего треугольника отвечают содержанию в системе 100% каждого из компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Стороны треугольника позволяют описать составы двухкомпонентных систем:  $(A+B)$ ,  $(B+C)$  и  $(A+C)$ . Точки, лежащие внутри треугольника, описывают составы трехкомпонентных систем.

По **методу Гиббса** соотношения между компонентами определяются на основании того, что сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки на стороны треугольника, равна ее высоте (100 %) (рис. 3.13а).

По **методу Розебома** для определения состава системы используют отрезки трех прямых, параллельных сторонам треугольника и проходящих от данной точки до пересечения с каждой из сторон треугольника (на рис.16б пунктирные линии). Сумма, построенных таким образом отрезков для любой точки внутри треугольника, равна длине его стороны (100%).

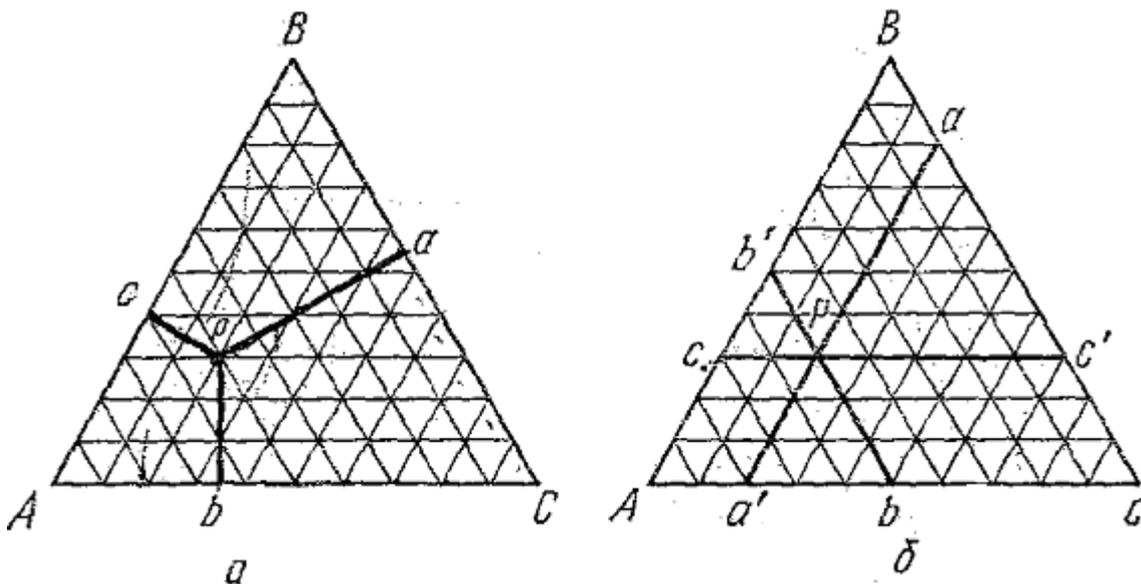


Рис. 3.13. Концентрационный треугольник Гиббса – Розебома для выражения состава и свойств трехкомпонентной системы: **a** – метод Гиббса, **b** – метод Розебома.

Линии, параллельные одной из сторон треугольника, представляют собой геометрические места точек, соответствующие ряду смесей с одина-

ковым содержанием одного из компонентов. Линии, проведенные из вершины треугольника до пересечения с противоположной стороной, представляют собой геометрические места точек, соответствующие ряду систем, в которых отношение концентраций двух компонентов остается постоянным.

В трехкомпонентных системах существует большое количество вариантов взаимной растворимости – от неограниченной взаимной растворимости всех трех жидкостей (вода – этанол – ацетон) до абсолютной нерастворимости (вода – бензол – ртуть). Большой практический интерес представляют системы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии.

На рис. 3.14 представлена диаграмма взаимной растворимости в системе вода – хлороформ – ацетон. Ацетон неограниченно смешивается как с водой, так и с хлороформом, тогда как хлороформ и вода практически нерастворимы друг в друге. Однако прибавление к смеси хлороформа с водой некоторого количества ацетона приводит к увеличению взаимной растворимости первых двух.

При определенном содержании ацетона, зависящем от соотношения количеств воды и хлороформа, система становится гомогенной. Таким образом, диаграмма растворимости оказывается разделенной **бинодальной кривой** на гетерогенную область, лежащую под этой кривой, и гомогенную область, расположенную над ней. Составы двух жидких фаз, на которые распадается система, отвечающая любой фигуративной точке в гетерогенной области (например, точка *o* на рис. 3.14), могут быть определены только опытным путем. Это объясняется тем, что в данном случае невозможно графически найти положение *конноды*, так как *вся плоскость треугольника характеризуется постоянством температуры и давления*. Составы двух *сопряженных слоев* (фаз, находящихся в равновесии) представ-

ляют собой насыщенные растворы хлороформа в водном слое (*левая ветвь бинодальной кривой*) и насыщенные растворы воды в хлороформе (*правая ветвь бинодальной кривой*) в зависимости от содержания ацетона. К треугольной диаграмме так же, как и к диаграмме бинарных систем, приложимо *правило рычага*. Массы сопряженных слоев обратно пропорциональны расстояниям от фигуративной точки системы, *o* до точек составов этих слоев, *a* и *b* (рис. 3.14):

$$\frac{g_a}{g_b} = \frac{\overline{ob}}{\overline{oa}}$$

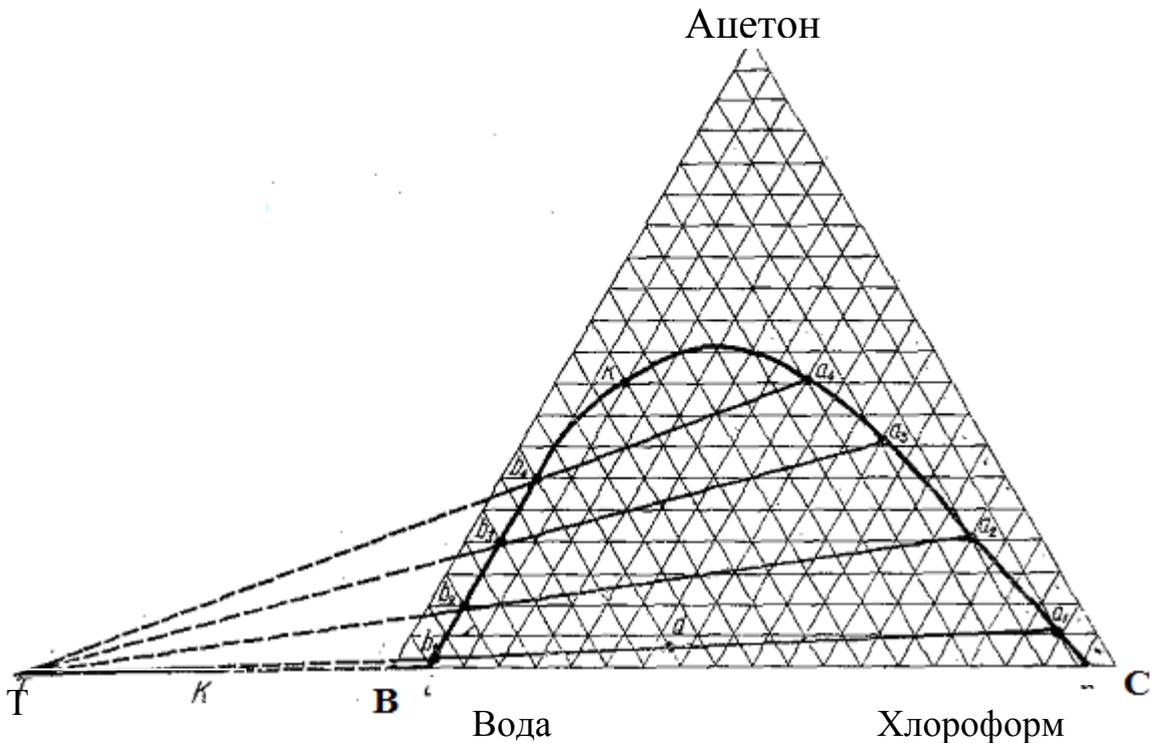


Рис. 3.14. Диаграмма взаимной растворимости в системе вода – хлороформ – ацетон.

Если добавить к рассматриваемой системе новые порции ацетона, он будет неравномерно распределяться между двумя слоями. Поэтому на диаграмме наклон коннод (рис.3.14) будет изменяться (в данном случае – возрастать).

В соответствии с приближенным **правилом Тарасенкова** продолжения всех коннод пересекаются в одной точке **Т**, лежащей на продолже-

нии одной из сторон треугольника, а касательная, проведенная из этой точки к бинодальной кривой, определяет положение критической точки смещения **К**. Это правило позволяет по одной экспериментально определенной конноде найти положение точки **Т** и, проведя лучи из этой точки до пересечения с бинодальной кривой, оценить составы сопряженных слоев при других заданных валовых составах системы.

### **Лабораторная работа 3.8. ПОСТРОЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ЖИДКОЙ СИСТЕМЕ**

**Цель работы:** Построить диаграмму растворимости в трехкомпонентной системе.

**Методика выполнения работы.** Взаимную растворимость в трехкомпонентной системе обычно определяют методом титрования и анализа сопряженных растворов. Этот метод заключается в том, что, приготовив ряд смесей двух компонентов различного состава, поочередно титруют их третьим компонентом. При этом возможно два варианта:

1. Исходная смесь представляет собой гомогенную систему (например, бензол–ацетон). Возникновение устойчивого помутнения при добавлении по каплям третьего компонента (воды) указывает на насыщение раствора третьим компонентом и появление следов второй фазы. Фигуративная точка полученной трехкомпонентной смеси будет лежать на линии, соединяющей точку исходной бинарной смеси (бензол – ацетон) с вершиной (100% воды). Аналогичным титрованием смесей с различными соотношениями бензол/ацетон можно получить целый ряд точек, лежащих на бинодальной кривой.

2. Исходная смесь представляет собой гетерогенную систему (например, бензол – вода). При добавлении по каплям третьего компонента (ацетона) вначале мутная двухфазная смесь становится прозрачным рас-

твором. Момент исчезновения второй фазы отвечает достижению состава трехкомпонентного раствора, фигуративная точка которого лежит на бинадальной кривой. В этом случае фигуративная точка полученной трехкомпонентной смеси будет лежать на линии, соединяющей точку исходной бинарной смеси (бензол – вода) с вершиной (100% ацетона).

Оба варианта дают одинаковые результаты, поскольку положение равновесия не зависит от того, с какой стороны к нему приближается система.

### **Порядок выполнения работы**

Исходные бинарные смеси в количестве 5 мл каждая готовят в конических колбочках с притертыми пробками. Рекомендуются следующие объемные соотношения: 1:9 ; 2:8 ; 3:7 ; 4:6 ; 5:5 ; 6:4 ; 7:3 ; 8:2 ; 9:1 . К каждой бинарной смеси приливают по каплям из бюретки третий компонент. По варианту *1* титрование ведут до появления устойчивого помутнения смеси. По варианту *2* титрование ведут до исчезновения мути и возникновения прозрачного раствора.

Количество третьего компонента  $x$  в  $\text{см}^3$ , пошедшее на титрование, пересчитывают в объемные проценты по формуле:

$$\text{об.}\% = \frac{x(\text{см}^3) \cdot 100}{5(\text{см}^3)_{\text{исх. смеси}} + x(\text{см}^3)}$$

Для нанесения на треугольной диаграмме точек, соответствующих составам полученных тройных систем, объемные % третьего компонента откладывают на линиях, соединяющих точки составов исходных двойных систем с вершиной треугольника, отвечающей 100% третьего компонента. Соединив нанесенные точки плавной кривой, получают *изотерму растворимости* в данной трехкомпонентной системе.

Метод титрования позволяет быстро и точно построить изотерму растворимости в системе трех жидкостей, но не дает возможности установить положение коннод и составы сопряженных слоев.

### Определение составов сопряжённых слоев

Если показатель преломления одного из компонентов значительно отличается по величине от показателей преломления других компонентов, то для анализа составов сопряженных слоев удобно использовать предварительно построенный калибровочный график в координатах показатель преломления  $n$  – состав тройной системы, полученной в результате титрования (три кривые на одном графике). Для построения калибровочного графика необходимо измерить показатели преломления всех тройных смесей, полученных в результате титрования (порядок работы на рефрактометре описан в Приложении 1. Составы тройных смесей рассчитывают по положению точек на изотерме растворимости. Результаты заносят в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Бинарная смесь до титрования		Тройная смесь после титрования			Показатель преломления, $N$
А, об. %	С, об. %	В, об. %	А, об. %	С, об. %	

После проверки графика у преподавателя следует получить контрольную гетерогенную смесь исследуемых жидкостей. Смесь необходимо тщательно перемешать и разделить с помощью делительной воронки. (Полное разделение смеси на два прозрачных слоя может потребовать 1 – 2 часа). Измерив показатели преломления нижнего и верхнего слоев жидкости, определяют по калибровочному графику их составы. Точки, отвечающие составам сопряженных слоев, наносят на изотерму растворимости. Линия, соединяющая эти точки, при надлежащем выполнении работы должна про-

ходить через точку, соответствующую составу контрольной смеси. В таком случае она действительно является коннодой.

### **Контрольные вопросы**

1. Как определить состав трехкомпонентной смеси на концентрационном треугольнике методом Гиббса?
2. Как определить состав трехкомпонентной смеси на концентрационном треугольнике методом Розебома?
3. Какими свойствами обладают смеси, точки составов которых лежат на прямых, (а) параллельных стороне концентрационного треугольника, (б) исходящих из вершины концентрационного треугольника?
4. Сформулируйте и проиллюстрируйте на концентрационном треугольнике правило Тарасенкова.

### Измерение показателя преломления на рефрактометре ИРФ-22

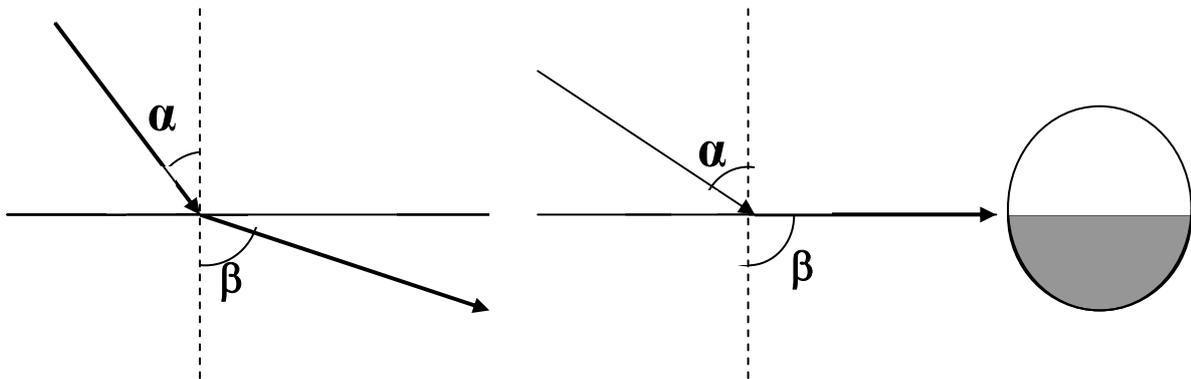
На рис. 17 показан ход лучей на границе двух фаз. Если  $\alpha$  – угол падения, а  $\beta$  – угол преломления, то показатель преломления дается формулой

$$n = \frac{\sin \beta}{\sin \alpha}$$

При некотором  $\alpha = \alpha_0$  угол  $\beta$  примет максимальное значение  $\beta = 90^\circ$ . В этом случае луч, дойдя до поверхности раздела, далее пойдет вдоль этой поверхности. Поскольку  $\sin \beta = \sin 90^\circ = 1$ , то показатель преломления

$$n = \frac{1}{\sin \alpha}$$

Если направить луч в среде  $X$  под углом  $\alpha' > \alpha_0$ , то он вообще не попадет в среду  $Y$ , отразившись от поверхности раздела (рис. 17). Это явление называется *полным внутренним отражением*, а угол  $\alpha_0$  носит название *предельного угла*.



**Рис. 17.** Ход лучей на границе двух фаз

На измерении предельного угла основано действие *рефрактометра Аббе*, применяемого для определения показателя преломления жидкостей и твердых тел. Рефрактометр Аббе и его современная модель ИРФ-22 предназначены для быстрого определения показателей преломления малых

количеств жидкостей. Их важнейшая особенность состоит в использовании “белого” света, дневного или электрического, причем отсчет по прибору дает показатель преломления –  $n_D$ , измеренному для монохроматического света желтой линии  $D$  в спектре натрия.

Главной частью рефрактометра Аббе (рис. 18) являются две прямоугольные призмы, сложенные диагональными плоскостями, между которыми помещается небольшое количество жидкости (1 – 2 капли).

Перед началом работы поверхности обеих призм осторожно протирают мягкой тряпочкой или фильтровальной бумагой, чтобы не повредить полированную поверхность измерительной призмы, затем наносят на нее 1-2 капли исследуемой жидкости. Плоскости призм прижимаются друг к другу, и жидкость растекается между ними тонким слоем толщиной 0,1 – 0,2 мм.

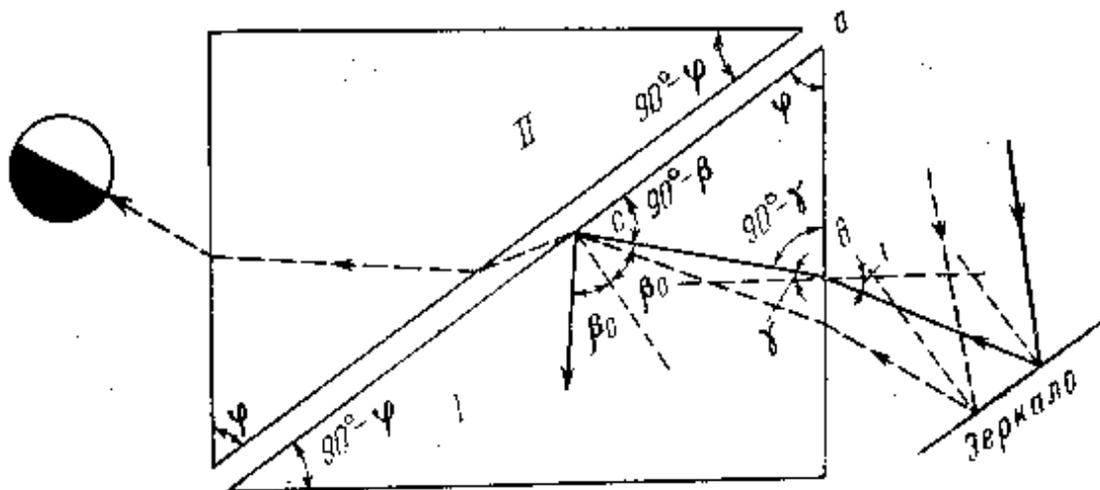


Рис. 18. Ход лучей в рефрактометре Аббе

Грань одной из призм освещается рассеянным светом, отраженным от зеркала, Лучи света проходят через призму, слой жидкости, вторую призму и, выходя наружу, попадают в зрительную трубу (рис. 18).

Поворачивая призмы относительно источника света, можно добиться такого их положения, что часть лучей, вошедших в первую призму, испытывает полное внутреннее отражение на границе раздела призма / слой жидкости и вследствие этого не попадёт ни во вторую призму, ни в зрительную трубку. Другая часть лучей, падающих на границу раздела призма/слой жидкости под углами, меньшими предельного, в зрительную трубку попадет, в результате чего одна часть поля зрения окажется неосвещенной, а другая – освещенной. В процессе измерения перекрестие (или штрих) в окуляре рефрактометра следует совместить с чёткой границей раздела тёмной и светлой областей поля зрения.

При использовании "белого" света для измерения показателя преломления резкой границы света и тени в поле зрения не будет, так как вследствие дисперсии появится ряд границ различных цветов спектра. Устранение этого явления (ахроматизация) производится с помощью компенсатора, расположенного в нижней части зрительной трубы. Компенсатор состоит из двух призм, которые могут вращаться вокруг общей оси в противоположных направлениях. Когда на компенсатор попадает разложенный на составные части свет, можно подобрать такое относительное положение призм компенсатора, при котором их суммарная дисперсия равна по величине и противоположна по знаку дисперсии светового пучка, прошедшего через призмный блок рефрактометра. Разложенный ранее пучок при этом вновь соберется в белый луч, направление которого совпадет с неизменным направлением желтого луча.

Отсчёт по шкале рефрактометра производят с точностью до тысячных долей. По окончании отсчета поверхности призм протирают фильтровальной бумагой, промывают спиртом или эфиром, вновь вытирают и оставляют призмы раскрытыми на 2-3 мин для просушки.

**Физические свойства некоторых органических веществ,  
образующих неизоморфные смеси.**

№№ п/п	Вещество	Формула	Темпера- тура плав- ления, °С	Теплота плавления, $\Delta H_{пл.}$ , кДж/моль
1	Азобензол	$(C_6H_5)_2N_2$	68,5	24,7
2	Ацетамид	$CH_3CONH_2$	82,3	14,2
3	Ацетофенон	$(C_6H_5)_2(CH)_2CO$	19,75	16,65
4	Дифенил	$(C_6H_5)_2$	71	18,6
5	Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH$	54,5	17,53
6	1,2- Дифенилэтан	$(C_6H_5)_2C_2H_4$	53	30,5
7	Мочевина	$CO(NH_2)_2$	135	15,1
8	Нафталин	$C_{10}H_8$	80,28	18,98
9	1–нафтол	$C_{10}H_8O$	96	23,47
10	2–нафтол	$C_{10}H_8O$	122	22,6
11	<i>o</i> –нитроанилин	$C_6H_4(NO_2)NH_2$	71,5	16,1
12	<i>m</i> –нитроанилин	$C_6H_4(NO_2)NH_2$	114,0	23,7
13	<i>p</i> –нитроанилин	$C_6H_4(NO_2)NH_2$	149	22,2
14	<i>o</i> –нитрохлорбензол	$C_6H_4(Cl)NO_2$	34,5	19,0
15	<i>m</i> –нитрохлорбензол	$C_6H_4(Cl)NO_2$	44,6	19,4
16	<i>p</i> –нитрохлорбензол	$C_6H_4(Cl)NO_2$	83,7	20,8
17	1,2,4,5–тетраметил бензол	$C_6H_2(CH_3)_4$	79,24	21

## ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### 4.1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Электролиты** – химические соединения, которые в растворе или расплаве самопроизвольно частично или полностью распадаются на противоположно заряженные ионы – катионы и анионы.

Процесс распада вещества на ионы называется **электролитической диссоциацией**. Диссоциации подвергаются вещества, содержащие как ионы, так и молекулы в своей структуре. Электролитическая диссоциация в растворе происходит вследствие взаимодействия молекул растворителя с частицами вещества.

Величина и знак заряда ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита, определяются стехиометрическими коэффициентами в формуле молекулы. В зависимости от числа образующихся ионов  $\nu$  различают следующие типы электролитов:

- бинарные, распадающиеся на два иона:
  - 1 – 1 (оба иона однозарядные – NaCl)
  - 2 – 2 (оба иона двухзарядные – ZnSO<sub>4</sub>)
- тернарные, распадающиеся на три иона:
  - 1 – 2 (одно-, двухзарядные ионы – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
  - 2 – 1 (двух-, однозарядные ионы – CaCl<sub>2</sub>)
- квартернарные, распадающиеся на четыре иона:
  - 1 – 3 (одно-, трехзарядные ионы – K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
  - 3 – 1 (трех-, однозарядные ионы – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

Сумма положительных зарядов в растворе равна сумме отрицательных, и раствор является электронейтральным.

#### 4.1.1. Слабые электролиты

Процесс диссоциации слабых электролитов – равновесный обратимый процесс:



в котором недиссоциированные молекулы находятся в динамическом равновесии с образовавшимися ионами. Количественной характеристикой этого процесса является **константа электролитической диссоциации**  $K_C$  (константа равновесия процесса диссоциации):

$$K_c = \frac{[K^{z_+}]^{\nu_+} [A^{z_-}]^{\nu_-}}{[K_{\nu_+} A_{\nu_-}]} = \frac{c_+^{\nu_+} \cdot c_-^{\nu_-}}{c_n},$$

где  $c_+$ ,  $c_-$ ,  $c_n$  – равновесные концентрации катионов, анионов и недиссоциированных молекул соответственно;  $z_+$ ,  $z_-$  – заряды катионов и анионов;  $\nu_+$ ,  $\nu_-$  – число катионов и анионов в одной молекуле электролита.

Константа диссоциации может принимать любые положительные значения. Она является величиной постоянной (при постоянной температуре) и не зависит от присутствия посторонних электролитов и концентрации электролита, если растворы разбавленные и обладают свойствами идеальных растворов.

Более концентрированные растворы электролитов обладают свойствами неидеальных растворов, и для них  $K_c = f(c)$ . Поэтому в этих случаях в выражении константы для растворов любых концентраций при  $T = const$  используется новая термодинамическая величина – **активность** (по Льюису):

$$K_a = \frac{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}}{a_n} = const \neq f(c),$$

где  $a_+ = \gamma_+ \cdot c_+$  – активность катионов,  $a_- = \gamma_- \cdot c_-$  – активность анионов,  $a_n = \gamma_n \cdot c_n$  – активность недиссоциированных молекул,  $\gamma_+$ ,  $\gamma_-$ ,  $\gamma_n$  – коэффициенты активности катионов, анионов, недиссоциированных молекул соответственно,  $K_a$  – истинная **термодинамическая константа диссоциации**.

Константа диссоциации зависит от природы электролита, природы растворителя и температуры. Зависимость константы диссоциации от температуры выражается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \approx \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (4.1)$$

где  $\Delta H \approx \Delta U$  – тепловой эффект процесса диссоциации, поскольку при диссоциации  $p \cdot \Delta V \approx 0$ .

В широком интервале температур зависимость константы диссоциации от температуры может иметь вид, представленный на рис. 4.1.

Другой количественной характеристикой процесса диссоциации является **степень электролитической диссоциации  $\alpha$**  – отношение числа  $N_\delta$  (концентрации) молекул, распавшихся на ионы, к общему числу  $N$  (концентрации) растворенных молекул:

$$\alpha = \frac{N_\delta}{N} = \frac{c_\delta}{c},$$

где  $c$  – концентрация растворенных молекул,  $c_\delta = \alpha \cdot c$  – концентрация протиссоциированных молекул.

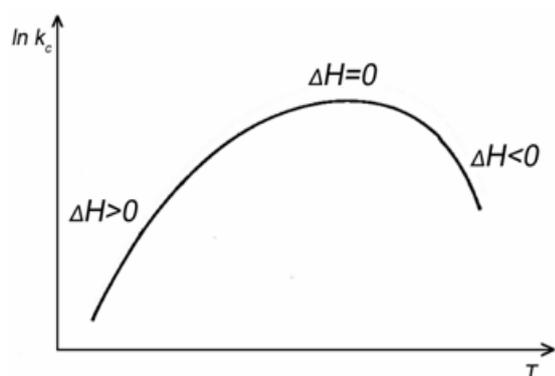


Рис.4. 1. Зависимость константы диссоциации слабых электролитов (уксусная, муравьиная кислоты) от температуры .

Концентрация недиссоциированных молекул:

$$c_n = c - c_\delta = c - \alpha \cdot c = c(1 - \alpha)$$

Степень диссоциации меняется в пределах  $0 < \alpha < 1$ . Она зависит от:

- природы электролита ( $\alpha \rightarrow 0$  – слабые электролиты,  $\alpha \rightarrow 1$  – сильные электролиты);
- природы растворителя: чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем больше  $\alpha$ ;

- присутствия посторонних электролитов:  $\alpha$  возрастает с ростом концентрации постороннего электролита;
- температуры:  $\alpha$  может возрасти, упасть или остаться постоянной при повышении температуры;
- концентрации электролита: при уменьшении концентрации раствора  $\alpha$  увеличивается и при бесконечном разбавлении  $\alpha \rightarrow 1$ .

Обе количественные характеристики взаимосвязаны друг с другом: если  $\nu_+ = \nu_- = 1$ , то

$$K_c = \frac{c_+ \cdot c_-}{c_H} = \frac{c_\partial \cdot c_\partial}{c_H} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \quad (4.2)$$

Учитывая, что  $V = \frac{1}{c} \left[ \frac{\text{л}}{\text{моль}} \right]$  – **разбавление** (объем раствора, в котором растворен 1 моль вещества), выражение (4.2) можно записать в виде:

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} \quad (4.3)$$

Уравнение (4.3) носит название **закона разбавления Оствальда**. В общем виде при диссоциации электролитов типа  $K_{\nu_+} A_{\nu_-}$  закон разбавления Оствальда имеет вид:

$$K_c = \frac{(\nu_+ c\alpha)^{\nu_+} (\nu_- c\alpha)^{\nu_-}}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^{\nu} \cdot c^{\nu-1} \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}}{1-\alpha},$$

где  $\nu = \nu_+ \cdot \nu_-$ .

#### 4.1.2. Сильные электролиты

В растворах сильных электролитов каждый ион (центральный) окружен ионами разных знаков (ионной сферой). Вследствие взаимодействия ионов растворы сильных электролитов любых концентраций являются неидеальными, и для описания их свойств используется **активность а**. На отклонение от идеальности влияют как катионы, так и анионы и не представляется возможным учесть это влияние порознь. По этой причине ввели понятие о **средней ионной активности  $a_{\pm}$** :

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})^{1/v}$$

Она связана с активностью **a** соотношением  $a_{\pm} = a^{1/v}$ . С другой стороны:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$$

Здесь  $\gamma_{\pm}$  – **средний ионный коэффициент активности ионов**:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{1/v}$$

где  $\gamma_+$  – коэффициент активности катионов;  $\gamma_-$  – коэффициент активности анионов. Средняя ионная моляльная концентрация  $m_{\pm}$ :

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-})^{1/v},$$

$$m_{\pm} = v_{\pm} \cdot m$$

где  $m_+ = v_+ \cdot m$  – моляльная концентрация катионов;  $m_- = v_- \cdot m$  – моляльная концентрация анионов;  $m$  – моляльная концентрация раствора;

$$v_{\pm} = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v},$$

где  $v_{\pm}$  – среднее число ионов в молекуле;  $v_+$  – число катионов в молекуле;  $v_-$  – число анионов в молекуле;  $v = v_+ + v_-$  – общее число ионов в молекуле.

Активность и коэффициент активности зависят от природы электролита, растворителя, температуры, давления, концентрации вещества и примесей и учитывают взаимодействие всех частиц в растворе при равновесии.

Зависимость коэффициента активности от этих факторов описывается уравнениями **предельного закона Дебая-Хюккеля**:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}$$

$$\lg \gamma_+ = -A \cdot z_+^2 \sqrt{I}$$

$$\lg \gamma_- = -A \cdot z_-^2 \sqrt{I}$$
(4.4)

где

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i \cdot z_i^2)$$

– **ионная сила раствора**, зависящая от концентрации и заряда всех ионов в растворе;

$$A = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}$$

– величина, зависящая от диэлектрической проницаемости растворителя  $\epsilon$  и температуры  $T$ . Для водных растворов при температуре 298К  $A = 0,509$ .

Уравнения (4.9) справедливы для разбавленных растворов электролитов при  $m \leq 0,01 - 0,03$  моль/1000 г растворителя.

Константа равновесия процесса растворения т.е. фазового равновесия твердого вещества (обычно малорастворимой соли) с его насыщенным раствором:

$$\underbrace{K_{v_+} A_{v_-}}_{\text{осадок}} \rightarrow \underbrace{v_+ K^{z_+} + v_- A^{z_-}}_{\text{раствор}}$$

$$K_a = \frac{a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}}{a_{KA}} = (\gamma_+ \cdot c_+)^{v_+} \cdot (\gamma_- \cdot c_-)^{v_-}, \quad (4.5)$$

где  $a_{KA} = 1$  – активность нерастворенной соли, записывается как произведение активностей ионов. Эту величину называют **произведением растворимости** и обозначают **ПР** или **L**:

$$L = \text{ПР} = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}$$

Коэффициенты активности ионов в разбавленных растворах, т.е. при малой растворимости электролита, можно принять за единицу, тогда  $L$  определяется как произведение равновесных концентраций (молярных или моляльных) ионов:

$$L \approx c_+^{v_+} \cdot c_-^{v_-} = (c \cdot v_+)^{v_+} (c \cdot v_-)^{v_-}; \quad (4.6)$$

Если выразить концентрации ионов через **растворимость S** – концентрацию электролита в насыщенном растворе, то уравнение (4.6) можно записать следующим образом:

$$L \approx (v^+ S)^{v^+} (v^- S)^{v^-}$$

Зависимость растворимости от температуры передается уравнением:

$$\frac{d \ln S}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \quad (4.7)$$

где  $(\Delta H^\circ)$  – теплота растворения соли. После интегрирования (4.7) получается уравнение:

$$\ln S = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (4.8)$$

Т.е. величину  $\Delta H^\circ$  можно определить из тангенса угла  $\alpha$  наклона прямой на графике зависимости  $\ln S$  от  $1/T$  ( $\Delta H^\circ = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha$ ). При интегрировании уравнения (4.7) в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$  получается выражение:

$$\ln \frac{S_{T_2}}{S_{T_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.9)$$

Константа равновесия процесса растворения связана с изменением энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$ :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a. \quad (4.10)$$

Зная  $\Delta G^\circ$  и  $\Delta H^\circ$  можно вычислить изменение энтропии  $\Delta S^\circ$  в процессе растворения:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (4.11)$$

## 4.2. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

### 4.2.1. Электрическая проводимость растворов электролитов

Растворы электролитов проводят электрический ток. Носителями электричества являются противоположно заряженные ионы, образующиеся в процессе диссоциации. Величину, обратную электрическому сопротивлению раствора  $R$ , называют его электрической проводимостью. **Удельная электрическая проводимость  $\chi$**  – электропроводимость объема раствора электролита, заключенного между двумя параллельными электродами площадью  $S = 1 \text{ см}^2$ , расположенными на расстоянии  $l = 1 \text{ см}$  друг от друга:

$$\chi = \frac{1}{\rho},$$

где  $\rho = R \cdot S / l$  – удельное сопротивление. Тогда:

$$\chi = \frac{l}{R \cdot S} \left[ \frac{\text{см}}{\text{Ом} \cdot \text{см}^2} \right] = \left[ \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \right] = \left[ \text{См} \cdot \text{см}^{-1} \right]$$

При наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам (катоде и аноду). Катионы и анионы передвигаются к электродам с постоянной, но различной скоростью.

Скорость движения иона  $w_i$  прямо пропорциональна разности потенциалов между электродами  $\Delta U$ , заряду иона  $z_i$  и обратно пропорциональна вязкости среды  $\eta$ , расстоянию между электродами  $l$  и радиусу сольватированного иона  $r_i$ . Скорость движения катиона  $w_+$  (м/с):

$$w_+ = \frac{\Delta U}{l} \cdot \frac{z_+ e}{6\pi\eta r_+}$$

скорость движения аниона  $w_-$  (м/с):

$$w_- = \frac{\Delta U}{l} \cdot \frac{z_- e}{6\pi\eta r_-}$$

где  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл – элементарный электрический заряд.

Скорость движения ионов при градиенте потенциала  $\Delta U/l = 1$  В/м называют **подвижностью ионов  $u$**  (м<sup>2</sup>/В·с):

$$u_+ = \frac{z_+ e}{6\pi\eta r_+} \text{ – катионов}$$

$$u_- = \frac{z_- e}{6\pi\eta r_-} \text{ – анионов}$$

Применительно к растворам электролитов заданной концентрации величины:

$$\Lambda_+ = F \cdot z_+ \cdot u_+ \text{ и } \Lambda_- = F \cdot z_- \cdot u_- \text{ в [См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}]$$

$$\lambda_+ = F \cdot u_+ \text{ и } \lambda_- = F \cdot u_- \text{ в [См} \cdot \text{см}^2/\text{моль} \cdot \text{экв}]$$

называют **молярными  $\Lambda$  (эквивалентными  $\lambda$ ) электрическими проводимостями ионов**. Применительно к предельно разбавленным растворам электролитов величины:

$$F \cdot z_+ \cdot u_+^\infty = \Lambda_+^\infty \text{ и } F \cdot z_- \cdot u_-^\infty = \Lambda_-^\infty \text{ [См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}]$$

$$F \cdot z_+ \cdot u_+^\infty = \lambda_+^\infty \text{ и } F \cdot z_- \cdot u_-^\infty = \lambda_-^\infty \text{ [См} \cdot \text{см}^2/\text{моль} \cdot \text{экв}]$$

называют **предельными молярными (эквивалентными) электрическими проводимостями ионов**, а величины  $u_+^\infty$  и  $u_-^\infty$  – **предельными подвижностями ионов**.

**Молярная электрическая проводимость**  $\Lambda$  [См·см<sup>2</sup>/моль] – электропроводимость объема раствора электролита, содержащего 1 моль растворенного вещества и заключенного между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии  $l = 1$  см друг от друга.

**Эквивалентная электрическая проводимость**  $\lambda$  [См·см<sup>2</sup>/г-эquiv] – электропроводимость объема раствора электролита, содержащего 1 г-эквивалент растворенного вещества и заключенного между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии  $l = 1$  см друг от друга.

Удельная, молярная и эквивалентная электропроводимости связаны между собой соотношениями:

$$\Lambda = \frac{\chi}{c}; \quad \lambda = \frac{\chi}{c^*} = \frac{\chi}{c \nu_+ z_+} = \frac{\chi}{c \nu_- z_-},$$

где  $c$  – молярная концентрация электролита (в моль/м<sup>3</sup>);  $c^* = c \cdot \nu_+ z_+ = c \cdot \nu_- |z_-|$  – эквивалентная концентрация электролита (в г-эquiv/м<sup>3</sup>). Если  $c$  выражена в моль/л, а  $c^*$  – моль·эquiv/л, то связь между электрическими проводимостями имеет вид ( $\chi$  в См·см<sup>-1</sup>):

$$\Lambda = \frac{\chi \cdot 10^3}{c}; \quad \lambda = \frac{\chi \cdot 10^3}{c^*}, \quad (4.12)$$

Молярная и эквивалентная электрические проводимости растворов сильных и слабых электролитов связаны с соответствующими электрическими проводимостями ионов соотношениями:

$$\begin{aligned} \Lambda &= \alpha(\nu_+ \Lambda_+ + \nu_- \Lambda_-) \\ \lambda &= \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \end{aligned}$$

при предельном разбавлении  $\alpha = 1$ , тогда:

$$\Lambda^\infty = \nu_+ \Lambda_+^\infty + \nu_- \Lambda_-^\infty$$

$$\lambda^{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty} \quad (4.13)$$

– эти уравнения выражают **закон независимого движения ионов Кольрауша**. Величины  $\lambda_{+}^{\infty}$  и  $\lambda_{-}^{\infty}$  являются постоянными для каждого иона и зависят только от природы растворителя и температуры, их значения табулированы, т.е. приводятся в справочниках.

$\chi \cdot 10, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$

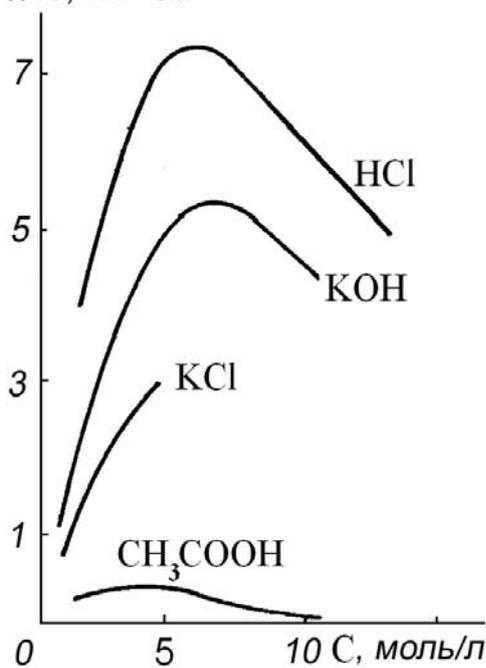
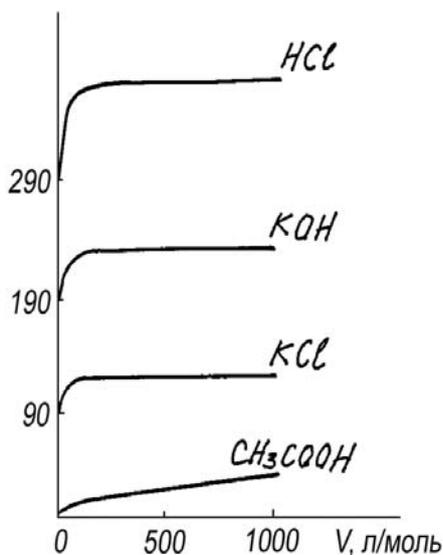


Рис.4.2. Зависимость удельной электропроводимости от концентрации растворов электролитов

На электрическую проводимость растворов электролитов влияют многие факторы: природа электролита, природа растворителя, концентрация посторонних ионов, температура, давление (свыше 100 атм), концентрация электролита и т.п.

**Зависимость электропроводимости от концентрации.** Удельная



электрическая проводимость разбавленных растворов сильных и слабых электролитов сначала линейно возрастает по мере увеличения концентрации электролита. Это является следствием увеличения в исследуемом растворе числа ионов – носителей электрического тока (рис. 4.2).

Рис.4.3. Зависимость эквивалентной электропроводимости от концентрации растворов электролитов

Дальнейшее увеличение концентрации сильного электролита приводит к снижению удельной электрической проводимости из-за электроста-

тического межмолекулярного взаимодействия; в растворах слабых электролитов – из-за ассоциации ионов и образования нейтральных молекул.

Положение максимума на кривых  $\chi - c$  определяется температурой и природой электролита.

Эквивалентная и молярная электрические проводимости растворов сильных и слабых электролитов возрастают по мере разбавления растворов: у слабых электролитов – вследствие увеличения степени диссоциации, у сильных электролитов – вследствие уменьшения электростатического

взаимодействия между ионами.

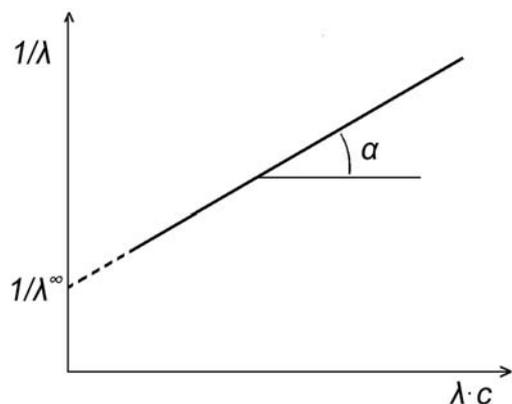


Рис. 4.4. Графический метод определения  $\lambda^\infty$  и  $K_c$

При бесконечном разбавлении ( $c \rightarrow 0$ , а  $V \rightarrow \infty$ ) эквивалентная электрическая проводимость достигает предельного значения –  $\lambda^\infty$  (рис. 4.3). Для разбавленных растворов слабых электролитов ( $\alpha \rightarrow 0$ ) отношение:

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha \quad (4.14)$$

При диссоциации электролита по схеме:



константа диссоциации:

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda^{\infty 2} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda^\infty}\right)} \quad (4.15)$$

или (после преобразования):

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^\infty} + \frac{1}{K_c \cdot \lambda^{\infty 2}} \cdot \lambda \cdot c$$

– линейная зависимость в координатах  $1/\lambda - \lambda \cdot c$  (рис. 4.4) с тангенсом угла

наклона прямой  $tg\alpha = \frac{1}{K_c \cdot \lambda^{\infty 2}}$ .

Для более концентрированных растворов (или при  $\alpha \ll 1$ )

$$K_c = \alpha^2 c = \left( \frac{\lambda}{\lambda^\infty} \right)^2 c \quad \text{или} \quad \lambda = \lambda^\infty \sqrt{\frac{K_c}{c}}$$

– линейная зависимость в координатах  $\lambda - 1/\sqrt{c}$ .

При отклонении растворов от идеальности в расчетах термодинамической константы диссоциации используется активность частиц:

$$K_a = \frac{a_+ \cdot a_-}{a_{KA}} = \frac{c_+ \cdot c_-}{c_{KA}} \cdot \frac{\gamma_+ \cdot \gamma_-}{\gamma_{KA}}$$

Учитывая, что коэффициент активности недиссоциированных (незаряженных) частиц  $\gamma_{KA} = 1$ , а  $\gamma_+ \cdot \gamma_- = \gamma_\pm^2$ , средний ионный коэффициент активности рассчитывается по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_\pm = -A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}$$

Тогда связь  $K_a$  и  $K_c$  будет иметь вид:

$$K_a = K_c \cdot \gamma_\pm^2$$

Для растворов сильных электролитов ( $\alpha = 1$ )

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = f_\lambda, \quad (4.16)$$

где  $f_\lambda$  – коэффициент электропроводности, учитывающий взаимодействие всех ионов в растворе при пропускании тока через раствор.

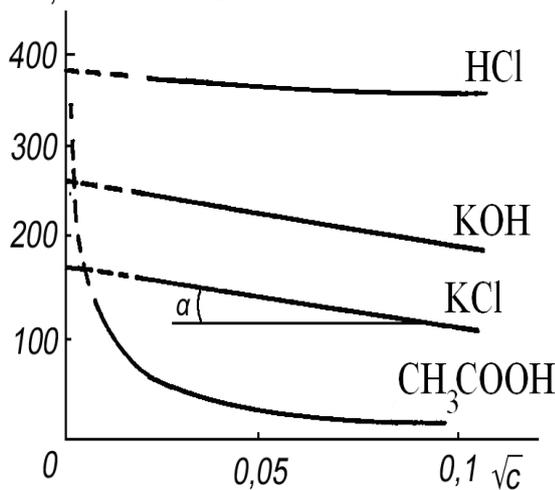


Рис.4.5. Зависимость эквивалентной электропроводности от квадратного корня из концентрации

Для предельно разбавленных растворов сильных электролитов ( $c \leq$

0,02 моль-экв/л) зависимость  $\lambda$  (или  $\Lambda$ ) от концентрации описывается **уравнением Кольрауша** (закон квадратного корня):

$$\lambda = \lambda^\infty - A\sqrt{c} \quad (4.17)$$

линейная зависимость в координатах  $\lambda - \sqrt{c}$  (рис.4.5) с тангенсом угла наклона прямой  $\operatorname{tg}\alpha = -A$ .

$$A = \frac{82,4}{(\varepsilon T)^{1/2} \cdot \eta} + \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \lambda^\infty,$$

где  $A$  – эмпирический коэффициент, зависящий от температуры, природы электролита и растворителя.

Для водного раствора 1–1 электролита с вязкостью  $\eta = 8,9 \cdot 10^{-4}$  Па·с, диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_{H_2O} = 78,3$  при  $T = 298$  К

$$A = 60,64 + 0,2273 \lambda^\infty \quad (4.18)$$

Согласно теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля, каждый ион окружен ионами, создающими поле противоположного знака (ионной атмосферой). При наложении внешнего электрического поля центральный ион и ионная атмосфера, обладающие равными по величине, но обратными по знаку зарядами, движутся в противоположных направлениях. Из-за электростатического взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой происходит торможение движения иона (**электрофоретическое**).

Под действием внешнего поля центральный ион смещается относительно центра ионной атмосферы. Избыточный заряд сферы, оставшейся позади движущегося иона, тормозит его движение (**релаксационное торможение**). Оба эффекта торможения вызывают уменьшение эквивалентной электрической проводимости раствора и учитываются коэффициентом  $A$  в уравнении Кольрауша.

**Зависимость электропроводимости от температуры.** Электропроводимость растворов электролитов увеличивается с ростом температу-

ры. Это является следствием того, что при повышении температуры увеличивается степень диссоциации и скорость движения ионов, уменьшается гидратация ионов и вязкость растворителя.

Зависимость вязкости раствора  $\eta_T$  от температуры выражается уравнением:

$$\eta_T = \eta_o \cdot e^{E_\eta / RT},$$

где  $\eta_o$  – константа (вязкость раствора при  $T \rightarrow \infty$ );  $E_\eta$  – энергия активации процесса вязкого течения жидкости, Дж/моль или:

$$\ln \frac{\eta_{T_2}}{\eta_{T_1}} = \frac{E_\eta}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.19)$$

В узком интервале температур зависимость эквивалентной и удельной электрической проводимости от температуры можно представить уравнениями:

$$\begin{aligned} \lambda_T &= \lambda_{298} [1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2] \\ \lambda_T^\infty &= \lambda_{298}^\infty [1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2], \end{aligned} \quad (4.20)$$

где  $\lambda_T^\infty$  – эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении.

$$\chi_T = \chi_{298} [1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2],$$

где  $\alpha, \beta$  – температурные коэффициенты электрической проводимости, зависящие от природы электролита; при условии, что  $\beta \approx 0$ :

$$\alpha = \frac{d \ln \lambda}{dT} = \frac{d \ln \chi}{dT}$$

Для сильных кислот  $\alpha = 0,0164$ , для сильных оснований  $\alpha = 0,019$ , для солей  $\alpha = 0.022$ .

В широком интервале температур зависимость эквивалентной электрической проводимости от температуры выражается уравнениями:

– в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln \lambda}{dT} = \frac{E_\lambda}{RT^2}$$

– в интегральной форме:

$$\ln \lambda = -\frac{E_\lambda}{RT} + A, \quad (4.21)$$

или

$$\lambda = A \cdot e^{-E_\lambda / RT}, \quad (4.22)$$

где  $A$  – константа, не зависящая от температуры ( $\lambda$  при  $E_\lambda \rightarrow 0$ );  $E_\lambda$  – энергия активации процесса электрической проводимости (Дж/моль):

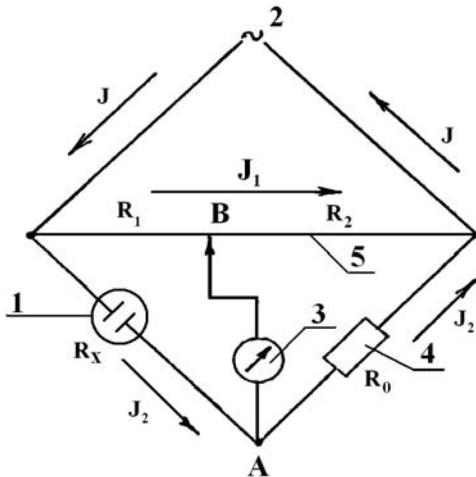
$$\ln \frac{\lambda_{T_2}}{\lambda_{T_1}} = \frac{E_\lambda}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad (4.23)$$

$$E_\lambda = \alpha \cdot RT^2$$

Зависимость удельной электрической проводимости от температуры проходит через максимум, который определяется концентрацией, типом электролита и природой растворителя.

#### 4.2.2. Методика измерения электрической проводимости растворов электролитов

Измеряемой величиной является сопротивление  $R$  раствора электро-



лита. Во избежание процессов электролиза ток в цепи в момент измерения протекать не должен. Это реализуется в компенсационной электрической схеме, называемой **мостом Кольрауша** (рис. 4.6).

Рис.4.6. Компенсационная схема для измерения электропроводности растворов электролитов: 1 – термостатированная электрохимическая ячейка с двумя электродами, площадью  $S$ , расположенными неподвижно на расстоянии  $l$  друг от друга. Ячейка заполнена раствором электролита, обладающим сопротивлением  $R_x$ ; 2 – источник переменного тока высокой частоты (2000-3000 Гц) во избежание процессов электролиза; 3 – нуль-прибор, показывающий отсутствие тока в цепи; 4,5 – известные переменные сопротивления  $R_0, R_1, R_2$

Схема работает по методу компенсации. Согласно закону Кирхгофа, ток в цепи до разветвления равен сумме токов после разветвления:

$$I = I_1 + I_2$$

Величины токов регулируются сопротивлениями  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_0$  так, чтобы на участке АВ в цепи ток стал равным нулю (скомпенсировался). В этих условиях падения напряжения в ветвях цепи станут равными:

$$\begin{cases} I_1 \cdot R_1 = I_2 \cdot R_x \\ I_1 \cdot R_2 = I_2 \cdot R_0 \end{cases}$$

Решая систему уравнений, можно найти сопротивление

$$R_x = R_0 \cdot \frac{R_1}{R_2}$$

По сопротивлению  $R_x$  рассчитывается удельная электропроводимость раствора:

$$\chi = \frac{1}{R_x} \cdot \frac{l}{S} \quad (4.24)$$

Входящая в уравнение (4.47) величина

$$\frac{l}{S} = \varphi \quad (4.25)$$

называется **постоянной прибора** (константой ячейки): это удельная электропроводимость раствора с сопротивлением 1 Ом. Константа ячейки определяется *каждый раз* по раствору с известной удельной электропроводимостью (0,02 н КСl):

$$\varphi = R_{КСl} \cdot \chi_{КСl} \quad (4.26)$$

Современные измерительные приборы сконструированы по принципу работы моста Кольрауша. С их помощью можно измерять либо сопротивление раствора  $R$ , либо удельную электропроводимость  $\chi$ .

### **Лабораторная работа 4.1. ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ**

**4.1.1. Цель работы:** Исследовать зависимость электрической проводности ( $\chi$ ,  $\Lambda$  или  $\lambda$ ) от концентрации растворов слабого электролита, из полученных экспериментальных данных вычислить  $\lambda^\infty$  и  $K_C$ , сравнить полученные значения с табличными.

#### 4.1.2. Последовательность выполнения работы

1. Собирают установку для измерения электропроводимости по одному из вариантов (указывает лаборант):

а) мост Кольрауша;

б) прибор для измерения сопротивления + ячейка;

в) прибор для измерения удельной электропроводимости + ячейка.

Ячейку и электроды тщательно промывают дистиллированной водой перед выполнением каждого пункта работы.

2. Определяют постоянную прибора  $\varphi$  (при использовании схемы вариантов а или б). Для этого заливают в ячейку  $\sim 20 \text{ см}^3$  стандартного 0,02 н раствора КСl и измеряют его сопротивление ( $R_{KCl}$ ). Зная  $R_{KCl}$  и табличное значение удельной проводимости  $\chi_{KCl}$  при данной температуре, по уравнению (4.49) рассчитывают константу ячейки. При использовании схемы варианта в измерение электропроводимости раствора КСl производят с целью оценки точности показаний прибора в сравнении с табличными значениями  $\chi_{KCl}$ .

3. Определяют удельную электрическую проводимость дистиллированной воды. Для этого заливают в ячейку  $\sim 20 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и измеряют её сопротивление или удельную электропроводимость. Значение  $\chi$  дистиллированной воды должно быть в пределах  $4,4 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (из-за растворённых в ней  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , содержащихся в воздухе). Измеренную электрическую проводимость воды или рассчитанную по уравнению:

$$\chi_{H_2O} = \frac{\varphi}{R_{H_2O}}$$

вычитают из электрической проводимости раствора для получения удельной электрической проводимости электролита:

$$\chi_{эл-та} = \chi_{р-ра} - \chi_{H_2O}$$

4. Заливают в ячейку 20 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией 1/32 г-эquiv/л. Измеряют  $R_x$  (или  $\chi_x$ ), показания заносят в табл. 4.1. Пипеткой отбирают 10 см<sup>3</sup> раствора и добавляют 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Размешивают раствор магнитной мешалкой, электродами или пипеткой. Измеряют  $R_x$  (или  $\chi_x$ ), показания заносят в табл.4.1. Операцию повторяют несколько раз.

Таблица 4.1

Раствор №		t = °C					
№ измерения	C, г-эquiv/л	R, Ом	$\chi$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\lambda$ , См·см <sup>2</sup> /г-эquiv	$\lambda^\infty$ , См·см <sup>2</sup> /г-эquiv	$\alpha$	$K_c$
1	1/32						
2	1/64						
3	1/128						
4	1/256						
5	1/512						
6	1/1024						

5. На основании полученных данных рассчитывают:

- удельную электрическую проводимость растворов всех концентраций по уравнениям (4.24) и (4.25);
- эквивалентную электрическую проводимость растворов всех концентраций по уравнению (4.12);
- строят графики зависимостей:  $\chi = f(c)$ ,  $\lambda = f(V)$ ,  $\lambda = f(\sqrt{c})$ ,  $1/\lambda = f(\lambda \cdot c)$
- по графику линейной зависимости  $1/\lambda - \lambda \cdot c$  определяют  $\lambda^\infty$  и  $K_c$ .
- сравнивают значение  $\lambda^\infty$  с рассчитанными по уравнению (4.13);
- рассчитывают степень диссоциации  $\alpha$  электролита в растворах различных концентраций по уравнению (4.14);
- строят график зависимости  $\alpha = f(c)$  ;
- рассчитывают константы диссоциации  $K_c$  по уравнению (4.2) для электролита типа 1 – 1.

На основании полученных данных делают выводы по работе.

## Лабораторная работа 4.2. ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

**4.2.1. Цель работы:** Исследовать зависимость электрической проводимости ( $\chi$ ,  $\Lambda$  или  $\lambda$ ) от концентрации растворов сильного электролита, из полученных данных вычислить  $\lambda^\infty$  и  $\Lambda$  уравнения Кольрауша, сравнить полученные значения с табличными.

### 4.2.2. Последовательность выполнения работы

1. Собирают установку для измерения электрической проводимости по одному из вариантов (указывает лаборант):

- а) мост Кольрауша;
- б) прибор для измерения сопротивления + ячейка;
- в) прибор для измерения удельной электрической проводимости + ячейка.

Ячейку и электроды тщательно промывают дистиллированной водой перед выполнением каждого пункта работы.

2. Определяют постоянную прибора  $\varphi$  (при использовании схемы вариантов а или б). Для этого заливают в ячейку  $\sim 20 \text{ см}^3$  стандартного 0,02 н раствора КСl и измеряют его сопротивление ( $R_{KCl}$ ). Зная  $R_{KCl}$  и табличное значение удельной проводимости  $\chi_{KCl}$  при данной температуре, по уравнению (4.26) рассчитывают константу ячейки. При использовании схемы варианта в измерение электропроводимости раствора КСl производят с целью оценки точности показаний прибора в сравнении с табличными значениями  $\chi_{KCl}$ .

3. Заливают в ячейку  $20 \text{ см}^3$  раствора с концентрацией 0,1 г-эquiv/л. Измеряют  $R_x$  (или  $\chi_x$ ), показания заносят в табл. 4.2. Пипеткой отбирают  $10 \text{ см}^3$  раствора и добавляют к нему  $10 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Размешивают раствор магнитной мешалкой, электродами или пипеткой. Изме-

ряют  $R_x$  (или  $\chi_x$ ), показания заносят в табл. 4.2. Операцию повторяют несколько раз.

5. На основании полученных данных рассчитывают:

- удельную электрическую проводимость растворов всех концентраций по уравнениям (4.24) и (4.25);
- эквивалентную электропроводимость растворов всех концентраций по уравнению (4.12);

Таблица 4.2

Раствор №		t = °C			
№ измерения	C, г-эquiv/л	R, Ом	$\chi,$ Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\lambda,$ См·см <sup>2</sup> /г-эquiv	$f_\lambda$
1	0,1				
2	0,05				
3	0,025				
4	0,0125				
5	0,00625				
6	0,003125				

- строят графики зависимостей:  $\chi = f(c)$ ,  $\lambda = f(V)$ ,  $\lambda = f(\sqrt{c})$ ,  $1/\lambda = f(\lambda \cdot c)$ .
- по графику линейной зависимости  $\lambda - \sqrt{c}$  определяют  $\lambda^\infty$  и  $A$ . Сравнивают значение  $\lambda^\infty$  и  $A$  с рассчитанными по уравнениям (4.13) и (4.17);
- оценивают релаксационный и электрофоретический эффекты торможения движения ионов по уравнению (4.18);
- рассчитывают коэффициент электропроводности  $f_\lambda$  растворов всех концентраций по уравнению (4.16).

На основании экспериментальных данных делают выводы по работе.

### Лабораторная работа 4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**4.3.1. Цель работы:** кондуктометрическим методом определить произведение растворимости малорастворимого электролита при различных

температурах, вычислить изменение термодинамических функций ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) процесса растворения, сравнить полученные значения с табличными.

#### 4.3.2. Последовательность выполнения работы

1. Собирают схему для измерения электропроводимости по одному из вариантов (указывает лаборант):

а) мост Кольрауша;

б) прибор для измерения сопротивления + ячейка;

в) прибор для измерения удельной электропроводимости + ячейка.

Ячейку и электроды тщательно промывают дистиллированной водой перед выполнением каждого пункта работы.

2. Определяют постоянную прибора  $\varphi$  (при использовании схемы вариантов а или б). Для этого заливают в ячейку  $\sim 20 \text{ см}^3$  стандартного 0,02 н раствора KCl и измеряют его сопротивление ( $R_{KCl}$ ). Зная  $R_{KCl}$  и табличное значение удельной проводимости  $\chi_{KCl}$  при данной температуре, по уравнению (4.26) рассчитывают константу ячейки. При использовании схемы варианта в измерение электропроводимости раствора KCl производится с целью оценки точности показаний прибора в сравнении с табличными значениями  $\chi_{KCl}$ .

3. Определяют удельную электрическую проводимость дистиллированной воды. Для этого заливают в ячейку  $\sim 20 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и измеряют её сопротивление или удельную электропроводимость. Значение  $\chi$  дистиллированной воды должно быть в пределах  $4,4 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (из-за растворенных в ней  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , содержащихся в воздухе). Для вычисления  $\chi$  электролита измеренную электрическую проводимость воды или рассчитанную по уравнению:

$$\chi_{H_2O} = \frac{\varphi}{R_{H_2O}}$$

вычитают из электрической проводимости раствора:

$$\chi_{\text{эл-та}} = \chi_{\text{р-ра}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}}$$

4. Приготавливают раствор малорастворимой соли при температуре  $T_1$ . Для этого небольшое количество соли растирают в ступке, помещают в коническую колбу с притертой пробкой и 2 – 3 раза промывают дистиллированной водой для удаления легкорастворимых примесей. Отмытую соль заливают  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и, плотно закрыв колбу пробкой, непрерывно взбалтывают в течение 20 мин. Полученную суспензию отфильтровывают через стеклянный фильтр, а осадок употребляют для получения насыщенного раствора.

Приготавливают еще такой же насыщенный раствор, и полученную суспензию профильтровывают через осадок на фильтре. Такое фильтрование предупреждает образование пересыщенных растворов.

5. Измеряют сопротивление  $R_x$  или электрическую проводимость  $\chi$  полученного раствора при температуре  $T_1$ .

6. Осадок помещают в колбу и вновь заливают дистиллированной водой. Погружают колбу в термостат при более высокой температуре  $T_2$ , выдерживают колбу в течение 20 мин., непрерывно перемешивая. Дают осадку отстояться, раствор сливают в сосуд для измерения электрической проводимости.

7. Измеряют сопротивление  $R_x$  или удельную электрическую проводимость  $\chi$  раствора при температуре  $T_2$ . Результаты измерений заносят в табл. 4.3.

На основании полученных данных рассчитывают:

- удельную электропроводимость соли:

$$\chi_{\text{эл-та}} = \chi_{\text{р-ра}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}}$$

- растворимость соли ( $S$ , моль/л) при различных температурах:

$$S = c = \frac{\chi_{\text{соли}} \cdot 10^3}{\lambda} \approx \frac{\chi_{\text{соли}} \cdot 10^3}{\lambda^\infty}$$

Таблица 4.3

Раствор соли.....

$T, K$	$R_T,$ Ом	$\chi_T,$ Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$L_T$	$\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль·К)

- произведение растворимости ( $L$ ) соли при различных температурах;
- дифференциальную теплоту растворения соли (4.9). Если растворимость определена при 3–4 значениях температуры, то величину  $\Delta H^\circ$  следует определять из графика зависимости  $\ln S - 1/T$  в соответствии с уравнением (4.8);
- константу равновесия процесса растворения (4.5);
- изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) в процессе растворения (4.10):
- изменение энтропии ( $\Delta S^\circ$ ) в процессе растворения (4.11):

Полученные данные заносят в табл. 4.3, делают выводы по проделанной работе.

#### **Лабораторная работа 4.4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ДИССОЦИАЦИИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**4.4.1. Цель работы:** получить зависимость электрической проводимости растворов электролита от температуры. Рассчитать константы диссоциации и изменение термодинамических функций процесса диссоциации при различных температурах.

##### **4.4.2. Последовательность выполнения работы.**

1. Собирают схему для измерения электропроводимости по одному из вариантов (указывает лаборант):

- а) мост Кольрауша;
- б) прибор для измерения сопротивления + ячейка;
- в) прибор для измерения удельной электропроводимости + ячейка.

Ячейку и электроды тщательно промывают дистиллированной водой перед выполнением каждого пункта работы.

2. Определяют постоянную прибора  $\varphi$  (при использовании схемы вариантов *a* или *б*). Для этого заливают в ячейку  $\sim 20 \text{ см}^3$  стандартного 0,02 н раствора КСl и измеряют его сопротивление ( $R_{KCl}$ ). Зная  $R_{KCl}$  и табличное значение удельной проводимости  $\chi_{KCl}$  при данной температуре, по уравнению (4.49) рассчитывают константу ячейки. При использовании схемы варианта *в* измерение электропроводимости раствора КСl производится с целью оценки точности показаний прибора в сравнении с табличными значениями  $\chi_{KCl}$ .

3. Определяют удельную электропроводимость дистиллированной воды. Для этого заливают в ячейку  $\sim 20 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и измеряют её сопротивление или удельную электропроводимость. Значение  $\chi$  дистиллированной воды должно быть в пределах  $4,4 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (из-за растворенных в ней  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , содержащихся в воздухе). Для вычисления  $\chi$  электролита измеренную электрическую проводимость воды или рассчитанную по уравнению:

$$\chi_{H_2O} = \frac{\varphi}{R_{H_2O}}$$

вычитают из электрической проводимости раствора:

$$\chi_{\text{эл-та}} = \chi_{\text{р-ра}} - \chi_{H_2O}$$

4. Измеряют сопротивление  $R$  или удельную электрическую проводимость  $\chi$  раствора слабого электролита концентрацией 1/32 г-экв/л при различных температурах (в интервале  $20 \div 60^\circ\text{C}$ , через каждые 10 градусов). Показания приборов заносят в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Раствор №

№ оп.	T, К	R, Ом	$\chi$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda$ , $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{г-экв}$	$\lambda_{\infty}$ , $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{г-экв}$	$\alpha$	$K_c$	$\Delta H^\circ$ , Дж/моль	$\Delta G^\circ$ , Дж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/моль·К

1										
2										
3										
4										
5										

На основании полученных данных рассчитывают:

- удельную электрическую проводимость  $\chi$  при всех температурах по уравнениям (4.24) и (4.25);
- эквивалентную электрическую проводимость  $\lambda$  при различных температурах по уравнению (4.12);
- предельную эквивалентную электропроводимость  $\lambda^\infty$  и степень диссоциации  $\alpha$  при различных температурах по уравнениям (4.20) и (4.14);
- константу диссоциации  $K_c$  при различных температурах по уравнению (4.15);
- тепловой эффект процесса диссоциации  $\Delta H^\circ$  при различных температурах по тангенсу угла наклона касательных к кривой  $\ln K_c = f(T)$ :

$$\Delta H^\circ = RT^2 \frac{d \ln K_c}{dT} = -RT^2 \operatorname{tg} \alpha ;$$

- изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) при различных температурах (4.19);
- изменение энтропии ( $\Delta S^\circ$ ) в процессе диссоциации при различных температурах (4.20).

Расчетные данные заносят в табл. 4.4, пишут выводы о проделанной работе.

#### **Лабораторная работа 4.5. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**4.5.1. Цель работы:** Получить зависимость электрической проводимости и вязкости раствора электролита от температуры, вычислить энергии активации процессов электропроводимости и вязкого течения.

#### 4.5.2. Последовательность выполнения работы

1. Определяют константу ячейки  $\varphi$  специальной конструкции (рис. 4.7). С этой целью заливают в неё  $\sim 20 \text{ см}^3$  стандартного 0,02 н раствора KCl и измеряют его сопротивление ( $R_{KCl}$ ). Зная  $R_{KCl}$  и табличное значение удельной проводимости  $\chi_{KCl}$  при данной температуре, по уравнению (4.26) рассчитывают константу ячейки.

2. Определяют удельную электропроводимость дистиллированной воды. Для этого заливают в ячейку  $\sim 20 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и измеряют её сопротивление или удельную электропроводимость. Значение  $\chi$  дистиллированной воды должно быть в пределах  $4,4 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (из-за растворенных в ней  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , содержащихся в воздухе). Для вычисления  $\chi$  электролита измеренную электрическую проводимость воды или рассчитанную по уравнению:

$$\chi_{H_2O} = \frac{\varphi}{R_{H_2O}}$$

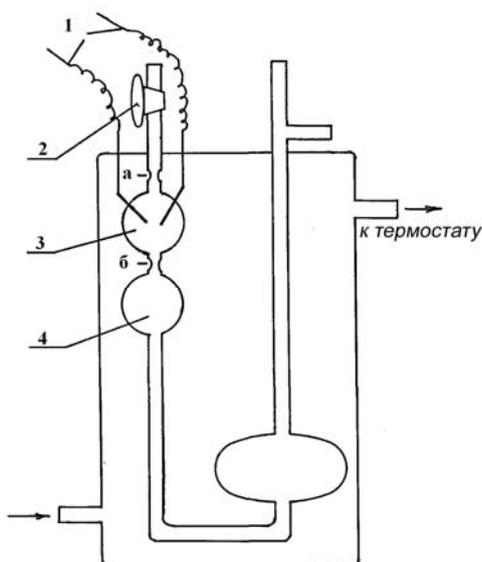
вычитают из электрической проводимости раствора:

$$\chi_{\text{эл-та}} = \chi_{\text{р-ра}} - \chi_{H_2O}$$

3. Измеряют сопротивление ( $R$ ) раствора электролита при различных температурах (в интервале  $15 \div 90^\circ\text{C}$ , через каждые 10 – 12 градусов). По-

казания заносят в табл. 4.5.

4. При тех же температурах определяют время истечения раствора электролита ( $\tau$ , с) из резервуара 3 (от отметки  $a$ ) в резервуар 4 (до отметки  $b$ ) по секундомеру. (Технику заполнения ёмкости 3 раствором объ-



ясняет лаборант). Показания заносят в табл. 4.5.

Рис. 4.7. Электрохимическая ячейка. 1 – электроды; 2 – кран; 3, 4 – резервуары; а, б – отметки

Таблица 4.5

Электролит		Растворитель				Концентрация раствора				
№ опыта	t, °C	T, K	R, Ом	$\tau$ , с	$\chi_1^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda$ , $\text{см} \cdot \text{см}^2 / \Gamma\text{-экв}$	$E_\lambda$ , Дж/моль	$\tau_0$ , с	$\eta$ , Па	$E_\eta$ , Дж/моль
1										
2										
3										
4										
5										
6										

На основании полученных данных рассчитывают:

- удельную электрическую проводимость  $\chi$  раствора электролита при различных температурах по уравнениям (4.24) и (4.25);
- эквивалентную электрическую проводимость  $\lambda$  раствора электролита при различных температурах по уравнению (4.12);
- энергию активации  $E_\lambda$  процесса электрической проводимости по уравнению (4.17);
- вязкость раствора  $\eta$  при различных температурах:

$$\eta = \frac{\tau \cdot \rho \cdot \eta_0}{\tau_0 \cdot \rho_0},$$

где  $\tau_0$  – время истечения растворителя (из графика зависимости  $\tau_0 - t^\circ\text{C}$  – в лаборатории);  $\eta_0$  – вязкость растворителя, мПа·с [5];  $\rho$ ,  $\rho_0$  – плотность раствора и растворителя, кг/м<sup>3</sup> [5];

- энергию активации  $E_\eta$  процесса вязкого течения жидкости по уравнению (4.19).

Расчетные данные заносят в табл. 4.5. Строят графики зависимости  $\ln \lambda - 1/T$  и  $\ln \eta - 1/T$ . Графически определяют из них энергии активации.

Делают выводы по проделанной работе.

### Контрольные вопросы к лабораторным работам 4.1 – 4.5

1. Какие электролиты называют сильными, слабыми? Приведите примеры.
2. Что называют степенью электролитической диссоциации, пределы ее изменения?
3. Что называют константой электролитической диссоциации? Как она зависит от температуры?
4. Какое уравнение называют законом разбавления Оствальда? Выведите его для случая диссоциации уксусной кислоты и в общем виде (для любого электролита).
5. Что называют скоростью движения, подвижностью, молярной электрической проводимостью ионов?
6. Дайте формулировки удельной, молярной и эквивалентной электрической проводимости, приведите формулы для их расчета.
7. От каких факторов зависят величины  $\chi$ ,  $\Lambda$  и  $\lambda$ ?
8. Сформулируйте закон независимого движения ионов (закон Кольрауша), обоснуйте его.
9. Уравнение Кольрауша, физический смысл констант  $\lambda^\infty$  и  $\Lambda$ .
10. В чем суть электрофоретического и релаксационного эффектов торможения ионов?
11. Средние ионные величины, вычисление  $\gamma_\pm$  по уравнению Дебая-Хюккеля.
12. Как измеряют электрическое сопротивление растворов?
13. Какие физико-химические величины можно определить на основе электрической проводимости растворов?
14. Равновесие между твердым электролитом и насыщенным раствором, растворимость  $S$ .

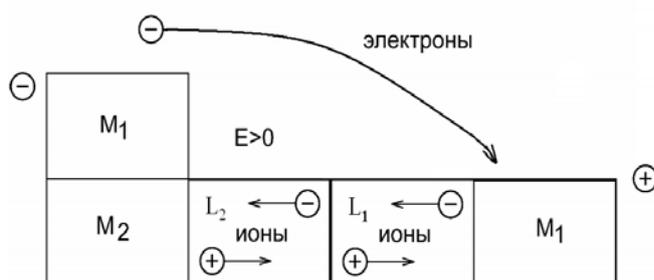
15. Что называют произведением растворимости  $L$ ? Методики определения  $L$ .
16. Вязкость растворов, методы её измерения, зависимость от температуры.
17. Методы определения изменения термодинамических функций ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) процесса электролитической диссоциации.

### 4.3. РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ

Одним из самых перспективных, универсальных и простых в экспериментальном исполнении методов определения различных физико-химических параметров растворов и химических реакций является **потенциометрический метод**. Его суть заключается в экспериментальном измерении электродвижущей силы (ЭДС), которая пропорциональна максимальной полезной работе  $W'_{\max}$  химической реакции, протекающей обратимо в гальваническом элементе.

#### 4.3.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

**Электрохимическая система** – это система, состоящая из нескольких различных фаз, содержащих заряженные частицы: ионы и электроны. Электрохимическая система, производящая электрическую энергию за счет происходящих в ней химических превращений, называется **электрохимической цепью, гальваническим элементом или химическим источником тока**.



На рис.4.8. представлена **правильно разомкнутая электрохимическая цепь**, состоящая из двух электродов, каждый из которых

представляет собой металл ( $M_1$  и  $M_2$ ), опущенный в раствор ( $L_1$  и  $L_2$ ) собственной соли.

*Рис. 4.8. Схема гальванического элемента*

Условная запись этой электрохимической цепи имеет вид:



где вертикальная линия  $|$  означает границу раздела между разными фазами, а двойная вертикальная линия  $||$  – солевой мостик, соединяющий растворы  $L_1$  и  $L_2$ . Из-за разности химических и электрических потенциалов частиц соприкасающихся фаз на их границах возникают скачки потенциала, которые называют:

$M_1 | M_2$  – "металл–металл" – **контактный потенциал** (скачок потенциала);

$M | L_1$  – "металл–раствор" – **электродный потенциал**;

$L_1 || L_2$  – "раствор–раствор" – **диффузионный потенциал**.

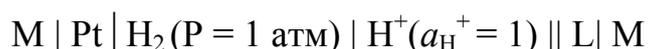
Если к концам такой цепи присоединить вольтметр, то обнаруживается разность потенциалов. Разность потенциалов, измеренная в том случае, когда через вольтметр (внешнюю цепь) с сопротивлением  $R \rightarrow \infty$  протекает ток  $I \rightarrow 0$ , называют **электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента**.

При движении электрических зарядов в цепи, как показано на рис. 4.8, левый электрод  $M_2$  является отрицательным полюсом электрохимической цепи, а правый электрод  $M_1$  – положительным полюсом. При этом ЭДС цепи  $E > 0$ .

**Электродный потенциал.** Самыми большими из показанных на рис.4.8 являются скачки потенциала на границе "металл – раствор". Поскольку экспериментально нельзя определить абсолютную разность (скачок) потенциалов между двумя различными фазами ( $M_2|L$ ;  $L|M_1$ ), вводится

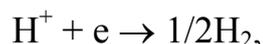
условная шкала относительных величин. Эти величины называют электродными потенциалами.

Согласно конвенции Международного союза по чистой и прикладной химии (IUPAC, 1953 г.), **электродный потенциал E** – это ЭДС цепи, составленной из исследуемого электрода |L| M (справа) и стандартного водородного электрода (слева):



Тогда знак потенциала исследуемого электрода совпадает со знаком ЭДС цепи. При этом считается, что диффузионный потенциал между растворами  $L_1 || L_2$   $E_d \approx 0$  практически устранен – или  $E_d = \text{const}$  – диффузионный потенциал не устранен и через границу между растворами осуществляется перенос ионов.

**Стандартный водородный электрод** (электрод сравнения) – это водородный электрод с активностью ионов  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) в растворе, равной 1, и парциальным давлением газообразного водорода, равным 1 атм. На водородном электроде протекает реакция:



и его потенциал принимается равным нулю при любой температуре.

Кроме стандартного водородного электрода в качестве электродов сравнения могут использоваться: хлорид-серебряный, каломельный, ртутно-сульфатный и ртутно-оксидный электроды.

Измерение электродного потенциала относительно любого из этих электродов сравнения прибавит к его величине константу, т.е. приведет только к сдвигу шкалы.

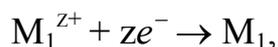
**Стандартный электродный потенциал  $E^\circ$**  – это ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного электрода и исследуемого электрода в стандартных условиях (т.е. при активности потенциалопределяющих веществ в растворе, равной 1).

Стандартные электродные потенциалы и отвечающие им электродные реакции восстановления табулированы, т.е. сведены в таблицы [1].

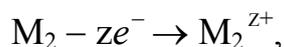
Знак стандартного электродного потенциала означает, что потенциал данного электрода более положителен или более отрицателен, чем потенциал стандартного водородного электрода.

Величина стандартного электродного потенциала характеризует способность компонентов электрохимической системы  $M_1|M_2|L_2||L_1|M_1$  к окислению-восстановлению в стандартных условиях.

На электроде с более положительным стандартным электродным потенциалом протекает реакция восстановления (присоединение электронов):



а на электроде с более отрицательным стандартным электродным потенциалом протекает реакция окисления (отдача электронов):



где  $z_+$ ,  $z_-$  – заряды ионов.

**ЭДС электрохимической цепи – разность электродных потенциалов.** ЭДС любой электрохимической цепи равна разности электродных потенциалов, выраженных в одной и той же шкале, т.е. относительно одного и того же электрода сравнения:

$$E = E_+ - E_-$$

Если между растворами диффузионный потенциал не устранен, то

$$E = E_+ - E_- \pm E_D$$

**Стандартная ЭДС электрохимической цепи – это разность стандартных электродных потенциалов:**

$$E^\circ = E_+^\circ - E_-^\circ$$

где  $E^\circ$ ,  $E_+^\circ$ ,  $E_-^\circ$  – постоянные величины при  $P$ ,  $T = \text{const}$ .

**Зависимость ЭДС электрохимической цепи и электродного потенциала от активности компонентов электродных реакций.** Химическую реакцию, которая сопровождается переходом электронов между частицами двух участвующих в реакции веществ, можно записать в виде:



где Ox – окисленная форма; Red – восстановленная форма;  $v_1$  и  $v_2$  – стехиометрические коэффициенты. В электрохимической цепи реакция (4.27) разбивается на два электродных процесса (две полуреакции), которые разделены в пространстве:

$\oplus \text{Ox}_1 + z_1 e \rightarrow \text{Red}_1$  - восстановление на положительном электроде (катоде)

$\ominus \text{Red}_2 - z_2 e \rightarrow \text{Ox}_2$  - окисление на отрицательном электроде (аноде).

При этом стехиометрические коэффициенты  $v_1$  и  $v_2$  реакции (4.27) соответствуют условию:

$$v_1 z_1 = v_2 z_2 = n,$$

где  $n$  – число электронов, которое должно пройти через электрохимическую цепь при однократном протекании реакции (4.27).

Потенциал каждого из электродов зависит от активностей ( $a_i$ ) участвующих в электродной реакции ионов по уравнению Нернста:

$$E_i = E_i^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{\text{ox}}^{v_i} \text{ (окисленная форма)}}{a_{\text{red}}^{v_i} \text{ (восстановленная форма)}} \quad (4.28)$$

ЭДС цепи, определяемая как разность электродных потенциалов, также рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E = E_+ - E_- = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}_1}^{v_1} \cdot a_{\text{red}_2}^{v_2} \text{ исходные вещества}}{a_{\text{red}_1}^{v_1} \cdot a_{\text{ox}_2}^{v_2} \text{ продукты реакции}} \quad (4.29)$$

Как следует из уравнений Нернста, электродные потенциалы зависят от активностей (концентраций) потенциалопределяющих веществ (ионов). Вместе с тем электродные потенциалы зависят от активностей (концентраций) всех ионов, присутствующих в растворе и определяющих ионную силу

раствора. С ионной силой раствора связан коэффициент активности потенциалопределяющего вещества, а, следовательно, и его активность.

**Зависимость ЭДС электрохимической цепи от температуры.** ЭДС электрохимической цепи, работающей в обратимых условиях при  $P, T = \text{const}$ , пропорциональна максимальной полезной работе, совершаемой цепью:

$$W'_{\max} = -\Delta G_{P,T} = n \cdot F \cdot E,$$

где  $F = 96485$  Кл/моль – постоянная Фарадея;  $n$  – число электронов, участвующих в суммарной электрохимической реакции;  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса в процессе протекания химической реакции в гальваническом элементе. С учетом уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{d\Delta G}{dT} \right)_P,$$

где  $\left( \frac{d\Delta G}{dT} \right)_P = -\Delta S$  получается уравнение, выражающее зависимость ЭДС обратимо работающей электрохимической цепи от температуры:

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \left( \frac{dE}{dT} \right)_P,$$

где  $\Delta H$  – тепловой эффект той же химической реакции, протекающей не-обратимо **вне** электрохимической цепи при  $P, T = \text{const}$ :

$$\left( \frac{dE}{dT} \right)_P = \frac{\Delta S}{nF}$$

– температурный коэффициент ЭДС, характеризующий изменение энтропии в ходе реакции:

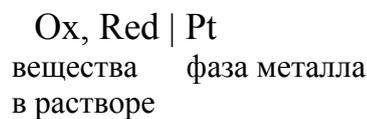
$$T\Delta S = q = T \cdot n \cdot F \left( \frac{dE}{dT} \right)_P$$

$q$  – тепловой эффект той же химической реакции, протекающей обратимо в электрохимической цепи при  $P, T = \text{const}$ .

### **Классификация электродов**

**Обратимые электроды.** Электрод – электрохимическая система, состоящая минимум из двух фаз, на границе которых протекают окислительные или восстановительные процессы. Электрод включает в себя электрический проводник I рода (металл, уголь) и проводник II рода (раствор, расплав). На обратимых электродах в зависимости от условий протекают одни и те же полуреакции либо в прямом, либо в обратном направлении.

В соответствии с IUPAC для электродов принята следующая форма записи (например, для окислительно-восстановительного электрода):

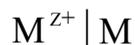


Уравнение электродной реакции



### 1. Электроды I рода:

1). **Активный металл (М)**, меняющий свою степень окисления во время электродной реакции, погруженный в раствор, содержащий его ионы:



Электродная реакция:



Потенциал электрода (здесь и далее принято обозначать электродный потенциал  $E$ , а стандартный электродный потенциал –  $E^\circ$ ):

$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M}}}$$

где  $z^+$  – заряд катиона в растворе;  $a_{\text{M}}^{z+}$  – активность катионов в растворе

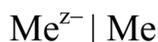
$a_{\text{M}}$  – активность металла. Для металлов, не содержащих примесей,  $a_{\text{M}} = 1$ .

Поэтому

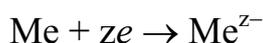
$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}}$$

Такие электроды называют **обратимыми по катиону**, так как их потенциал непосредственно зависит от концентрации (активности) катионов в растворе.

2). **Металлоид (Me)** – неметалл, погруженный в раствор, содержащий его ионы:



Электродная реакция:



Потенциал электрода:

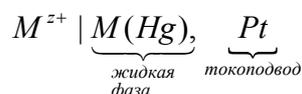
$$E_{\text{Me}^{z-}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z-}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{z-}}},$$

где  $z^-$  – заряд аниона в растворе;  $a_{\text{Me}^{z-}}$  – активность аниона в растворе;  $a_{\text{Me}}$  – активность металлоида. Если принять  $a_{\text{Me}} = 1$ , то

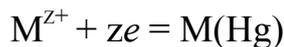
$$E_{\text{Me}^{z-}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z-}/\text{Me}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z-}}$$

Такие электроды называют обратимыми по аниону, так как их потенциал непосредственно зависит от концентрации (активности) анионов в растворе.

3). **Амальгама металла** (раствор металла в ртути – M(Hg)), погруженная в раствор, содержащий катионы этого металла ( $\text{M}^{z+}$ ):



Электродная реакция:

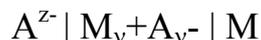


Потенциал электрода

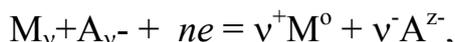
$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M(Hg),Pt}} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M(Hg),Pt}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M(Hg)}}}$$

где  $a_{\text{M}^{z+}}$  – активность катионов металла в растворе,  $a_{\text{M(Hg)}} \neq 1$  – активность металла в амальгаме.

**2. Электроды II рода.** Активный металл (М), покрытый слоем его малорастворимого соединения ( $M_{v^+}A_{v^-}$ ) (соли, оксида, гидроксида) и погруженный в раствор хорошо растворимого электролита, содержащий тот же анион ( $A^{z^-}$ ), что и малорастворимое соединение:



Электродная реакция



где  $n = v^+z^+ = v^-|z^-|$  – число электронов.

Потенциал электрода с учетом того, что активность чистых твердых фаз  $a_M = 1$  и  $a_{M_{v^+}A_{v^-}} = 1$ :

$$E_{A^{z^-} / M_{v^+}A_{v^-} / M} = E_{A^{z^-} / M_{v^+}A_{v^-} / M}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{z^-}}^{v^-}$$

или

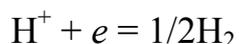
$$E_{A^{z^-} / M_{v^+}A_{v^-} / M} = E_{M^{z^+} / M}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln L - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{z^-}}$$

где  $L = a_{M^{z^+}}^{v^+} \cdot a_{A^{z^-}}^{v^-}$  – произведение растворимости малорастворимого соединения. Потенциалы электродов II рода стабильны во времени и мало меняются с температурой. Поэтому электроды II рода чаще всего используют в качестве электродов сравнения.

**3. Газовые электроды** - электрический проводник I рода из инертного материала (Pt, Au, Ir, C), контактирующий одновременно с газом и с раствором, содержащим ионы этого газа. Газовые электроды могут быть обратимыми относительно катиона (водородный) или относительно аниона (хлорный, кислородный). Пример: водородный электрод (нестандартный)



Электродная реакция:



Потенциал электрода:

$$E_{H^+/H_2, Pt} = E_{H^+/H_2, Pt}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{1/2H_2}}, \quad \text{где } E_{H^+/H_2, Pt}^\circ = 0$$

При низких давлениях активность газа  $a_{H_2}$  можно заменить на его относительное парциальное давление  $\tilde{P}_{H_2}$ :

$$E_{H^+/H_2, Pt} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln \tilde{P}_{H_2}$$

Если  $\tilde{P}_{H_2} = 1$  атм, то

$$E_{H^+/H_2, Pt} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = -\frac{2,3RT}{F} pH$$

Водородный электрод может быть использован для измерения рН растворов в пределах от 1 до 8.

**4. Окислительно-восстановительные электроды.** Редокс-электрод – система, состоящая из инертного электрического проводника I рода, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы одного и того же химического элемента (вещества):



Электродная реакция



Электродный потенциал

$$E_{\text{ox,red} / \text{Pt}} = E_{\text{ox,red} / \text{Pt}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

где  $n = z_{\text{ox}} - z_{\text{red}}$  – число электронов.

**5. Ионоселективные электроды** – электроды, потенциал которых пропорционален концентрации определенного вида ионов.  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CN^-$ ,  $CNS^-$  и др. Перед использованием ионообменные электроды должны быть откалиброваны.

**Классификации электрохимических цепей.** Электрохимическая

цепь (гальванический элемент) – система, состоящая минимум из двух электродов, производящая электрическую энергию за счет происходящих в ней химических превращений. Электрохимические цепи классифицируются по двум признакам, не связанным между собой:

1) По источнику электрической энергии в цепи:

- физические
- химические
- концентрационные

2) По наличию границ растворов (наличию диффузионных потенциалов): без переноса (без жидкостной границы), с переносом (с жидкостной границей).

### Схемы электрохимических цепей

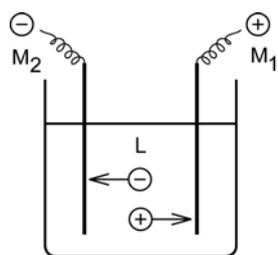


Рис. 4.9. Цепь без переноса.

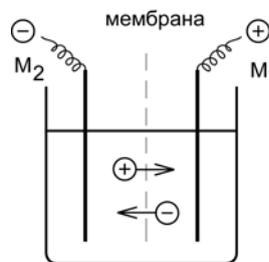


Рис. 4.10. Цепь с переносом

(диффузионный потенциал не устранен)

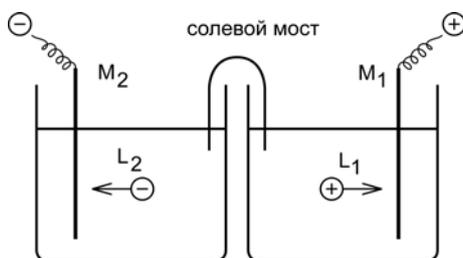
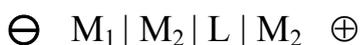


Рис. 4.11. Цепь с переносом (диффузионный потенциал устранен)

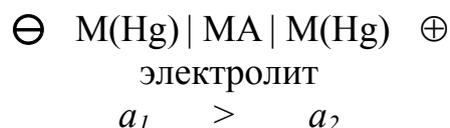


**Концентрационные цепи** – цепи, состоящие из электродов, на которых протекают идентичные по природе электрохимические реакции. Элек-

троды отличаются только активностями ( $a$ ) (концентрациями) участвующих в реакции компонентов. Источник электрической энергии – различные активности компонентов.

**Концентрационные цепи без переноса** – содержат один электролит.

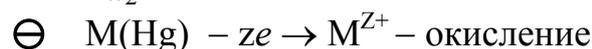
**Амальгамные цепи** – состоят из двух одинаковых по своей природе амальгамных электродов с различными активностями металла в амальгамах ( $a_1$  и  $a_2$ ):



Электродные реакции:



$a_2$

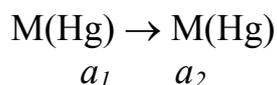


$a_1$

Электродный потенциал каждого электрода:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M(Hg)}}$$

Суммарный процесс в гальваническом элементе заключается в переходе металла из более концентрированной амальгамы в менее концентрированную и не является электрохимической реакцией:



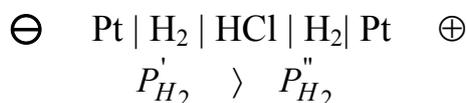
ЭДС цепи

$$E = E_+ - E_- = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

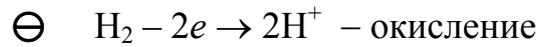
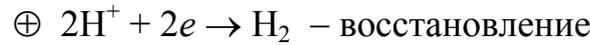
так как активность катионов металла в растворе  $a_{\text{M}^+} = \text{const}$  и

$$E^\circ = E_+^\circ - E_-^\circ = 0$$

**Газовые цепи** - состоят из двух одинаковых газовых электродов с различным давлением газа (P):



Электродные реакции



Электродный потенциал каждого электрода.

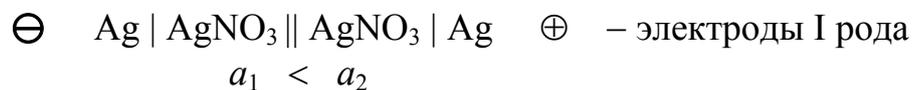
$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}}$$

Суммарный процесс состоит в выравнивании давлений газа. ЭДС цепи:

$$E = E_+ - E_- = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P'_{\text{H}_2}}{P''_{\text{H}_2}}$$

**Концентрационные цепи с переносом** – состоят из двух одинаковых электродов с различной активностью электролитов. Между двумя растворами электролита имеется граница соприкосновения (диафрагма, мембрана, солевой мост).

В **катионных** концентрационных цепях с переносом оба электрода обратимы по катиону:

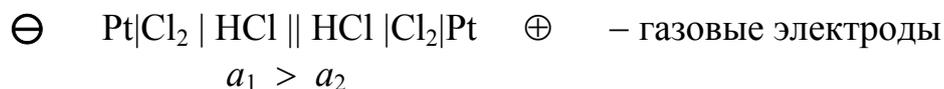


ЭДС цепи

$$E = t_- \cdot \frac{\nu RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}}$$

где  $t_-$  – число переноса аниона;  $\nu$  – число ионов, на которое диссоциирует одна молекула электролита;  $a_{\pm}$  – средняя ионная активность ионов.

В **анионных** концентрационных цепях с переносом оба электрода обратимы по аниону.



ЭДС цепи:

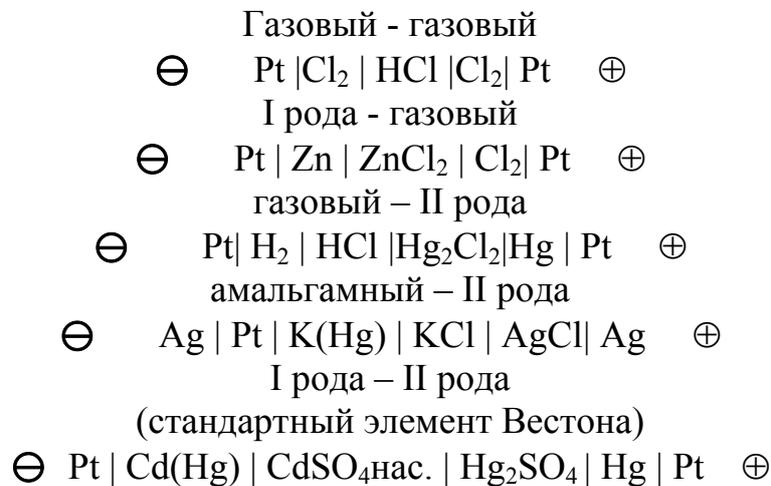
$$E = t_+ \cdot \frac{\nu RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}}$$

где  $t_+$  – число переноса катионов.

**Химические цепи** – состоят из двух электродов, на которых протекают различные по природе электрохимические реакции.

**Химические цепи без переноса** могут быть двух видов:

1) содержат один электролит, но один электрод обратим по катиону, а другой по аниону:



ЭДС элемента Вестона:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}(\text{Hg})} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\pm \text{CdSO}_4}^2, \text{ где } a_{\pm \text{CdSO}_4}^2 = a_{\text{CdSO}_4}$$

отличается высокой стабильностью и малым температурным коэффициентом:

$$E = 1.01830 - 4,06 \cdot 10^{-5} \cdot (t - 20), \text{ В}$$

$$dE/dT = -4,06 \cdot 10^{-5} \text{ В/град}$$

Поэтому элемент Вестона используется в качестве стандартного элемента при потенциометрических измерениях;

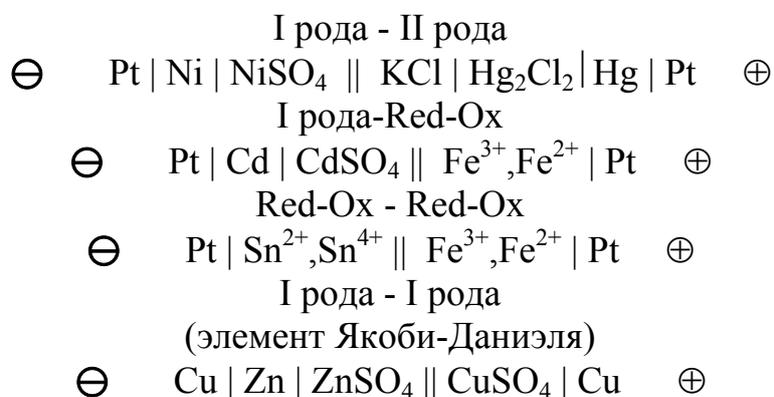
2) содержат один электролит, но оба электрода обратимы по аниону:

II рода – газовый



ЭДС цепи:  $E = E^0 = \text{const}$  – не зависит от концентрации электролита KCl.

*Химические цепи с переносом* - содержат два электролита, которые контактируют между собой через диафрагму, мембрану или солевой мост:



### 4.3.2. МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения ЭДС следует проводить в равновесных условиях, то есть при отсутствии тока в цепи. Это достигается при использовании метода компенсации (рис.4.9), в котором разность потенциалов на концах цепи компенсируется выверенной по эталону разностью потенциалов от внешнего источника тока.

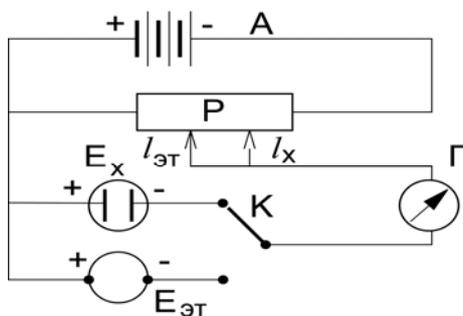


Рис. 4.9. Электрическая схема. А - внешний источник тока (аккумулятор); Р – реохорд (потенциометр); Г - гальванометр (нуль-прибор); E<sub>эт</sub> - эталонный элемент (Вестона); E<sub>x</sub> - цепь с неизвестной ЭДС.

ЭДС исследуемого гальванического элемента рассчитывается по формуле:

$$E_x = E_{эт} \cdot \frac{l_x}{l_{эт}}$$

где E<sub>эт</sub> – ЭДС элемента Вестона; l<sub>x</sub>, l<sub>эт</sub> – показания реохорда.

Современные измерительные приборы обладают высоким входным сопротивлением ( $R > 10^9 \text{ Ом}$ ) и способны непосредственно измерять ЭДС гальванических элементов при отсутствии тока во внешней цепи.

**Потенциометрия** - измерение ЭДС электрохимических цепей для определения физико-химических характеристик растворов и химических реакций. Потенциометрическим методом могут быть определены:

1). Изменения термодинамических функций химических реакций. ЭДС электрохимической цепи измеряют при различной температуре, и (графически или аналитически) определяют **температурный коэффициент ЭДС**:

$$\frac{dE}{dT} = \operatorname{tg} \alpha \quad \text{в координатах } E = f(T).$$

Изменения термодинамических функций химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, рассчитывают по формулам:

$$\begin{aligned} \Delta S_T &= nF \left( \frac{dE}{dT} \right)_p \\ \Delta G_T &= -nFE_T \\ \Delta H_T &= \Delta G_T + T\Delta S_T = -nF \left[ E - T \left( \frac{dE}{dT} \right)_p \right] \end{aligned}$$

Для реакций, протекающих в конденсированной фазе

$$\Delta U_T = \Delta H_T - p \cdot \Delta V \approx \Delta H_T$$

$$\Delta A_T = \Delta G_T - p \cdot \Delta V \approx \Delta G_T$$

2). Константы равновесия химических реакций

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K_a$$

откуда

$$\ln K_a = E^\circ \cdot \frac{zF}{RT},$$

где  $K_a$  – константа равновесия химической реакции;  $E^o = E_+^o - E_-^o$  – стандартная ЭДС электрохимической цепи;  $n$  – число электронов для суммарной реакции.

3). Числа переносов ионов (по ЭДС концентрационных цепей с переносом)

$$t_- = \frac{zFE}{\nu RT} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}}$$

$$t_+ = \frac{zFE}{\nu RT} \ln \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}}$$

$$t_+ + t_- = 1$$

4). Произведения растворимости ( $L$ ) малорастворимых соединений:

$$\ln L = \frac{zF}{RT} (E_{II}^o - E_I^o),$$

где  $E_I^o$  – стандартный потенциал электрода I рода, обратимого по катиону малорастворимого соединения;  $E_{II}^o$  – стандартный потенциал электрода II рода, обратимого по аниону малорастворимого соединения

5) pH растворов.

При измерении pH растворов электрохимические цепи должны состоять из индикаторных электродов (потенциалы которых зависят от pH) и электродов сравнения. Индикаторные электроды: водородный, хингидронный, стеклянный.

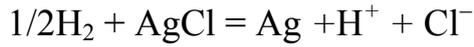
6) Стандартные потенциалы, активность и коэффициенты активности электролитов.

Для этих целей используются электрохимические цепи с одним электролитом (без переноса), электроды которых обратимы относительно катиона и аниона электролита.

**Пример:**



Суммарная реакция в цепи:



ЭДС цепи

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-})$$

где  $E^\circ = E_+^\circ - E_-^\circ = E_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}}^\circ$ .

Активности ионов можно выразить через моляльность  $m$  и средний ионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$ . Для HCl:

$$a_+ \cdot a_- = a_{\pm}^2$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m \nu_{\pm}$$

Тогда:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}^2 = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

или

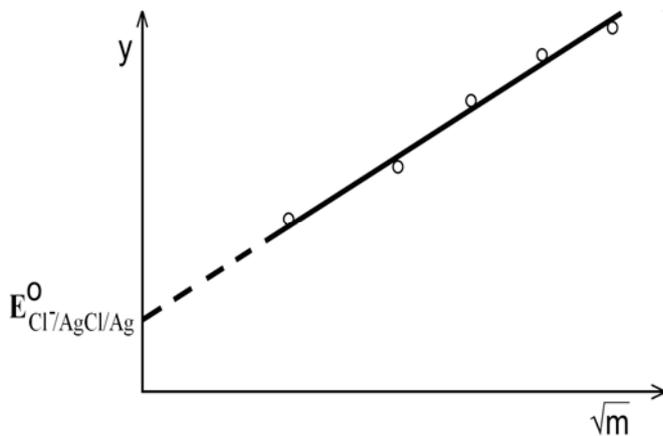
$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

По теории Дебая-Хюккеля для разбавленных растворов электролитов типа I-I:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot 1 \cdot 1 \sqrt{m}$$

Поэтому:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^\circ + \frac{2.3 \cdot 2A \cdot RT}{F} \sqrt{m}, \quad \text{где} \quad E + \frac{2RT}{F} \ln m = y.$$



Величина  $y$  – функция моляльности раствора, которую рассчитывают по экспериментальным значениям ЭДС ( $E$ ) для растворов HCl различных концентраций.

По полученным данным строят график зависимости  $y =$

$f(\sqrt{m})$  – прямая линия (рис. 4.10).

Рис.4.10. Зависимость функции  $y$  от концентрации раствора.

При экстраполяции на ось ординат  $m \rightarrow 0$ ,  $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ ,  $\ln \gamma_{\pm} \rightarrow 0$  и

$$E = \frac{2RT}{F} \ln m = y = E^{\circ}$$

где  $E^{\circ}$  – стандартный потенциал хлорид-серебряного электрода.

Средний ионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$  рассчитывают по известному значению стандартного потенциала  $E^{\circ}$ .

$$\ln \gamma_{\pm HCl} = \frac{(\varphi^{\circ} - E) \cdot F}{2RT} - \ln m$$

Среднюю ионную активность  $a_{\pm}$  рассчитывают по уравнению:

$$\ln a_{\pm HCl} = \frac{(\varphi^{\circ} - E) \cdot F}{2RT}$$

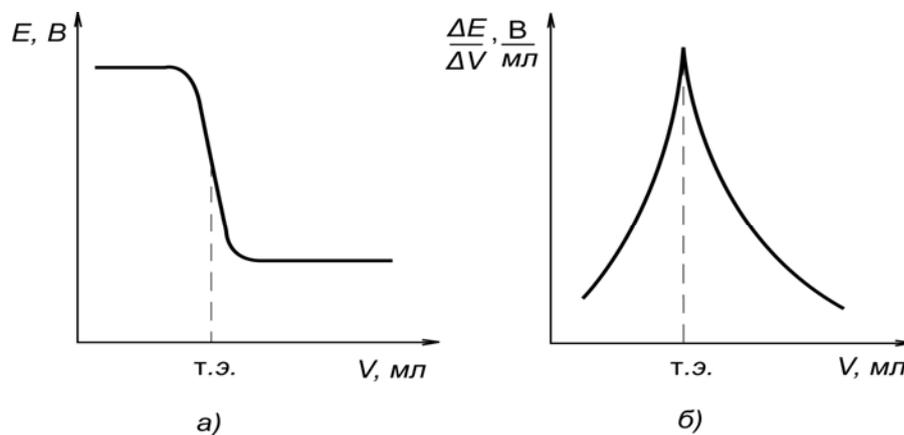
7) Активность ( $a_2$ ) и коэффициент активности ( $\gamma_2$ ) металла в амальгаме

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_1 \cdot x_1}{\gamma_2 \cdot x_2} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

где  $\gamma_1$ ,  $a_1$  – известные величины,  $x_1$ ,  $x_2$  – концентрации в молярных долях.

8) Точка эквивалентности при титровании.

При потенциометрическом титровании анализируется зависимость электродного потенциала (или ЭДС) от состава раствора. Точка эквивалентности соответствует скачку электродного потенциала на кривой титрования (рис. 4.11).



*Рис. 4.11. Кривые титрования: а) интегральная; б) дифференциальная (V – объем титранта).*

Вид кривых титрования зависит от природы реагирующих веществ.

Индикаторные электроды выбираются в соответствии с химической реакцией. Электроды сравнения предпочтительно использовать те, которые исключают диффузионный скачок потенциала.

### **4.3.3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ**

#### **Лабораторная работа 4.6. ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ЭЛЕМЕНТА**

#### **ДАНИЭЛЯ – ЯКОБИ**

**4.6.1. Цель работы:** ознакомиться с методикой составления простейших гальванических элементов, измерения их ЭДС, а также электродных потенциалов относительно электродов сравнения. По уравнению Нернста рассчитать электродные потенциалы и ЭДС элемента Якоби-Даниэля в зависимости от различной активности электролита. Сравнить экспериментальные и табличные данные.

#### **4.6.2. Порядок выполнения работы:**

##### **Часть 1. Определение ЭДС элемента**

Солевой мост заполняют насыщенным раствором хлорида калия и плотно закрывают с обоих концов пробками из фильтровальной бумаги.

Четыре стакана емкостью 50 см<sup>3</sup> наполняют наполовину растворами ZnSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>. Медную и цинковую пластины тщательно зачищают наждачной бумагой (каждую новым листом бумаги), промывают водопроводной и дистиллированной водой, просушивают фильтровальной бумагой, опускают в два стакана с соответствующими растворами солей в любом их сочетании.

Собирают гальванический элемент Якоби-Даниэля и электрическую схему (рис. 4.12).

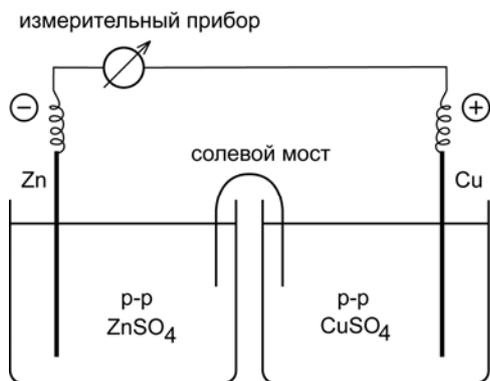


Рис. 4.12. Схема измерения ЭДС элемента Якоби-Даниэля.

Включают измерительный прибор и при установившемся показании измеряют значение ЭДС. Результат заносят в таблицу 4.6.

Таблица 4.6.

$t = \quad ^\circ\text{C}$

с, г-экв/л		E, В	CuSO <sub>4</sub>		ZnSO <sub>4</sub>		E <sub>теор.</sub> , В	%
CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>		m, моль/кг	$\gamma_{\pm}$	m, моль/кг	$\gamma_{\pm}$		
1	0,01							
1	1							
0,01	1							
0,01	0,01							

Промывают электроды и солевой мост дистиллированной водой, сушат фильтровальной бумагой. Опускают пластины в другую пару растворов. Производят измерения ЭДС, результаты заносят в таблицу.

### Обработка результатов

1. Составляют схематическую запись элемента Якоби-Даниэля.
2. Записывают уравнения электрохимических реакций, протекающих на электродах элемента Якоби-Даниэля в равновесных условиях, и выражения электродные потенциалов в соответствии с уравнением Нернста.
3. Составляют суммарную реакцию, протекающую в гальваническом элементе.
4. Записывают уравнение Нернста для ЭДС элемента.
5. Пересчитывают концентрацию растворов г-экв/л в концентрацию моль/1000 г H<sub>2</sub>O (молярная концентрация –  $m$ ).

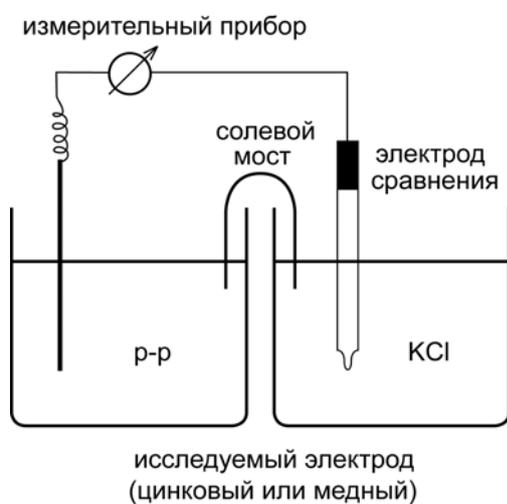
6. Учитывая, что для данных растворов электролитов

$$a_+ = \gamma_+ \cdot m_+, \quad m_+ = \nu_+ m = m, \quad \gamma_+ = \gamma_-, \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = (\gamma_+^1 \cdot \gamma_-^1)^{\frac{1}{2}} = \gamma_{\pm},$$

и тогда  $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m$ , где  $a_{\pm}$ ,  $\gamma_{\pm}$ ,  $m_{\pm}$  - активность, коэффициент активности, молярная концентрация катиона соответственно,  $\nu_+$  - число катионов,  $\nu_-$  - число анионов,  $\nu_+ + \nu_- = \nu$  - общее число ионов в молекуле электролита,  $\gamma_{\pm}$ ,  $\gamma_+$  - коэффициенты активности аниона и катиона соответственно,  $\gamma_{\pm}$  - средний ионный коэффициент активности (справочная величина). Рассчитывают ЭДС элемента по уравнению Нернста. Оценивают расхождения экспериментальных и табличных данных. Делают выводы о влиянии концентрации электролита на ЭДС элемента Якоби-Даниэля.

## Часть 2. Определение потенциалов электродов

В стакан емкостью 50 см<sup>3</sup> наливают 25 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлорида калия и опускают в него хлорид-серебряный электрод сравнения.



Готовят медный или цинковый электроды. Определяют полярность электродов по таблице стандартных электродных потенциалов.

Собирают электрическую схему (рис.4.13).

Рис. 4.13. Схема установки для определения потенциалов электродов.

При установившемся показании измеряют значение ЭДС. Результат заносят в таблицу 4.7.

Таблица 4.7

t = °C

Элемент	C,	E, В	E <sub>Cl/AgCl,Ag</sub> , В	E <sub>эксп.</sub> , В	E <sub>теор.</sub> , В	%
---------	----	------	-----------------------------	------------------------	------------------------	---

	Г-ЭКВ/л					
Ag   AgCl   KCl	1					
CuSO <sub>4</sub>   Cu	0,01					
Zn   ZnSO <sub>4</sub>	1					
KCl   AgCl   Ag	0,01					

Поочередно меняя исследуемые электроды, измеряют все значения ЭДС.

Результаты заносят в таблицу 4.7.

### Обработка результатов

1. Приводят схематическую запись исследуемых гальванических элементов.

2. Записывают уравнения электрохимических реакций, протекающих на электродах.

3. Записывают уравнения суммарных электрохимических реакций.

4. Определяют экспериментальные значения электродных потенциалов  $E_{\text{экс}}$ , используя тот факт, что ЭДС любого элемента является разностью электродных потенциалов  $E = E_+ - E_-$

5. Рассчитывают по уравнению Нернста (4.27, 4.28) потенциалы исследуемых электродов  $E_{\text{табл}}$  (см. часть 1) и сравнивают с экспериментально полученными значениями.

6. Делают выводы о влиянии активности электролита на потенциал электрода.

## Лабораторная работа 4.7. ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**4.7.1. Цель работы:** ознакомиться с методикой составления простейших гальванических элементов, содержащих окислительно-восстановительные электроды, измерить их ЭДС и электродные потенциалы относительно электрода сравнения, а также изучить влияние различных веществ на потенциалы окислительно-восстановительных электродов.

#### 4.7.2. Порядок выполнения работы

В работе рекомендуется использовать следующие ред-окс. электроды:

*Электрод № 1.*  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ .

Для приготовления окислительно-восстановительной системы необходимо смешать:

- 15 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора  $\text{FeSO}_4$  и 15 см<sup>3</sup> 0,001 М раствора  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , приготовленных на 0,5 н. серной кислоте, или

- 15 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора  $\text{FeCl}_2$  и 15 см<sup>3</sup> 0,001 М раствора  $\text{FeCl}_3$ , приготовленных на 0,1 н. соляной кислоте.

*Электрод № 2.*  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} | \text{Pt}$ .

Для приготовления окислительно-восстановительной системы необходимо смешать:

- 15 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  и 15 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

*Электрод № 3.*  $\text{I}_3^-, \text{I}^- | \text{Pt}$ .

Окислительно-восстановительная система приготовлена из 0,1 н. раствора  $\text{KI}$  и растворенного в нем 0,001 моль-экв/л кристаллического иода. Объем системы – 30 см<sup>3</sup>.

*Электрод № 4.*  $\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ | \text{Pt}$ . Для приготовления окислительно-восстановительной системы необходимо смешать:

- 25 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора  $\text{KMnO}_4$  и 5 см<sup>3</sup> 0,001 М раствора  $\text{MnSO}_4$  и добавить 2 – 3 капли концентрированной серной кислоты.

*Электрод № 5.*  $\text{Cr}^{6+}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+ | \text{Pt}$ .

Для приготовления окислительно-восстановительной системы необходимо смешать:

- 25 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и 5 см<sup>3</sup> 0,001 М раствора  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и добавить 1 – 2 капли концентрированной серной кислоты.

*Электрод № 6.*  $\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{H}^+ | \text{Pt}$ .

Для приготовления окислительно-восстановительной системы необходимо смешать:

- 10 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора NaNO<sub>3</sub> и 10 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора NaNO<sub>2</sub> и добавить 3 – 5 капель концентрированной серной кислоты.

*Электрод № 7. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> | Pt.*

Для приготовления окислительно-восстановительной системы необходимо смешать:

- 10 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора NaNO<sub>3</sub> и 10 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора NaNO<sub>2</sub> и добавить 1 - 2 кристаллика гидроксида калия.

### **Часть 1 Определение ЭДС окислительно-восстановительного элемента**

Солевой мост заполняют насыщенным раствором хлорида калия и плотно закрывают с обоих концов пробками из фильтровальной бумаги. По заданию преподавателя приготавливают в стаканах по 50 см<sup>3</sup> две окислительно-восстановительные системы.

Оба платиновых электрода выдерживают 5 мин в концентрированной HNO<sub>3</sub>, промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой, сушат фильтровальной бумагой. Электроды опускают в окислительно-восстановительные системы (растворы).

Определяют полярность клемм измерительного прибора по стандартному элементу Вестона. Пользуясь справочником, определяют полярность двух исследуемых окислительно-восстановительных электродов.

Собирают электрическую схему (рис.4.13) и включают измерительный прибор. При установившемся показании прибора результат заносят в таблицу 4.8.

Таблица 4.8

t = °C			
Электрод	E, В	E = E <sub>+</sub> – E <sub>-</sub>	% расхожде-

отрицатель- ный	положитель- ный		(часть 2)	ния результатов

Промывают солевой мост водопроводной, затем дистиллированной водой и сушат фильтровальной бумагой.

### **Обработка результатов**

1. Записывают схему исследуемого гальванического элемента.
2. Записывают уравнения электрохимических реакций, протекающих на электродах, и выражения электродных потенциалов в соответствии с уравнением Нернста.
3. Составляют суммарную реакцию, протекающую в гальваническом элементе.
4. Записывают уравнение Нернста для расчета ЭДС элемента.
5. Пользуясь справочными данными, определяют стандартную ЭДС исследуемого элемента.
6. Рассчитывают константу равновесия  $K_a$  химической реакции, протекающей в элементе, допустив, что  $K_a$  не зависит от температуры.

### **Часть 2. Определение потенциалов электродов**

Экспериментально потенциал любого электрода может быть определен лишь по отношению к электроду сравнения, потенциал которого стабилен во времени и мало зависит от температуры. Поэтому для определения потенциала каждого электрода необходимо измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из исследуемого окислительно-восстановительного электрода и хлорид-серебряного электрода сравнения ( $E = + 0,208 \text{ В}$ ).

Пользуясь справочником, определяют полярность каждого из исследуемых окислительно-восстановительных электродов по отношению к хлорид-серебряному электроду сравнения.

Собирают электрическую схему (рис. 4.13) и включают измерительный прибор. При установившемся показании прибора результат заносят в таблицу 4.9.

Таблица 4.9

t =    °C

Элемент	$E$ , В	$E_{\text{эксп.}}$ , В	$E_{\text{теор.}}$ , В	% расхождения результатов

Промывают солевой мост водопроводной, затем дистиллированной водой и сушат фильтровальной бумагой.

### Обработка результатов

Для каждого из двух гальванических элементов:

- 1) Приводят условную запись элемента;
- 2) Определяют значения электродных потенциалов на основании данных об ЭДС:  $E = E_+ - E_-$ .
- 3) Записывают уравнения электрохимических реакций, протекающих на электродах, и выражения потенциалов электродов в соответствии с уравнением Нернста.
- 4) Рассчитывают ионную силу растворов с учетом разбавления при смешении электролитов. В тех случаях, когда неизвестна концентрация среды (кислоты, щелочи), принимают её равной нулю.
- 5) Рассчитывают коэффициенты активности ( $\gamma_i$ ), а затем активность ( $a_i$ ) потенциалопределяющих ионов, используя уравнение Дебая-Хюккеля (предельный закон):

$$\lg \gamma_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{I}$$

где  $z_i$  – заряд иона,  $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$  – ионная сила раствора,  $m_i$  – моляльность ионов.

6) По уравнению Нернста рассчитывают потенциалы исследуемых окислительно-восстановительных электродов и сравнивают с экспериментальными значениями. Объясняют причину расхождения результатов.

7) Записывают суммарную реакцию, протекающую в каждом элементе

8) Записывают уравнения Нернста для расчета ЭДС каждого элемента.

### **Часть 3. Изучение влияния добавок веществ на потенциалы окислительно-восстановительных электродов**

Потенциалы окислительно-восстановительных электродов зависят, в первую очередь, от соотношения активностей (концентраций) потенциалопределяющих ионов в растворе. Увеличение концентрации окисленной формы (или уменьшение концентрации восстановленной формы) приводит к возрастанию потенциала электрода. Вместе с тем, ионы (вещества), не участвующие в электродных реакциях (индифферентные), изменяют ионную силу раствора, а, следовательно, и коэффициент активности (активность) потенциалопределяющих ионов. Это опять же приводит к изменению потенциала электрода. Те вещества, которые вступают в химическое взаимодействие с потенциалопределяющими ионами, также влияют на потенциалы электродов.

Для оценки влияния различных веществ на потенциалы электродов составляются гальванические элементы, содержащие электрод сравнения (см. часть 2).

Добавляют вещества в растворы электролитов только малыми порциями при непрерывном перемешивании раствора и в определенной последовательности. Измерения ЭДС проводят только при установившемся её значении.

В данной работе рекомендуется использовать добавки веществ:

*К электроду № 1*

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированную (по каплям);
- $\text{CH}_3\text{COONa}$  кристаллический (по 0,1 – 0,2 г) до окрашивания раствора в красный цвет;
- $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$  кристаллический (по 0,1 - 0,2 г) до обесцвечивания раствора и выпадения желтого осадка.

*К электроду № 2*

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  0,001 М раствор (по каплям) до образования темно-синего осадка.

*К электроду № 3*

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированную (по каплям) до постоянства значений ЭДС.
- $\text{H}_2\text{O}_2$  30% раствор (по каплям) до окрашивания раствора в красный цвет.
- $\text{HNO}_3$  концентрированную (по каплям) до обесцвечивания раствора.

*К электродам № 4, 5, 6, 7*

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированную (по каплям) до постоянства значений ЭДС.
- Постройте график зависимости: "потенциал электрода – число капель кислоты".

На основании полученных данных делают выводы о химизме процессов, происходящих в окислительно-восстановительной системе при добавлении веществ и изменении активности потенциалопределяющих ионов.

## **Лабораторная работа 4.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА**

### **4.8.1. Цель работы:**

- составить гальванический элемент, включающий в себя исследуемый окислительно-восстановительный электрод и электрод сравнения,

- измерить ЭДС этого элемента в зависимости от соотношения активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм в растворе,
- определить значение стандартного потенциала окислительно-восстановительного электрода,
- исследовать влияние комплексообразующих веществ на потенциал этого электрода.

#### 4.8.2. Порядок выполнения работы

В работе рекомендуется использовать следующие электроды:

*Электрод № 1.*  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  | Pt.

Для приготовления окислительно-восстановительной системы необходимо смешать:

- 0,1 М раствор  $\text{FeSO}_4$  и 0,1 М раствор  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , приготовленные на 0,1 н. серной кислоте при соотношении окисленной и восстановленной форм: 9:1; 8:2; 7:3; 6:4; 5:5; 4:6; 3:7; 2:8; 1:9. Общий объем электролита – 10 см<sup>3</sup>.

*Электрод № 2.*  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  | Pt.

Для приготовления окислительно-восстановительной системы необходимо смешать:

- 0,1 н. раствор  $\text{FeCl}_2$  и 0,1 н. раствор  $\text{FeCl}_3$ , приготовленные на 0,1 н. соляной кислоте при соотношении окисленной и восстановленной форм: 9:1; 8,2; 7:3; 6:4; 5:5; 4:6; 3:7; 2:8; 1:9. Общий объем электролита – 10 см<sup>3</sup>.

*Электрод № 3.*  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  | Pt.

Для приготовления окислительно-восстановительной системы необходимо смешать

- 0,1 н. раствор  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  и 0,1 н. раствор  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  при соотношении окисленной и восстановленной форм: 9:1; 8:2; 7:3; 6:4; 5:5; 4:6; 3:7; 2:8; 1:9. Общий объем электролита – 10 см<sup>3</sup>.

## Часть 1. Определение стандартного потенциала окислительно-восстановительного электрода

Солевой мост заполняют насыщенным раствором хлорида калия, плотно закрывают с обоих концов пробками из фильтровальной бумаги. В конических колбах приготавливают 10 окислительно-восстановительных систем с различным содержанием окисленной и восстановленной форм. Платиновый электрод выдерживают 5 мин в концентрированной азотной кислоте, промывают водопроводной, затем дистиллированной водой, сушат фильтровальной бумагой. Промывание, осушку электрода и солевого моста необходимо проводить всякий раз перед погружением в другой раствор.

Определяют полярность клемм измерительного прибора по стандартному элементу Вестона. Пользуясь справочником, определяют полярность исследуемого электрода по отношению к хлорид-серебряному электроду сравнения ( $E = + 0,208$  В). Собирают электрическую схему (рис. 4.13) и включают измерительный прибор. При установившемся показании прибора результат заносят в таблицу 4.10.

Таблица 4.10.

$t = \quad ^\circ\text{C}$

Соотношение форм	$E, \text{ В}$	$E, \text{ В}$	$\ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$	$E^\circ, \text{ В}$	$I$	$\gamma_{ox}$	$\gamma_{red}$	$\ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$	$E^\circ, \text{ В}$
9:1									
8:2									
7:3									
6:4									
5:5									
4:6									

3:7									
2:8									
1:9									

### Обработка результатов

1. Записывают схему исследуемого гальванического элемента.
2. Определяют потенциалы исследуемого электрода на основании данных об ЭДС:  $E = E_+ - E_-$
3. Записывают уравнения электрохимических реакций, протекающих на электродах, и выражения электродных потенциалов в соответствии с уравнением Нернста.
4. Используя уравнение Нернста для исследуемого электрода, рассчитывают его стандартный потенциал  $E^\circ$ . При расчетах делают допущение, что

$$\ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \approx \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$

5. Рассчитывают ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2,$$

где  $m_i = \nu_i \cdot m$ ;  $m$  - моляльная концентрация электролита с учетом разбавлений.

6. Используя уравнение Дебая-Хюккеля (предельный закон)

$$\lg \gamma_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{I}$$

рассчитывают коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм, а затем  $\ln(a_{ox}/a_{red})$ .

7. По уравнению Нернста рассчитывают  $E^\circ$  и сравнивают его со значением, найденным в п. 4 и справочной величиной.
8. Записывают суммарную реакцию, протекающую в элементе.
9. По значению  $E^\circ$  определяют константу равновесия этой реакции и  $\Delta G^\circ_T$ .

10. Строят графики зависимости:

$$\varphi = f\left(\ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}\right) \quad \text{и} \quad \varphi = f\left(\ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}\right)$$

и определяют  $E^\circ$  графически.

### Часть 2. Изучение влияния комплексообразующих веществ на потенциал окислительно-восстановительного электрода

По характеру изменения потенциала окислительно-восстановительного электрода от количества добавленного комплексообразователя можно судить об окислительно-восстановительной способности раствора: чем положительнее потенциал электрода, тем больше окислительное действие раствора, и наоборот.

В окислительно-восстановительные системы (часть 1) добавляют раствор комплексообразующего вещества (по каплям) при непрерывном перемешивании.

Каждую новую порцию комплексообразователя следует добавлять только после стабилизации значения ЭДС. Объем раствора комплексообразователя должен быть в итоге около 5 см<sup>3</sup>. Результаты измерений и рассчитанные значения электродных потенциалов заносят в табл. 4.11.

Таблица 4.11

t = °C

Система с комплексообразователем			
Соотношение форм	$E$ , В	$\varphi$ , В	Вывод
9:1			
8:2			
7:3			
6:4			
5:5			

4:6			
3:7			
2:8			
1:9			

Делают выводы об окислительно-восстановительной способности системы и записывают его в табл. 4.11.

### **Лабораторная работа № 4.9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЭЛЕМЕНТЕ**

**4.9.1. Цель работы:** ознакомиться с методикой составления гальванических элементов, содержащих окислительно-восстановительные электроды, изучить влияние температуры на ЭДС элемента, а также рассчитать изменения термодинамических функций в процессе протекания электрохимической реакции.

#### **4.9.2. Порядок выполнения работы**

В работе рекомендуется использовать те же окислительно-восстановительные электроды, что и в лабораторной работе № 4.8. В растворы электродов № 4, 5, 6 добавляют по 8 - 10 капель концентрированной серной кислоты, так как их потенциал сильно зависит от рН среды.

Солевой мост заполняют насыщенным раствором хлорида калия и плотно закрывают с обоих концов пробками из фильтровальной бумаги. По заданию преподавателя приготавливают в электродных пространствах ячейки две окислительно-восстановительные системы (ячейка подсоединена к термостату). Соединяют электродные пространства солевым мостом. Выдерживают платиновые электроды 5 мин в концентрированной  $\text{HNO}_3$ , промывают водопроводной, затем дистиллированной водой, сушат фильтровальной бумагой.

Определяют полярность клемм измерительного прибора по стандартному элементу Вестона. Пользуясь справочником, определяют полярность двух исследуемых окислительно-восстановительных электродов. Собирают электрическую схему (рис. 4.12), включают измерительный прибор и термостат. Через 15 мин после установления заданной температуры производят измерения ЭДС (первый опыт – при комнатной температуре). В дальнейшем измерения ЭДС следует производить через каждые 5 – 6°, не превышая 40°C. Результаты измерений заносят в табл. 4.12.

Таблица 4.12

Т, К	$E$ , В	$dE/dT$ , В/К	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль

### Обработка результатов

1. Записывают схему исследуемого гальванического элемента.
2. Записывают уравнения электрохимических реакций, протекающих на электродах, и выражения электродных потенциалов в соответствии с уравнением Нернста.
3. Записывают суммарную реакцию, протекающую в элементе.
4. Записывают уравнение Нернста для расчета ЭДС элемента.
5. Строят график зависимости  $E = f(T)$ . Графически определяют величину и знак температурного коэффициента ЭДС. Делают вывод о влиянии температуры на ЭДС исследуемого элемента.
6. Рассчитывают изменения термодинамических функций ( $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ) в процессе протекания электрохимической реакции.
7. Используя справочные данные (значения стандартных электродных потенциалов, теплот образования, абсолютных энтропий), рассчитывают

$\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  данной реакции. Сравнивают с экспериментально полученными значениями и объясняют причины расхождения результатов.

### **Контрольные вопросы к лабораторным работам 4.6 – 4.9**

1. Какое устройство называют электрохимической цепью?
2. Опишите устройство электрохимической цепи с жидкостным соединением и без него.
3. Чем отличается реакция в электрохимической цепи от той же реакции, осуществляемой в обыкновенном сосуде?
4. Дайте определение ЭДС электрохимической цепи.
5. Дайте определение стандартному электродному потенциалу.
6. Как рассчитывают ЭДС на основе электродных потенциалов?
7. Напишите уравнение Нернста для зависимости ЭДС электрохимической цепи от активностей участников протекающей в ней реакции.
8. Каковы правила записи реакций, протекающих на отдельных электродах?
9. Напишите уравнение Нернста для потенциала электрода первого рода. От чего зависит значение и знак потенциала такого электрода?
10. Какие электрохимические цепи называют химическими? Приведите пример, напишите схему.
11. Какие электрохимические цепи называют концентрационными? Приведите пример, напишите схему.
12. Какие электроды можно применять в качестве индикаторных при измерении рН водных растворов?
13. Поданным о стандартных потенциалах установите, осуществима ли при 298 К в водном растворе реакция  $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$ . Рассчитайте константу равновесия этой реакции. (Ответ: 0,336.)
14. Рассчитайте показатель рН раствора HCl, если ЭДС электрохимической цепи, состоящей из водородного электрода ( $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ ) в иссле-

дуемом растворе и каломельного электрода ( $E_k = 0,3341$  В), при 298 К равна 0,5 В. (Ответ: 2,8).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – СПб.: Спец. лит., 1999. – 232 с.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. - М.: Высшая школа, 1984. – 560 с.
3. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – 3-е изд, испр. - М.: Химия, 1976. – 488 с.
4. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. – Т. 2. – М.: Высшая школа, 1995. – 319 с.
5. Физическая химия / Под ред. В.П. Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
6. Практикум по физической химии /Под ред. И.В. Кудряшова. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
7. Практикум по электрохимии /Под ред. Б.Б. Дамаскина. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с.
8. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. – 3-е изд., испр. – М.: Химия, 1976. – 488 с.
9. Стромберг А.Г. Физическая химия: Учебник для студ. вузов, обучающихся по хим. спец. / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.

## Работа №10. Изучение скорости разложения пероксида водорода газоволюметрическим методом

Пероксид водорода в водных растворах самопроизвольно медленно разлагается по уравнению



Скорость реакции значительно увеличивается при повышении температуры или в присутствии катализаторов: ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , смесей:  $\text{CuSO}_4 + \text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{CuSO}_4 + \text{NiSO}_4$  и многих других. В определённых условиях реакция может протекать по первому или близкому к первому порядку. За ходом процесса удобно наблюдать по изменению объема выделившегося кислорода через различные промежутки времени от начала реакции.

**Последовательность выполнения работы.** В настроенный на заданную температуру термостат поместить колбу вместимостью 200-300 мл с 50 мл раствора катализатора. Одновременно термостатировать реакционный сосуд 1

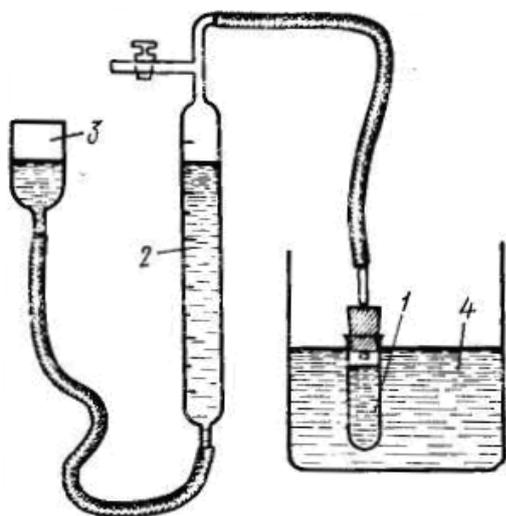


Рис. 1. Схема установки для изучения скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  газометрическим методом

(рис. 1). Спустя 15-20 мин в колбу с раствором катализатора влить определенное количество пероксида водорода (~0.7 мл), отметив этот момент как время начала реакции. Смесь тщательно размешать и поместить реакционный сосуд, заполнив его так, чтобы высота воздушного пространства между уровнем жидкости и пробкой не превышала 2 см. Сосуд с реакционной смесью поместить в термостат 4 и соединить с измерительной системой, состоящей из уравнительного сосуда 3 и бюретки 2,

заполненных подкрашенной водой. Верхний кран в течение 1-2 мин держать открытым (связанным с атмосферой) для вытеснения воздуха выделяющимся

кислородом из реакционного сосуда, затем выставить положение жидкости в бюретке на ноль и закрыть его, соединив таким образом реакционный сосуд с газовой бюреткой. После этого через 1 минуту произвести первое измерение и записать уровень жидкости по бюретке и время. Каждое следующее измерение сопровождается такой же записью, причем уровни жидкости в бюретке и уравнильном сосуде непрерывно поддерживаются одинаковыми. Измерения необходимо проводить через 1 минуту до тех пор, пока выделяется больше, чем 1 мл газа, затем увеличивать промежутки времени до 2, 3 и 5 минут. После того как реакция практически прекратится, реакционный сосуд поместить в кипящую водяную баню и выдержать в ней до полного разложения пероксида водорода (около 15-20 минут). При кипячении на водяной бане уравнильный сосуд должен находиться в наиболее низком положении. Затем реакционный сосуд снова поместить в термостат на 15-20 мин и измерить уровень жидкости в бюретке. Результаты записать в таблицу по образцу:

Температура опыта, °С.....; катализатор.....; количество пероксида водорода.....

№	Время измер. по часам	Время от начала реакции	Уровень жидкости в бюретке	Объём выделившегося газа, см <sup>3</sup>	Скор-ть реакции	$\ln(V_{\infty} - V_t)$	$\ln \bar{r}_t$	k	k <sub>ср</sub>
1									
2									
3									
.									
.									

По опытным данным построить графики зависимости:

1) разности объемов кислорода от времени  $(V_{\infty} - V_t) = f(t)$  (на оси абсцисс откладывать время в минутах);

2) логарифма скорости реакции, через различные промежутки времени от логарифма разности объемов выделенного кислорода  $\ln r_t = f[\ln(V_\infty - V_t)]$ ; скорость определять по тангенсу угла наклона касательной к кривой  $(V_\infty - V_t) = f(t)$  к оси времени;

3) логарифма разности объемов кислорода от времени  $\ln(V_\infty - V_t) = f(t)$ .

Последние два графика использовать для определения порядка реакции. Далее найти константу скорости реакции при помощи графика  $\ln(V_\infty - V_t) = f(t)$  и рассчитать аналитически времени полупревращения, а также используя кинетическое уравнение реакции первого порядка в интегральной форме, в котором концентрации  $H_2O_2$  в начальный момент и в момент измерения  $t$  заменить разностями объемов кислорода:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} \quad (1)$$

где  $V_\infty$  - объем кислорода, выделившийся после разложения всего пероксида водорода (определяется как разность уровней в бюретке в момент, принятый за начало реакции, и после кипячения  $H_2O_2$  до полного разложения);  $V_0$  - уровень жидкости в начальный момент; определяется экстраполяцией прямой в координатах  $\ln(V_\infty - V_t) = f(t)$  до  $t=0$ .

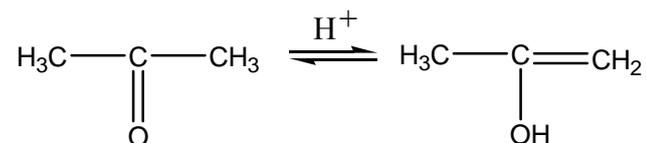
## **Работа №11. Изучение скорости реакции иодирования ацетона**

Реакция иодирования ацетона протекает по уравнению

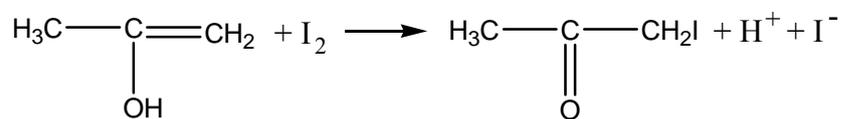


В отсутствие катализатора - ионов водорода (в нейтральном разбавленном водном растворе) процесс протекает очень медленно, но при добавлении кислоты идет автокаталитически. Механизм реакции можно схематично описать последовательностью двух стадий:

обратимая реакция енолизации ацетона



взаимодействие йода с енольной формой



Первая реакция протекает медленно, а вторая – быстро и практически до конца. Поэтому общая скорость процесса определяется скоростью енолизации ацетона, которая пропорциональна концентрации ионов водорода и не зависит от концентрации йода. Таким образом, иодирование ацетона протекает в соответствии с кинетическим уравнением автокаталитической реакции 2-го порядка, которое записывается в следующем виде:

$$k = \frac{1}{t(c_{0,\text{ац}} + c_{0,\text{H}^+})} \ln \frac{c_{0,\text{ац}}(c_{0,\text{H}^+} + c_x)}{c_{0,\text{H}^+}(c_{0,\text{ац}} - c_x)} \quad (2)$$

где  $c_{0,\text{ац}}$  - начальная концентрация ацетона;  $c_{0,\text{H}^+}$  - начальная концентрация ионов водорода;  $c_x$  - концентрация ацетона, подвергшегося превращению за время  $t$ ;  $t$  - время от начала реакции до данного измерения. Ход реакции контролируется по анализу проб, периодически отбираемых из реакционной смеси.

**Последовательность выполнения работы.** В 250-миллилитровую мерную колбу налить 25 мл 0,1 н. раствора  $\text{I}_2$  в 4%-ном растворе  $\text{KI}$ , добавить заданное количество мл 1 н.  $\text{HCl}$  и долить водой до объема ниже метки примерно на 30-35 мл. В другую колбу налить 25 мл раствора ацетона с концентрацией 1 моль/л. Обе колбы, а также третью – с дистиллированной водой – погрузить в термостат, настроенный на определённую температуру. Спустя 15-20 минут раствор ацетона влить в реакционную колбу, быстро довести до метки дистиллированной водой, выдержанной в термостате, тщательно взболтать и поместить обратно в термостат. Момент вливания

ацетона отметить по часам. Первую пробу (25 мл) отобрать приблизительно через 10 минут от начала реакции.

Отобранную пробу влить в колбу для титрования, содержащую 25-30 мл 0,1 н.  $\text{NaHCO}_3$  (количество определяется объёмом кислоты –  $V_k + 3 \div 4$  мл). Содержание йода определять титрованием 0,01 н. раствором гипосульфита натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в присутствии крахмала (добавляется только в конце титрования, когда окраска раствора становится бледно-жёлтой). Всего отобрать 6-7 проб через каждые 10 минут. Расход гипосульфита на каждую последующую пробу должен изменяться на 1-3 мл. Во время отбора проб колбу из термостата не вынимать. После каждого отбора пробы колбу с реакционной смесью закрывать пробкой во избежание улетучивания ацетона.

Результаты измерений записать в таблицу по образцу:

Температура опыта.....; количество 1н.  $\text{HCl}$ .....

Номер измерения	Время измерения (астроном.)	Время от начала реакции, мин	Кол-во 0.01 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл	$c_{0,\text{ac}}$ , моль/л	$c_{0,\text{H}^+}$ , моль/л	$c_x$ , моль/л	k
1							
2							
3							
.							
.							
.							

Концентрацию прореагировавшего ацетона  $c_x$  можно определить по уравнению:

$$c_x = \frac{V_0 - V_t}{25} \cdot \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2} \quad (3)$$

где  $V_t$  - количество 0,01 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованное на титрование данной пробы, мл;  $V_0$  - количество 0,01 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , которое должно было быть

израсходовано на титрование в момент начала реакции, мл;  $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  - нормальность раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Значение  $V_0$  практически определить не удастся, так как от момента вливания ацетона до момента взятия первой пробы протекает значительное время. Так как порядок реакции по йоду равен нулю, для нахождения  $V_0$  необходимо построить график в координатах  $V-t$  и экстраполяцией полученной прямой до  $t=0$  определить  $V_0$ . Используя уравнение (2) и значения  $c_{0,\text{ац}}$ ,  $c_{0,\text{H}^+}$ ,  $c_x$  (при расчётах учесть разбавление кислоты и ацетона) и  $t$  вычислить константу скорости  $k$ . После этого определить величину  $k_{\text{ср}}$  графически по тангенсу угла

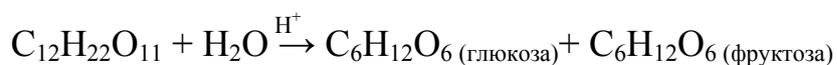
наклона прямой в координатах  $\ln \frac{c_{0,\text{ац}}(c_{0,\text{H}^+} + c_x)}{c_{0,\text{H}^+}(c_{0,\text{ац}} - c_x)} - t$ , константа скорости при

этом будет равна  $k = \frac{\text{tg} \alpha}{c_{0,\text{ац}} + c_{0,\text{H}^+}}$ .

Вычислить температурный коэффициент и энергию активации реакции (значение  $k$  при другой температуре взять из справочника).

## Работа № 12. Изучение скорости гидролиза тростникового сахара

Гидролитическое расщепление сахарозы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  на глюкозу и фруктозу протекает по уравнению:



Эта реакция бимолекулярна, однако в большом избытке воды (слишком велика разница в молекулярных массах компонентов) изменением последней можно пренебречь и скорость реакции описывается кинетическим уравнением

первого порядка:  $-\frac{dc}{dt} = kc_{\text{сахар}}$ .

Скорость инверсии сахара в нейтральной среде очень мала. Присутствие ионов водорода как катализатора ускоряет реакцию и делает ее доступной для наблюдения.

Тростниковый сахар и продукты его разложения принадлежат к числу оптически активных веществ, т. е. веществ, способных изменять положение плоскости поляризации проходящего через них поляризованного светового потока (светового потока, в котором колебания происходят в определенной плоскости). Оптическая активность таких веществ связана с наличием в их молекулах асимметричных атомов углерода. Угол поворота плоскости колебаний поляризованного луча называется углом вращения плоскости поляризации и обозначается  $\alpha$ . Его величина прямо пропорциональна толщине слоя  $d$  и концентрации активного вещества  $c$ :

$$\alpha = a \cdot d \cdot c \quad (4)$$

где  $\alpha$  - коэффициент пропорциональности (постоянная поляризации или удельное вращение), который зависит от природы вещества, длины волны, температуры и природы растворителя.

Удельное вращение равно углу вращения (в градусах) в слое раствора толщиной 1 дм, содержащего 1 г вещества в 1 мл при 20°C, при определенной длине волны (например, при длине волны желтой линии спектра паров натрия 589,6 нм). Зная угол вращения, удельное вращение (см. справочник) и толщину слоя раствора, легко вычислить его концентрацию.

Скорость инверсии тростникового сахара удобно изучать по изменению со временем угла вращения плоскости поляризации исследуемого раствора. Тростниковый сахар вращает плоскость поляризации вправо ( $\alpha=66.55^\circ$ ), а смесь продуктов инверсии – влево, так как глюкоза вращает вправо ( $\alpha=52.5^\circ$ ), а фруктоза – влево ( $\alpha=-91.9^\circ$ ). Поэтому по мере протекания реакции угол вращения плоскости поляризации уменьшается, падает до нуля и затем становится отрицательным (инверсия вращения). Окончанию реакции соответствует предельное, неизменяющееся отрицательное значение угла вращения  $\alpha_\infty$ .

Для измерения угла вращения плоскости поляризации используются специальные оптические приборы – поляриметры. Чаще всего применяются так называемые полутеневые поляриметры (рис. 2).

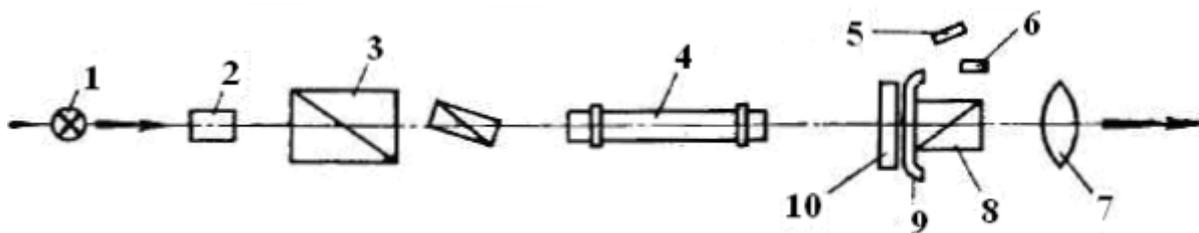


Рис. 2. Схема поляриметра:

1 - источник света; 2 - светофильтр; 3 - поляризатор; 4 - поляриметрическая трубка; 5 - зеркало; 6 - лупа; 7 - окуляр; 8 - анализатор; 9 - указатель; 10 – лимб

Поляризатор 3 состоит из двух призм Николя, причем меньшая по размерам призма прикрывает половину поля зрения. Плоскости поляризации этих призм находятся под некоторым углом друг к другу, поэтому поле зрения, рассматриваемое в окуляр 7, разделено на две части, отличающиеся по цвету и яркости освещения. Поляризатор неподвижен. Анализатор 8 (также призмы Николя) может вращаться вокруг оптической оси прибора. Вращением анализатора вокруг оси прибора можно достичь положения, при котором призмы Николя оказываются скрещенными и проходящий световой поток гасится. Если между поляризатором и анализатором расположен оптически активный раствор, то скрещенная призма уже не будет гасить проходящий световой поток, и для достижения темноты необходим дополнительный поворот анализатора на некоторый угол. В полутеневом поляриметре положение плоскости поляризации светового потока определяется не по затемнению в окуляре прибора всего поля зрения, а по наступлению равной слабой освещенности (установка на полутень). В других положениях анализатора поле зрения в окуляре резко разделено на две части по

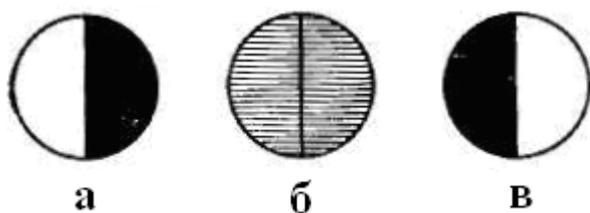


Рис. 3. Поле зрения в окуляре полутеневого поляриметра

освещенности или все освещено ярко. Такое устройство обеспечивает более высокую точность измерений, так как чувствительность глаза к различию в освещенности значительно выше, чем к установлению полного затемнения. Если

полутеневое положение найдено правильно (рис. 3, б), то малейший поворот анализатора вправо (рис. 3, а) или влево (рис. 3, в) нарушает равномерность освещения вплоть до резкого контраста в освещенности обеих половин поля зрения. При отсутствии поляриметрической трубки в желобке поляриметра полутеневое положение должно соответствовать нулю по шкале (нулевое положение поляриметра).

Для получения параллельных пучков светового потока в приборе имеется система линз. Источником светового потока служит электрическая лампа. В белом световом потоке определению равной освещенности полей мешает разноцветность (вращательная дисперсия). Поэтому пользуются примерно монохроматическим световым потоком, употребляя светофильтр. Угол поворота анализатора отсчитывается по шкале (лимбу), движущейся при его вращении и неподвижному нониусу с точностью до десятых долей градуса. Отсчеты производятся следующим образом. Число целых градусов определяют по последнему делению шкалы, которое оказывается слева от нуля (центральной метки) нониуса; десятые доли градуса определяют на правой части шкалы нониуса по делению, совпадающему в данном положении с каким-либо делением основной шкалы лимба. Так отсчитывают положительные углы вращения. Например, на рис. 4 угол вращения соответствует  $20,3^\circ$ . При вращении анализатора в противоположную сторону отсчитывают отрицательные углы вращения. Десятые доли градуса определяются по делениям в левой части шкалы нониуса. Для удобства наблюдений и измерений, связанных с освещенностью, поляриметр закрывают черным чехлом.

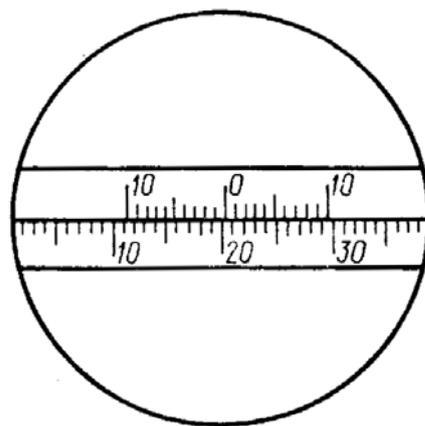


Рис. 4. Отсчет по шкале поляриметра

Так отсчитывают положительные углы вращения. Например, на рис. 4 угол вращения соответствует  $20,3^\circ$ . При вращении анализатора в противоположную сторону отсчитывают отрицательные углы вращения. Десятые доли градуса определяются по делениям в левой части шкалы нониуса. Для удобства наблюдений и измерений, связанных с освещенностью, поляриметр закрывают черным чехлом.

**Последовательность выполнения работы.** В колбу пипеткой или мерным цилиндром отобрать 10 мл 20 масс.% раствора сахарозы и туда же

вливать 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  заданной концентрации. Раствор кислоты готовить разбавлением из 10 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Момент сливания кислоты с раствором сахара отметить по часам как время начала реакции. Смесь тотчас же тщательно перемешать и быстро влить в хорошо вымытую поляриметрическую трубку, предварительно сполоснув ее дистиллированной водой и два раза небольшим количеством исследуемого раствора. При наполнении трубки нужно следить за тем, чтобы в нее не попал воздух, так как пузырьки воздуха вызывают в поле зрения появление темных пятен. Чтобы быстро заполнить трубку без пузырьков воздуха, предварительно нужно научиться заполнять ее водой. Трубку наполнить до краев, чтобы жидкость образовала выпуклый мениск, затем осторожно сбоку надвинуть покровное стеклышко и навинтить кольцо, прижимающее стекло к торцу трубки. При этом проверить также, не подтекает ли трубка (не образуется ли пузырьков воздуха через некоторое время после заполнения). Наполненную трубку обтереть снаружи фильтровальной бумагой, обратив особое внимание на чистоту, сухость и прозрачность стекол, закрывающих торцы трубки, и поместить в желобок поляриметра в крайнее положение, ближайшее к окуляру.

Отсчеты следует проводить только после получения четкого изображения шкалы и поля зрения при вращении соответствующей муфты на зрительной трубке поляриметра. Все измерения проводить при комнатной температуре с обязательной записью ее до и после опыта. Угол вращения определяется по полутеневому положению поляриметра через различные промежутки времени от начала реакции. Изменения проводят каждую минуту, пока угол вращения изменяется более чем на  $1^\circ$ , затем переходят к 2-, 3- и 5-минутным интервалам до получения первого отрицательного значения. При этом записывать показание шкалы прибора и соответствующее ему время по часам. Все определения следует проводить по возможности быстро.

После этого залить в поляриметрическую трубку готовый раствор, в котором реакция прошла до конца и определить  $\alpha_\infty$

Результаты наблюдений свести в таблицу по образцу:

Температура опыта.....; концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....

Номер измерения	Время измерения	Время от начала реакции	$\alpha_t$	$\alpha_0 - \alpha_\infty$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	Константа скорости инверсии k (с указанием размерности)	$k_{ср}$
1							
2							
3							
.							
.							

По результатам опыта вычислить константу скорости реакции при данной температуре для каждого момента времени, кроме  $t=0$  и  $t=\infty$ , по уравнению реакции первого порядка, в которое вместо концентраций можно подставить пропорциональные им разности соответствующих углов вращения:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\text{const} \cdot (\alpha_0 - \alpha_\infty)}{\text{const} \cdot (\alpha_0 - \alpha_\infty) - \text{const} \cdot (\alpha_0 - \alpha_t)} = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (5)$$

где  $\alpha_0$  - угол вращения в момент начала реакции;  $\alpha_t$  - угол вращения в данный момент от начала реакции;  $\alpha_\infty$  - угол вращения, соответствующий концу реакции,  $t$  - время, протекшее от начала реакции до момента данного измерения.

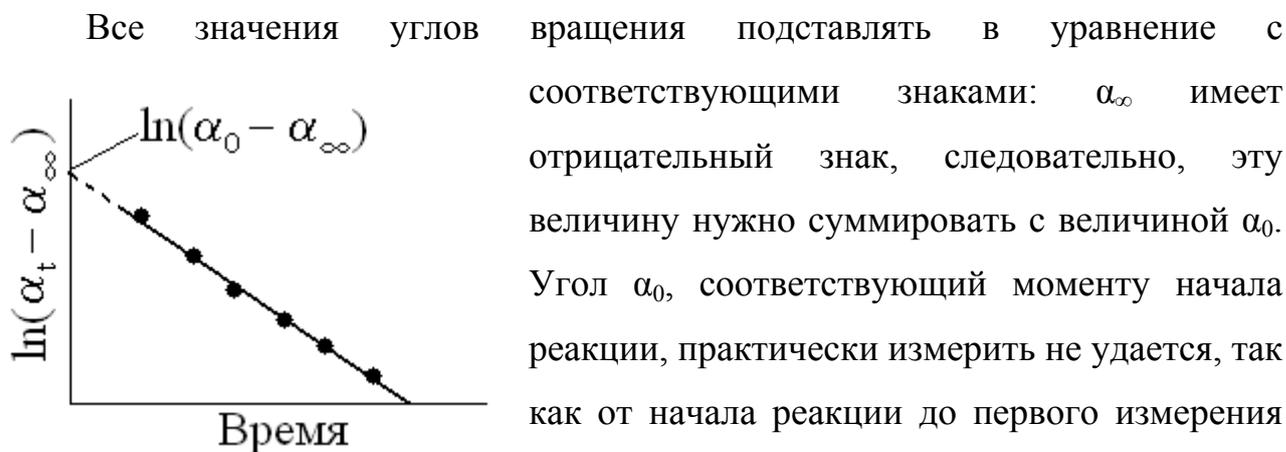


Рис. 5. Определение  $\alpha_0$

определять экстраполяцией по графику в

координатах  $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$  (рис. 5) до  $t=0$  определить  $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ , а затем найти  $\alpha_0$ .

Кроме этого, рассчитать константу скорости  $k_{cp}$  по времени полупревращения для реакции первого порядка и найти её графически как тангенс угла наклона к прямой в координатах  $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ . Сравнить значения констант, найденных различными способами.

### **Работа №14. Изучение скорости гидролиза уксусного ангидрида методом электрической проводимости**

Гидролиз уксусного ангидрида протекает по уравнению



Реакция имеет второй порядок в ацетоне или в уксусной кислоте, однако в разбавленном водном растворе гидролиз идет как реакция первого порядка и практически до конца. Молярная концентрация воды здесь значительно больше молярной концентрации уксусного ангидрида, поэтому убыль воды за счет реакции мала и содержание ее в растворе можно считать постоянным, а скорость реакции – пропорциональной только концентрации уксусного ангидрида. Наиболее удобным способом изучения кинетики этой реакции является измерение электрической проводимости или сопротивления раствора, не требующее отбора проб для анализа. Электрическая проводимость системы со временем значительно возрастает вследствие образования уксусной кислоты.

**Последовательность выполнения работы.** Установить термостат на указанную температуру. В 100-миллилитровую мерную колбу поместить 12 мл уксусного ангидрида и довести объем раствора дистиллированной (предварительно термостатированной) водой до метки. В момент начала растворения уксусного ангидрида включить секундомер и не выключать его до конца опыта (до установления постоянного значения сопротивления раствора). Отметить по секундомеру время начала и конца растворения (при приливании

воды четко видна граница раздела двух жидких слоев, после взбалтывания наблюдается помутнение; момент исчезновения мути принять за конец растворения). Среднее время принять за время начала реакции. Растворение проводить при энергичном перемешивании. Ячейку для измерения сопротивления, снабженную притертой крышкой, после двукратного ополаскивания исследуемым раствором заполнить этим же раствором. Электроды должны быть погружены в раствор на 0.5-1 см ниже уровня раствора.

В работе участвуют два исследователя. Один измеряет сопротивление, другой следит за секундомером и записывает показания. Измерения проводятся тем чаще, чем выше температура опыта. 3-5 измерений следует провести через 30 секунд и затем через 1 мин до установления постоянного значения сопротивления. Результаты измерений записать в таблицу по образцу

Температура опыта.....; концентрация раствора.....

№	Время от начала реакции, мин	$R_t$ , Ом	$1/R_t$	$\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_t}$	$\ln\left(\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_t}\right)$	k
1						
2						
3						
.						
.						

При обработке результатов измерений следует учитывать, что исследуемая реакция является реакцией первого порядка. Пренебрегая неполной и меняющейся с концентрацией диссоциацией уксусной кислоты, можно принять в первом приближении, что увеличение электрической проводимости во времени пропорционально концентрации образующейся уксусной кислоты. Это грубое допущение, однако при расчете константы

скорости происходит компенсация ошибок и конечный результат получается удовлетворительным. Количество образовавшейся уксусной кислоты пропорционально количеству взятого уксусного ангидрида, поэтому с упомянутым допущением общее увеличение электрической проводимости в течение реакции можно считать пропорциональным начальной концентрации уксусного ангидрида.

Если обозначить электрическую проводимость раствора в момент начала реакции  $\chi_0$ , в данный момент  $\chi_t$  и соответствующую последнему измерению  $\chi_\infty$  (когда она уже не меняется), тогда  $c_0 = \text{const}(\chi_\infty - \chi_0)$ :

$$(c_0 - c_x) = \text{const}(\chi_\infty - \chi_0) - \text{const}(\chi_t - \chi_0) = \text{const}(\chi_\infty - \chi_t).$$

С учётом этого, кинетическое уравнение для реакции первого порядка примет вид:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{\chi_\infty - \chi_0}{\chi_\infty - \chi_t} \right) \quad (6)$$

или, учитывая далее, что  $\chi = \frac{\varphi}{R}$ , где  $\varphi$  – константа прибора (см. с. 279

Практикума), получим

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_t}} \quad (7)$$

Сопротивление раствора в момент начала реакции  $R_0$  экспериментально

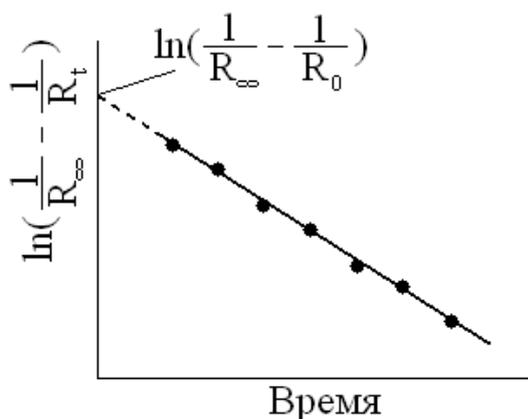


Рис. 7. Определение  $R_0$

не определяется, так как от начала реакции до первого измерения проходит некоторое время. Поэтому  $R_0$  определяют экстраполяцией, для чего строят график

$$\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_t} = f(t),$$

откладывая время в минутах по оси абсцисс. Поскольку исследуемая реакция является реакцией

первого порядка, экспериментальные данные в этих координатах должны укладываться на прямую. Экстраполируя полученную прямую до  $t = 0$ ,

находят  $\ln\left(\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_t}\right)$ , а затем вычисляют  $R_0$  (рис. 7). Вычислив константу

скорости реакции для каждого момента, определяют среднее ее значение и сравнивают с  $k_{ср}$ , рассчитанной по времени полупревращения (для реакции первого порядка) и полученной графически (тангенс угла наклона прямой к оси  $t$ ). По константам скорости при двух температурах (вторую константу взять из справочника) рассчитать по следующим уравнениям энергию активации и значение предэкспоненциального множителя:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad \text{и} \quad k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

